*Г. А. Бордовский, А. В. Марченко*

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВЫХ СОСТОЯНИЙ АТОМОВ В РЕШЕТКАХ $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ И $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ (n = 1, 2, 3) МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Параметры тензора градиента электрического поля для узлов меди в решетках $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ и $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ (n = 1, 2, 3) определены методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{67}Cu(^{67}Zn)$, а также рассчитаны в приближении точечных зарядов. Полученные результаты анализируются с привлечением данных ядерного квадрупольного резонанса на изотопе $^{63}Cu$. Согласование экспериментальных и расчетных данных достигается, если предположить, что дырки, появляющиеся в результате понижения части атомов таллия и висмута, локализуются преимущественно на узлах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами меди.*

**Ключевые слова:** эффективные заряды, сверхпроводимость, мессбауэровская спектроскопия.

*G. Bordovsky, A. Marchenko*

# DETERMINATION OF CHARGING STATES OF ATOMS IN LATTICES $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ AND $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ (n = 1, 2, 3) BY THE METHOD OF MOSSBAUER SPECTROSCOPY

*The parameters of the electric field gradient tensors at the copper sites of $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ and $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ (n = 1, 2, 3) have been determined by emission Mossbauer spectroscopy using the $^{67}Cu(^{67}Zn)$ isotope and calculated in the point charge approximation. The results obtained have been analyzed using the available $^{63}Cu$ nuclear quadrupole resonance data. The experimental and calculated data can be brought in agreement assuming that the holes resulting from lowering the valence of part of the Tl and Bi atoms are to be placed mainly at oxygen sites of the CuO-O planes.*

**Keywords:** effective charge, superconductivity, Mossbauer spectroscopy.

Соединения $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ и $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ (n = 1, 2, 3) являются сверхпроводниками с высокими значениями температуры перехода в сверхпроводящее состояние $T_c$, и актуальной остается проблема определения зарядовых состояний атомов кислорода, которые ответственны за явление сверхпроводимости в этих соединениях. Перспективным методом определения зарядового состояния атомов в металлоксидах меди является эмиссионная мессбауэровская спектроскопия (ЭМС) на изотопе $^{67}Cu(^{67}Zn)$: на основе сравнения экспериментальных и расчетных параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) определяются эффективные заряды атомных центров [1, с. 25–37; 2, с. 30–33; 3, в печати; 4, с. 79–85]. Эффективные заряды дают представление о валентных состояниях ионов в узлах решетки и о существенных отклонениях от стандартных валентных состояний.

Однако для соединений $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ и $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ число доступных экспериментальных параметров значительно уступает числу определяемых зарядов. Поэтому для ограничения числа возможных комбинаций этих зарядов в настоящей работе предлагается использовать корреляции между постоянными квадрупольного взаимодействия центров $^{63}Cu^{2+}$ [данные ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на изотопе $^{63}Cu$) и $^{67}Zn^{2+}$ [данные ЭМС на изотопе $^{67}Cu(^{67}Zn)$ в металлоксидах меди].

Кроме того, для соединений $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ и $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ характерна высокая степень дефектности, что приводит к невоспроизводимости экспериментальных результатов, полученных для номинально тождественных. Указанная выше корреляция позволяет не только оценить справедливость предлагаемых моделей зарядового распределения, но сделать предположения о причинах расхождения экспериментальных данных.

Мессбауэровские источники готовились путем диффузионного легирования соединений $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ [Tl(2223)], $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ [Bi(2223)], $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ [Tl(2212)], $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ [Bi(2212)], $Tl_2Ba_2CuO_6$ [Tl(2201)] и $Bi_2Sr_2CuO_6$ [Bi(2201)] изотопом $^{67}Cu$ методом диффузии в готовую керамику при температурах 500–650 $^oC$ в течение двух часов на воздухе. Для контрольных образцов отжиг в аналогичных условиях не привел к изменению величин $T_c$. Все исходные образцы были однофазными. Мессбауэровские спектры

$^{67}Cu(^{67}Zn)$ измерялись при 4,2 К с поглотителем $^{67}ZnS$. Предполагалось, что в процессе диффузионного легирования материнский изотоп $^{67}Cu$ занимает медные узлы решеток и при этом дочерний изотоп $^{67}Zn$ также оказывается в указанных узлах решеток.

