

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕНЗОРА ГЭП В  
УЗЛАХ РЕШЕТКИ  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  МЕТОДОМ ЭМИССИОННОЙ  
МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*П.П. Серегин, Ф.С. Насрединов, В.Ф. Мастеров,  
Г.Т. Дарибаева*

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  и  $^{133}\text{Ba}(^{133}\text{Cs})$  определены значения постоянной квадрупольного взаимодействия и параметра асимметрии тензора ГЭП в узлах меди и бария решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ .

Экспериментальное определение параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) в узлах кристаллической решетки высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) позволяет оценить справедливость моделей, используемых для теоретического расчета указанных параметров и, как следствие, идентифицировать зарядовое состояние атомных центров и их распределение по узлам решетки металлоксидной керамики. Наиболее полная информация

о параметрах ГЭП в узлах решетки может быть получена методами ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), возмущенной угловой корреляции (ВУК) и методом мессбауэровской спектроскопии. В применении к  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  эти методы относятся либо к центрам меди (ЯКР на изотопах  $^{63}, ^{65}\text{Cu}^{-1}$ ), либо к примесным центрам в положении атомов меди (эффект Мессбауэра на изотопах  $^{57}\text{Fe} (^{57}\text{Co})^{-2}, ^{119}\text{Sn}^{-3}$ ; ВУК на изотопах  $^{111}\text{Cd} (^{111}\text{In}, ^{111}\text{Ag})^{-4, -5}$ ), либо к центрам редкоземельных металлов в положении атомов иттрия (эффект Мессбауэра на изотопах  $^{151}\text{Eu}^{-6}, ^{155}\text{Gd}^{-7}, ^{161}\text{Dy}^{-8}, ^{166}\text{Er}^{-9}, ^{169}\text{Tm}^{-10}, ^{170}\text{Yb}^{-11}$ ). Однако, все перечисленные методы имеют существенные недостатки. Во-первых, использование примесных атомов  $^{-2, -5}$  поднимает как проблему их положения в решетке, так и проблему компенсации избыточного заряда аливалентной примеси (т. е. появление в локальном окружении примесного атома компенсирующего центра приведет к появлению ГЭП, отличного от ГЭП, созданного ионами невозмущенной решетки  $eq_{kp}$ ). Во-вторых, во всех перечисленных случаях  $^{-1, -11}$  экспериментальные значения  $e^2qQ$  не могут быть сопоставлены с результатами теоретических расчетов величины  $eq_{kp}$  из-за неопределенности вклада в ГЭП на исследуемом ядре  $eq$  от валентных электронов (здесь  $eQ$  – квадрупольный момент исследуемого ядра). Очевидно, для получения информации о величине  $eq_{kp}$  необходимо выполнение следующих условий: используемый зонд должен a priori находиться в положении рассматриваемого атома; зонд должен иметь замкнутую валентную оболочку, что позволяет определять величину  $eq_{kp}$  из экспериментального значения  $e^2qQ$ ; введение аливалентного зонда в узел кристаллической решетки не должно сопровождаться процессами образования компенсирующих центров.

Все эти условия выполняются для случая эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{67}\text{Cu} (^{67}\text{Zn})$  и  $^{133}\text{Ba} (^{133}\text{Cs})$ . В обоих случаях после распада материнских ядер в соответствующих узлах кристаллической решетки образуются мессбауэровские ядра в возбужденном состоянии. Причем, дочерние атомы цинка и цезия имеют замкнутые валентные оболочки  $\text{Zn}^{2+}, 3d^{10}$  и  $\text{Cs}^+, 4d^{10}$ . Процесс испускания мессбауэровских квантов происходит за время  $\sim 10^{-5} \dots 10^{-9}$  с после образования дочернего ядра, что исключает возможность образования компенсирующих центров в решетке. Использование в качестве зонда атомов  $^{67}\text{Cu} (^{67}\text{Zn})$  имеет очевидное и принципиальное значение поскольку сверхпроводимость металлоксидных керамик определяется в значительной степени состоянием центров меди. Зонд  $^{133}\text{Ba} (^{133}\text{Cs})$  позволяет посуществу впервые определить параметры тензора ГЭП в узлах атомов бария.