Мессбауэровские спектры $^{67}Cu(^{67}Zn)$ для соединений Tl(2201), Bi(2201), Tl(2212) и Bi(2212) представляют собой квадрупольные мультиплеты, отвечающие единственному состоянию зонда $^{67}Zn^{2+}$ (постоянные квадрупольного взаимодействия для ядер $^{67}Zn$ составляют соответственно 13,3; 14,5; 12,4 и 13,4 МГц), что соответствует рентгеноструктурным данным, согласно которым в этих решетках атомы меди занимают единственную позицию [9, p. 50]. В решетках Tl(2223) и Bi(2223) атомы меди занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции [9, p. 55] и ожидалось, что мессбауэровские спектры $^{67}Cu(^{67}Zn)$ этих керамик будут отвечать двум состояниям мессбауэровского зонда $^{67}Zn^{2+}$, находящегося в позициях Cu(1) и Cu(2). Именно это и наблюдалось в экспериментальных спектрах: постоянные квадрупольного взаимодействия ядер $^{67}Zn$ в узлах Cu(1) и Cu(2) составляют 19,5 и 14,3 МГц для Tl(2223) и 19,0 и 13,8 МГц для Bi(2223), а отношение интенсивностей спектров зонда $^{67}Zn^{2+}$, находящегося в позициях Cu(1) и Cu(2), близко к 1 : 2. Все это иллюстрируют рис. 1 и 2, где приведены эмиссионные мессбауэровские спектры $^{67}Cu(^{67}Zn)$ соединений $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ и $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$. Параметр асимметрии тензора ГЭП для всех узлов меди близок к нулю.

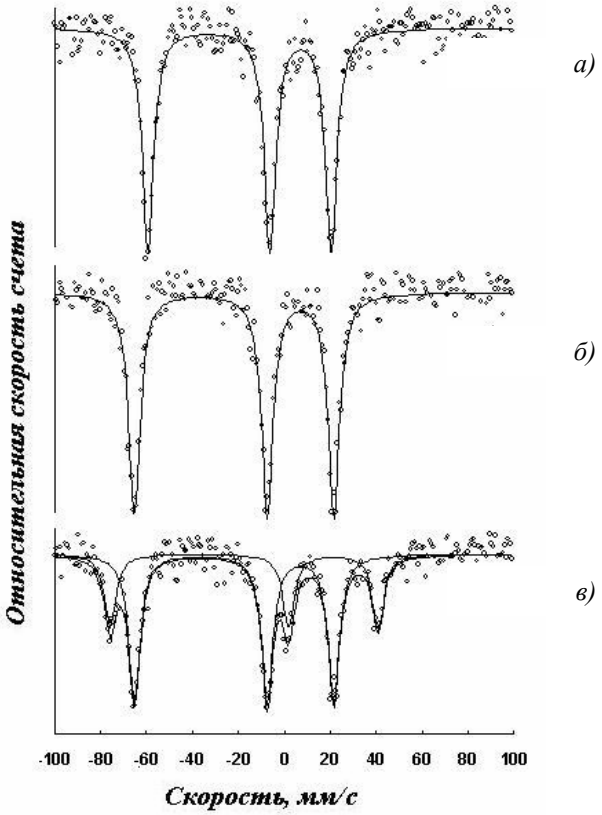


*Рис. 1.* Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{67}Cu(^{67}Zn)$ соединений: *а* — $Tl_2Ba_2CuO_6$, *б* — $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ и *в* — $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$. Для спектра $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ показано разложение на два квадрупольных триплета, отвечающих центрам $^{67}Zn^{2+}$ в узлах Cu(1) (триплет меньшей интенсивности) и Cu(2) (триплет большей интенсивности)

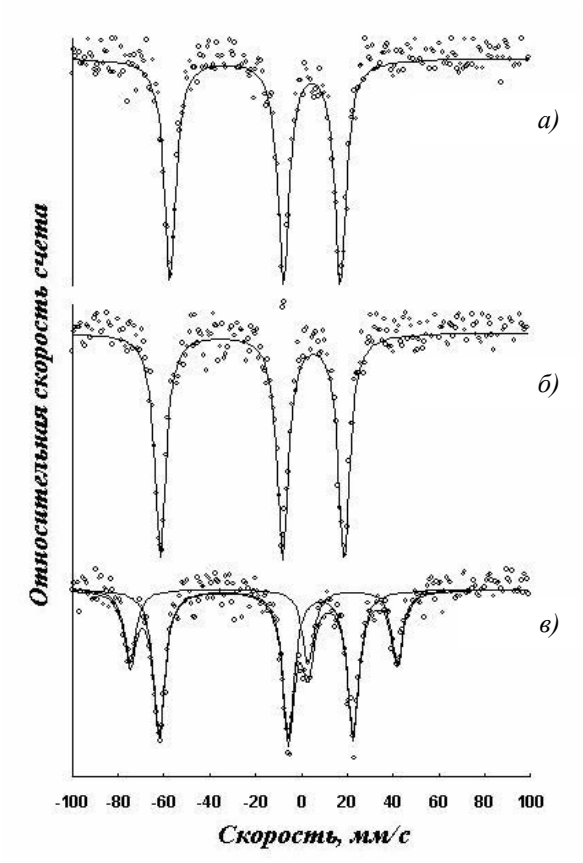


*Рис. 2.* Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{67}Cu(^{67}Zn)$ соединений: *а* — $Bi_2Sr_2CuO_6$; *б* — $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ и *в* — $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$. Для спектра $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ показано разложение на два квадрупольных триплета, отвечающих центрам $^{67}Zn^{2+}$ в узлах Cu(1) (триплет меньшей интенсивности) и Cu(2) (триплет большей интенсивности)

Мессбауэровская спектроскопия на изотопе $^{67}Zn$ позволяет определить величину постоянной квадрупольного взаимодействия для зонда $^{67}Zn$ C(Zn), ее знак и параметр асимметрии тензора ГЭП, причем для зонда $^{67}Zn^{2+}$ [7, с. 20]:

$$C(Zn) \approx eQ(1 - \gamma)V_{zz}, \qquad (1)$$

где $V_{zz}$ — главные компоненты тензора ГЭР, создаваемого на ядрах $^{67}Zn$ ионами кристаллической решетки (кристаллический ГЭП); Q — квадрупольный момент ядра $^{67}Zn$, $\gamma$ — коэффициент Штернхеймера атома-зонда.

Тензор кристаллического ГЭП можно рассчитать в рамках модели точечных зарядов, так что, сравнивая экспериментальные C(Zn) и расчетные величины $eQ(1 - \gamma)V_{zz}$, оказывается возможным определить эффективные заряды атомных центров в узлах кристаллической решетки.

Мы провели расчет тензоров кристаллического ГЭП в узлах меди решеток $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ и $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ в рамках модели точечных зарядов, при этом решетки представлялись в виде суперпозиции нескольких подрешеток:

$Tl_2Ba_2CuO(1)_2O(2)_2O(3)_2$, $Tl_2Ba_2CaCu_2O(1)_4O(2)_2O(3)_2$,
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu(1)Cu(2)_2O(1)_2O(2)_4O(3)_2O(4)_2$, $Bi_2Sr_2CuO(1)_2O(2)_2O(3)_2$,
$Bi_2Sr_2CaCu_2O(1)_2O(2)_2O(3)_2O(4)_2$,
$(Bi_{1,6}Pb_{0,4})Sr_2Ca_2Cu(1)Cu(2)_2O(1)_2O(2)_2O(3)_2O(4)_2O(5)_2$.

В решетках Tl(2201), Bi(2201) и Tl(2212) узлы O(1) находятся в плоскости Cu – O(1), в решетке Bi(2212) узлы O(3) находятся в плоскости Sr – O(3), в решетке Tl(2223) узлы O(2) находятся в плоскости Cu(2) – O(2), а в решетке Bi(2223) узлы O(2) и O(3) находятся в плоскости Cu(2) – O(2,3).