В качестве объектов исследования были выбраны керамики состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . Образцы готовились по обычной технологии  $^{12}$  с использованием радиоактивных изотопов  $^{67}\text{Cu}$  или  $^{133}\text{Ba}$ . Контрольные образцы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  имели ромбическую структуру с  $T_c \sim 85$  К, а контрольные образцы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  имели тетрагональную структуру и они оставались в полупроводниковом состоянии при  $T \geq 4,2$  К. Мессбауэровские спектры снимались при 4,2 К с поглотителями  $^{67}\text{ZnS}$  для образцов, содержащих  $^{67}\text{Cu}$  и  $^{133}\text{CsCl}$  для образцов, содержащих  $^{133}\text{Ba}$ .

Атомы меди в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  занимают два структурно-неэквивалентных положения Cu-1 и Cu-2 с отношением заселенностей  $1 : 2^{12}$ . Поэтому в эмиссионном мессбауэровском спектре  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  мы ожидали появление двух квадрупольных триплетов с различными значениями  $e^2qQ$ . Как видно из рис. 1а, именно это и наблюдается для спектра образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  – спектр представляет собой наложение двух квадрупольных триплетов с отношением интенсивностей  $\sim 1 : 2$ . Менее интенсивный спектр следует отнести к центрам  $^{67}\text{Zn}^{2+} - 1$  в узлах Cu-1, а более интенсивный спектр – к центрам  $^{67}\text{Zn}^{2+} - 2$  в узлах Cu-2. Для образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  в спектре остается один триплет (рис. 1б), который следует отнести к центрам  $^{67}\text{Zn}^{2+} - 1$  в узлах Cu-1 (для подрешетки Cu-2 в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  при  $T \leq 450$  К наблюдается антиферромагнитное упорядочение  $^{13}$  и мессбауэровский

спектр от центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  – 2 размывается по большой области скоростей). Параметры тензора ГЭП для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  сведены в таблице.

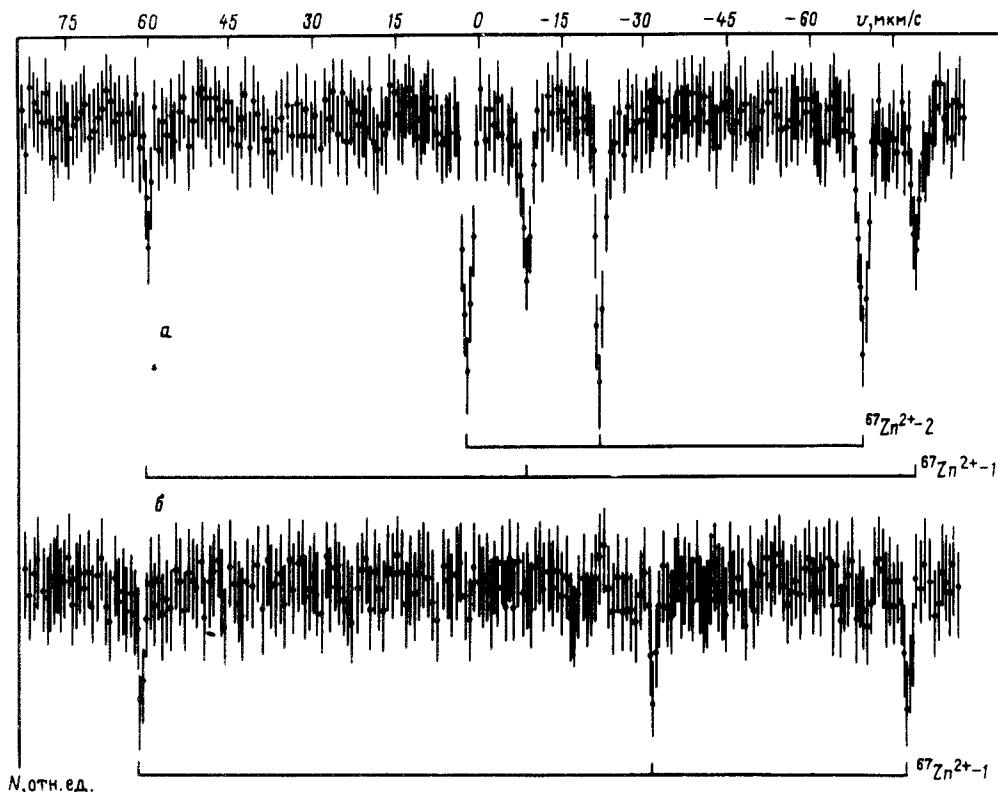


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Cu}$  при 4,2 К  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (*а*) и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (*б*). Показано положение квадрупольных триплетов, отвечающих центрам  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  – 1 и  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  – 2