Компоненты тензора кристаллического ГЭП во всех узлах рассчитывались в рамках модели точечных зарядов по формулам:

$$V_{pp} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{1}{r_{ki}^3}[\frac{3p_{ki}^2}{r_{ki}^2} - 1] = \sum_k e_k^* G_{ppk};$$
$$V_{pq} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{3p_{ki}q_{ki}}{r_{ki}^5} = \sum_k e_k^* G_{pqk}, \quad (2)$$

где k — индекс суммирования по подрешеткам; i — индекс суммирования по узлам подрешетки; q, p — декартовы координаты; $e^*_k$ — заряды атомов k-подрешетки; $r_{ki}$ — расстояние от ki-иона до рассматриваемого узла.

Решеточные суммы $G_{ppk}$ и $G_{pqk}$ подсчитывались на ЭВМ, суммирование проводилось внутри сферы радиусом 40 Å (больший радиус суммирования не давал изменения в результатах).

В расчетах использовались структурные данные из работы [9, p. 20–70]. Для всех решеток, кроме Bi(2223), тензоры решеточных сумм в узлах меди от всех подрешеток оказались диагональными в кристаллографических осях и аксиально-симметричными. Для решетки Bi(2223) тензоры решеточных сумм в узлах Cu(1) и Cu(2) от подрешеток (Bi, Pb), O(2), O(3) и O(5) оказались недиагональными, и была проведена диагонализация тензоров ГЭП. Компоненты тензоров ГЭП вычислялись как суммы произведений фиксированных решеточных сумм на заряды подрешеток.

Если использовать для центров $^{67}Zn^{2+}$ значения $\gamma$ = -12,2 и Q = 0,17 барн [7, с. 165], то для модели A, соответствующей стандартным валентным состояниям атомов ($Tl^{3+}$, $Bi^{3+}$, $Ba^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Cu^{2+}$ и $O^{2-}$), для узлов Cu(1) и Cu(2) получаются значения $eQ(1 - \gamma)V_{zz2}$, в 4–5 раз превышающие экспериментальные величины C(Zn) в узлах Cu(1) и Cu(2). Чтобы исключить ошибку, связанную с неправильным выбором значения $\gamma$, можно сравнивать отношения S = C(Zn1)/C(Zn2) и $s = V_{zz1}/V_{zz2}$. Но и в этом случае имеется существенное расхождение между измеренными S [они равны 1,36 ± 0,02 и 1,38 для решеток Tl(2223) и Bi(2223)] и рассчитанными s величинами (они равны 1,15 и 1,14 для тех же решеток).

Природа этих расхождений может быть установлена на основе совместного анализа данных ЭМС на изотопе $^{67}Cu(^{67}Zn)$, полученных нами, и литературных данных по ЯМР и ЯКР на изотопе $^{63}Cu$ для узлов меди в решетках $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ и $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ [5, с. 750; 8, p. 148; 10, p. 1188; 12, p. 836; 14, p. 374; 16, p. 247].

На рис. 2, *а*, 3, *а* и 4, *а* приведена диаграмма C(Cu) – C(Zn) для металлоксидов двухвалентной меди [здесь C(Cu) — постоянная квадрупольного взаимодействия, полученная методом ЯКР $^{63}Cu$ для узлов меди в соединениях $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$, $RBa_2Cu_3O_7$ (R — редкоземельный металл или иттрий), $YBa_2Cu_4O_8$ и $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$] [13, p. 245; 15, p. 196] и C(Zn) — постоянная квадрупольного взаимодействия, полученная методом ЭМС $^{67}Cu(^{67}Zn)$ для тех же узлов меди [1, с. 25–37; 2, с. 30–33; 4, с. 79–85]). Для двухвалентных соединений меди экспериментальные данные укладываются на прямую:

$$C(Cu) = 197 — 11,2\ C(Zn)\ , \quad (3)$$

где C(Cu) и C(Zn) даны в мегагерцах.

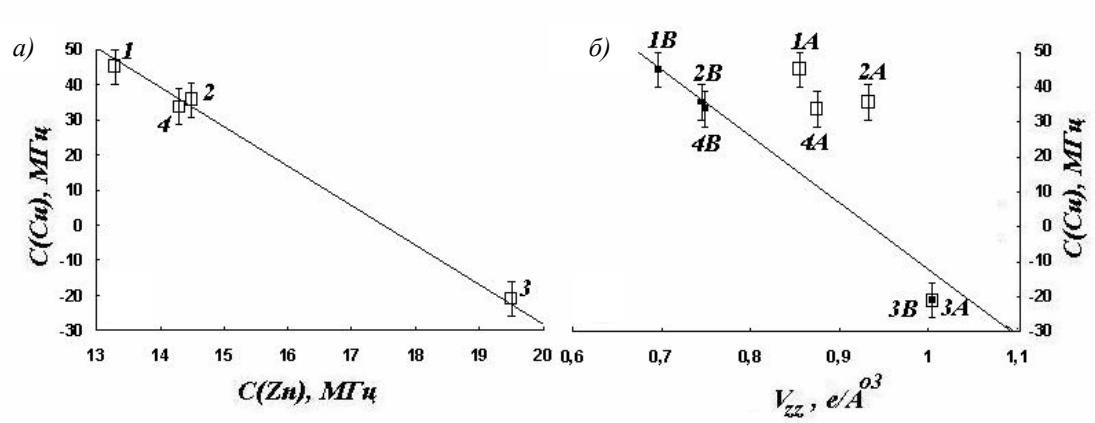


*Рис. 3.* Диаграмма C(Cu) – C(Zn) для соединений двухвалентной меди (сплошная прямая) *(а)*; диаграмма C(Cu) – $V_{zz}$ для соединений двухвалентной меди (сплошная прямая) *(б)*:
*1* — Cu в Tl(2201) [8, p. 148]; *2* — Cu в Tl(2212) [16, p. 247];
*3* — Cu(1) в Tl(2223) [5, c. 750]; *4* — Cu(2) в Tl(2223) [5, c. 750].
Индексы A и B обозначают модели расчета $V_{zz}$ (расчет и сами модели описаны в тексте).
Ссылки относятся к данным C(Cu) для соединений $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$

На рис. 3, *б* и 4, *б* приведена диаграмма C(Cu) – $V_{zz}$ [по оси абсцисс этой диаграммы отложены рассчитанные значения главной компоненты тензора кристаллического ГЭП для позиций меди [1, с. 25–37; 2, с. 30–33; 3, 4, с. 79–85], в которых методом ЯКР на изотопе $^{63}$Cu измерены величины C(Cu)] [13, p. 245; 15, p. 196], которая описывается выражением

$$C(Cu) = 178 — 191\ V_{zz}, \qquad (4)$$

где C(Cu) дана в мегагерцах, а $V_{zz}$ — в e/Å$^3$.

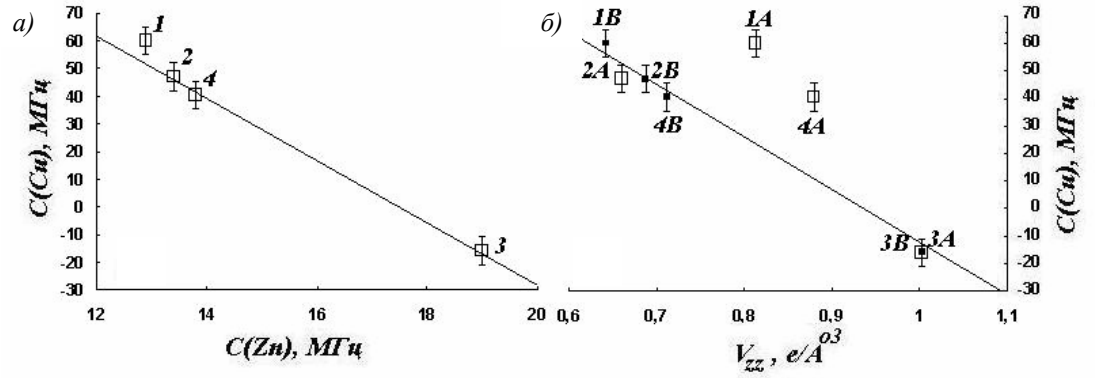


*Рис. 4.* Диаграмма C(Cu) – C(Zn) для соединений двухвалентной меди (сплошная прямая) *(а)*; диаграмма C(Cu) – $V_{zz}$ для соединений двухвалентной меди (сплошная прямая) *(б)*:
*1* — Cu в Bi(2201) [10, p. 1188]; *2* — Cu в Bi(2212) [12, p. 836];
*3* — Cu(1) в Bi(2223) [14, p. 374]; *4* — Cu(2) в Bi(2223) [14, p. 374].
Индексы A и B обозначают модели расчета $V_{zz}$ (расчет и сами модели описаны в тексте).
Ссылки относятся к данным C(Cu) для соединений $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$