#### Параметры тензора ГЭП центров $^{67}\text{Zn}$ и $^{133}\text{Cs}^+$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Соединение	Центр	$e^2qQ$ , МГц	$\eta$	$q_{\text{кр}}$ , эксп.	$e/\text{\AA}^3$ расчет	Центр	$e^2qQ$ , МГц	$q_{\text{кр}}$ , эксп.	$e/\text{\AA}^3$ расчет
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	$^{67}\text{Zn}^{2+}$ – 1	$20.1 \pm 0.5$	$0.95 \pm 0.05$	0,283	1,165	$^{133}\text{Cs}^+$	$45 \pm 5$	0,048	– 0,110
	$^{67}\text{Zn}^{2+}$ – 2	$11,8 \pm 0,5$	$\leq 0,2$	0,151	0,701				
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	$^{67}\text{Zn}^{2+}$ – 1	$-23,5 \pm 0,5$	$\leq 0,2$	0,299	– 1,286	$^{133}\text{Cs}^+$	$65 \pm 5$	0,069	0,150

Обозначения:  $e^2qQ$  – постоянная квадрупольного взаимодействия;  $eq_{\text{кр}}$  – главная компонента тензора ГЭП на исследуемых ядрах, создаваемого ионами кристаллической решетки;  $\eta$  – параметр асимметрии. Данные по расчету  $eq_{\text{кр}}$  взяты из <sup>16</sup>

Атомы бария в решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  занимают единственное положение <sup>12</sup> и поэтому эмиссионные мессбауэровские спектры керамик  $\text{Y}^{133}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (рис. 2) следует отнести к центрам  $^{133}\text{Cs}^+$  в узлах бария, причем уширение экспериментальных спектров связа-

но с неразрешенным квадрупольным расщеплением. Значения  $e^2qQ$  для этих центров приведены в таблице. При расчете  $e^2qQ$  учитывалось, что мессбауэровский спектр образца  $^{133}\text{BaO}$  представлял собой одиночную линию с шириной на полувысоте  $0,90 \pm 0,02$  мм/с – это значение принималось за аппаратурную ширину спектральной линии.

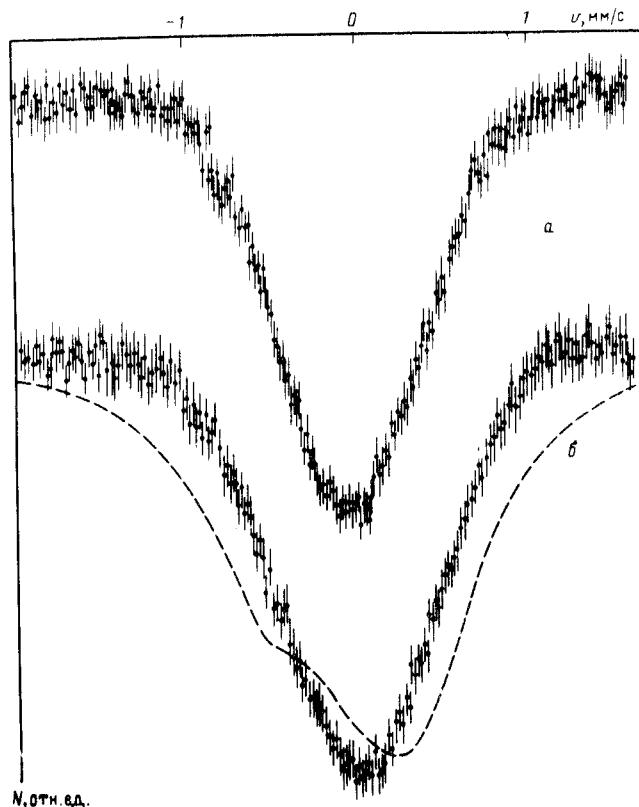


Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{133}\text{Cs}$  при 4,2 К  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (а) и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (б). Для спектра (б) показан пунктиром результат теоретического расчета в предположении  $q_{\text{kp}} = 0.150 \text{ e}/\text{\AA}^3$