Данные ЯКР на изотопе $^{63}$Cu для соединений $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ и $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ вместе с нашими данными ЭМС $^{67}$Cu($^{67}$Zn) приведены на

диаграмме C(Cu) – C(Zn) (рис. 3, *а* и 4, *а*). Видно, что все точки удовлетворительно соответствуют соотношению (3), т. е. медь в указанных соединениях двухвалентна. Однако, как видно из рис. 3, *б* и 4, *б*, для всех соединений отсутствует согласие с линейной зависимостью (4), если расчет $V_{zz}$ проводился в предположении стандартных зарядов атомов (модели А). Очевидно, отклонения данных от линейной зависимости (4) следует объяснить несовершенством выбора модели для расчета $V_{zz}$.

Для согласования данных с зависимостью (4) для соединений Tl(2201), Bi(2201) и Tl(2212) необходимо разместить дырки на ионах кислорода, находящихся в плоскости Cu-O, для соединения Bi(2212) дырки необходимо поместить в подрешетке O(3) и, наконец, для соединений Tl(2223) и Bi(2223) дырки должны размещаться на ионах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами Cu(2) (модели В) (см. рис. 3, *б* и 4, *б*). Соответствующие концентрации дырок составляют 0,20(2), 0,10(1), 0,10(1), 0,15(2), 0,12(1) и 0,20(2) на узел кислорода. Указанное выше распределение дырок не является единственно возможным. Однако значительные отклонения точек на диаграмме C(Cu) – $V_{zz}$ от прямой (4) требуют, чтобы поправки к стандартным зарядам модели А были сделаны для ионов, находящихся в ближайшем окружении узлов меди. Вклады в ГЭП от остальных подрешеток на порядок и более уступают вкладам названных кислородных подрешеток, и потребовались бы на порядок большие отклонения зарядов от стандартных, чтобы расчетные значения $V_{zz}$ соответствовали уравнению (4). Такие отклонения вряд ли имеют физический смысл. Таким образом, описанное выше распределение дырок в кислородных подрешетках, по-видимому, является необходимым в рамках принятой модели.

Дырки в кислородных подрешетках требуют внесения в модель акцепторных центров в концентрациях, соответствующих условию нейтральности. Их заряды по обсуждавшейся уже причине мало влияют на значение $V_{zz}$ в узлах меди. Для соединений $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ дырки могут появиться за счет перехода части атомов таллия в одновалентное состояние. В пользу такого предположения свидетельствуют, в частности, данные ЯМР $^{205}$Tl для соединений Tl(2212) и Tl(2223) [6, p. 196]. Из рис. 2, *б* видно, что наблюдается удовлетворительное согласие с линейной зависимостью (3) для моделей В, учитывающих появление дырок на атомах кислорода, а также переход 10(1)% атомов таллия в соединениях Tl(2201), Tl(2223) и 12(1)% — в соединении Tl(2212) в одновалентное состояние.

Для соединений $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ не существует прямых экспериментальных данных о природе акцепторов. Происхождение дырок в их кислородных подрешетках можно объяснять, например, дефектностью материала. Рис. 3, *б* показывает согласие с зависимостью (3) для моделей В, согласно которым заряд дырок в узлах кислорода компенсируется (для определенности) понижением заряда подрешетки висмута. Для $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ такое понижение заряда имеет место и вызвано замещением Bi на Pb.