В общем случае ГЭП на ядрах атомов в кристаллической решётке создается окружающими ионами  $q_{\text{kp}}$  и собственными несферическими валентными электронами атома  $q_{\text{вал}}: q = (1 - \gamma)q_{\text{kp}} + (1 - R)q_{\text{вал}}$ , где  $\gamma, R$  – коэффициенты Штернхеймера. Для ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  валентная составляющая ГЭП отсутствует и поэтому из мессбауэровских данных можно определить  $q_{\text{kp}}$  в узлах меди и бария пользуясь известными значениями коэффициентов Штернхеймера ( $\gamma(\text{Zn}^{2+}) = -12,2$ <sup>14</sup>,  $\gamma(\text{Cs}^+) = -121,3$ <sup>15</sup>) и квадрупольных моментов ядер  $^{67}\text{Zn}$  ( $Q = 0,17$  б для основного состояния и  $Q = 0$  для возбужденного состояния<sup>14</sup>) и  $^{133}\text{Cs}$  ( $Q = -0,003$  б для основного состояния и  $Q = -0,22$  б для возбужденного состояния<sup>15</sup>). Определенные таким образом значения  $q_{\text{kp}}$  приведены в таблице и они могут быть сопоставлены с результатами теоретических расчетов  $q_{\text{kp}}$  для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ <sup>16</sup>. Из таблицы видно, что имеется качественное согласие экспериментальных и расчетных величин  $q_{\text{kp}}$  (например, для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  теоретическое отношение  $q_{\text{kp},1}/q_{\text{kp},2} \sim 1,6-2,0$  согласуется с экспериментальным значением  $\sim 1,8$  (здесь  $eq_{\text{kp},1}, eq_{\text{kp},2}$  – главные компоненты тензора ГЭП в узлах Cu-1 и Cu-2, соответственно); переход от  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  к  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  сопровождается не только изменением абсолютного значения  $eq_{\text{kp}}$  для узлов меди и бария, но и знака  $eq_{\text{kp}}$  для узлов меди), однако отсутствует количественное согласие. В качестве иллюстрации на рис. 2б пунктиром показан расчетный мессбауэровский спектр для образца  $\text{Y}^{133}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , причем для расчета использовалось значение  $eq_{\text{kp}}$ , приведенное в работе<sup>16</sup>. Едино, что в отличие от экспериментального спектра, для расчетного спектра наблюдается отчетливая структура. Мы полагаем, что расхождение экспериментальных и расчетных значений  $eq_{\text{kp}}$  объясняется несовершенством исходных предпосылок по расчету ГЭП.

## Литература

1. Brinkman D. Physica C. 1988, **153 – 155**, 737.
2. Bottyan L. et al. Phys. Rev. B, 1988, **38**, 11373.
3. Zhang H. et al. Phys. Lett. A, 1989, **138**, 517.
4. Singh W.Q. et al. Phys. Rev. B, 1989, **39**, 2308.
5. Shen W.Q. et al. Sol. St. Comm., 1989, **69**, 517.
6. Stadnik Z.M. et al. Phys. Rev. B, 1989, **39**, 9108.
7. Alp E.E. et al. Phys. Rev. B, 1987, **36**, 8910.
8. Hodges J.A. et al. Physica C, 1988, **156**, 143.
9. Hodges J.A. et al. Physica C, 1989, **160**, 49.
10. Gubbens P.C.M. J. Magn. Magn. Mater., 1988, **76 – 77**, 615.
11. Hodges J.A. et al. Sol. St. Comm., 1987, **64**, 1209.
12. Tarascon J.M. et al. Physica C, 1988, **153 – 155**, 566.
13. Butlet P. et al. Physica C, 1988, **153 – 155**, 1115.
14. Forster A. et al. Z. Phys. B, 1980, **37**, 209.
15. Dezsi I. et al. Phys. Rev. B, 1989, **39**, 6321.
16. Lyubutin I.S. et al. Phys. Lett. A, 1989, **137**, 144.

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
7 мая 1990 г.