Для соединений Tl(2223) и Bi(2223) имеются другие экспериментальные данные ЯКР $^{63}$Cu (соответственно [15, p. 162] и [11, p. 317]), заметно отличающиеся от данных [5, p. 750] и [14, p. 376]. Как видно из рис. 5, *а*, данные [11, p. 317; 15, p. 162] приводят к существенному отклонению точек Cu(1) от прямой (3). Такое отклонение объясняется пониженным валентным вкладом в C(Cu),

что связано с частичным заполнением дырки в 3d оболочке Cu(1). Имеющееся отклонение от прямой (3) соответствует заряду атомов Cu(1) +1,8 е в Tl(2223) и от +1,85 е до +1,7 е в Bi(2223). Это может означать, что авторы [11, p. 317; 15, p. 162] использовали образцы (2223) с частично восстановленной медью в положениях Cu(1), причем степень восстановления зависела от неконтролируемых условий приготовления материала.

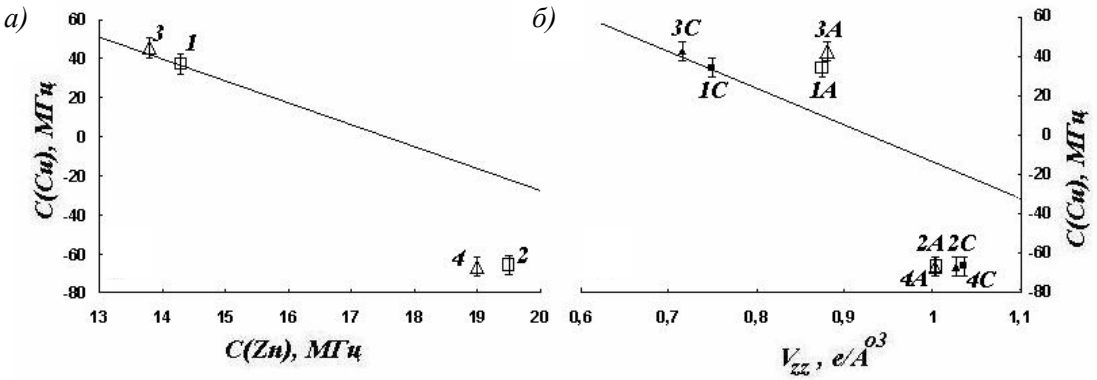


*Рис. 5.* Диаграмма C(Cu) – C(Zn) для соединений двухвалентной меди (сплошная прямая) *(а)*; диаграмма C(Cu) – $V_{zz}$ для соединений двухвалентной меди (сплошная прямая) *(б)*:
*1* — Cu(1) в Tl(2223) [15, p. 162]; *2* — Cu(1) в Tl(2223) [15, p. 162];
*3* — Cu(1) в Bi(2223) [11, p. 317]; *4* — Cu(2) в Bi(2223) [11, p. 317].
Индексы A и C обозначают модели расчета $V_{zz}$ (расчет и сами модели описаны в тексте).
Ссылки относятся к данным C(Cu)

Из рис. 5, *б* видно, что использование моделей A и данных [11, p. 317; 15, p. 162] приводит к отклонению от прямой (4) точек как Cu(1), так и Cu(2) для обоих соединений Tl(2223) и Bi(2223). Отклонение точек Cu(1) объясняется обсуждавшимся выше отличием валентности меди в этих узлах от +2. Отклонение точек Cu(2) следует связывать с появлением дырок на узлах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами Cu(2). При объяснении их происхождения следует учитывать дополнительный источник дырок за счет понижения заряда Cu(1). В частности, если принять, что заряд Cu(1) в Tl(2232) равен +1,8 е, то точка Cu(2) попадает на прямую (3) при 0,11 дырки в подрешетке O(2) и 6% одновалентного таллия. Аналогично, если принять, что заряд Cu(1) в Bi(2232) равен +1,75 е, то появление 0,16 дырки на каждый узел O(2) и O(3), необходимых для того, чтобы точка Cu(2) попадала на прямую (3), с учетом двухвалентности свинца не требует дополнительных акцепторных центров. Эти модели отмечены индексом C на рис. 5, *б*.

Построенные модели распределения зарядов в решетках Tl(2223) и Bi(2223) описывают данные ЭМС $^{67}$Cu($^{67}$Zn) в сочетании с различными данными ЯКР $^{63}$Cu. Уточненные модели распределения зарядов не только приводят в соответствие измеренные константы квадрупольного взаимодействия $^{63}$Cu и рассчитанные кристаллические ГЭП, но и достигают согласия между величинами S и s [для соединения Tl(2223) для моделей B и C получены s = 1,34 и 1,38; для соединения Bi(2223) для моделей B и C получены s = 1,41 и 1,43]. Модели B и C предполагают наличие дырок на кислородных узлах в плоскости Cu(2) – O, но отличаются степенью заполнения дырки в 3d оболочке меди в

узлах Cu(1). Выбор между альтернативными моделями B и C может быть проведен только после устранения противоречий в экспериментальных данных ЯКР $^{63}$Cu. При этом нельзя исключить, что разница в значениях C(Cu) для узлов Cu(1) может быть связана с разницей в технологии приготовления образцов (2223), т. е. заряды атомов Tl, Bi, Cu(1), O(2) и O(3) в решетках (2223) могут быть управляемыми.

### *Заключение*

Методом ЭМС на изотопе $^{67}$Cu($^{67}$Zn) определены параметры тензора ГЭП в узлах меди решеток соединений $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ и $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ (n = = 1, 2, 3). Проведен расчет этих параметров в приближении точечных зарядов. Согласование экспериментальных и рассчитанных значений параметров тензора ГЭП может быть осуществлено, если предположить, что дырки, появляющиеся в результате дефектности материала, локализуются преимущественно в подрешетках кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами меди [для решетки Bi(2212) — находящегося в одной плоскости с атомами стронция, для решеток Hg(2223), Tl(2223) и Bi(2223) — находящегося в одной плоскости с атомами Cu(2)]. Источниками этих дырок для соединений Tl(2223) и Bi(2223), могут быть собственные атомы [Tl, Bi, Cu(1)], зарядовые состояния которых зависят от технологии приготовления образцов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бордовский Г. А., Марченко А. В., Серегин П. П., Сайфулина А. Н.* Двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией в решетках $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ и $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2008. № 10(64). С. 25–37.

2. *Бордовский Г. А., Марченко А. В., Серегин П. П., Сайфулина А. Н.* Эффективные заряды атомов в решетках $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ // Физика диэлектриков: Материалы XI Международной конференции. СПб., 2008. Т. 1. С. 30–33.

3. *Бордовский Г. А., Марченко А. В., Серегин П. П.* Заряды атомов в керамиках $YBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_4O_8$ и $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ // Физика и химия стекла. 2009 (в печати).

4. *Бордовский Г. А., Марченко А. В., Серегин П. П., Теруков Е. И.* Экспериментальное определение пространственного распределения электронных дефектов в решетках $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ и $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ // Письма в Журнал технической физики. 2008. Т. 34. Вып. 9. С. 79–85.

5. *Жданов Ю. И., Богданович А. М., Михалев К. Н., Алексашин Б. А., Лаврентьев В. В., Верховский С. В., Акимов А. И., Чернякова А. П.* Частоты ЯКР кристаллографически неэквивалентных позиций атомов меди $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ // Сверхпроводимость. 1993. Т. 6. С. 750–757.

6. *Жданов Ю. И., Михалев К. Н., Алексашин Б. А.* Ядерно-магнитный резонанс и спин-решеточная релаксация $^{205}$Tl в образцах $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8+x}$ и $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ // Сверхпроводимость. 1990. Т. 3. С. 194–200.

7. *Серегин П. П.* Физические основы мессбауэровской спектроскопии. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2002. 169 с.

8. *Alekseev N. E., Nikolaev E. G., Mitin A. V., Khlybov E. P. Zhdanov S. V., Lavrentjev V. V., Medvedev E. Yu*. NQR of Cu in $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$ // Physica C. 1992. V. 192. P. 147–150.

9. Characterization of high $T_c$ materials and devices by electron microscopy / Eds. N. D. Browning, S. J. Pennycook // Cambridge Univ. Press. 2000. 400 p.

10. *Kohori Y., Ueda K.-I., Kohara T.* Cu NQR in $Bi_2Sr_2CuO_6$ // Physica C. 1991. V. 185/189. P. 1187–1188.

11. *Oashi T., Kumagai K., Nakajima Y., Tomita T.* Observation of Cu-NQR in $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$. // Physica C. 1989. V. 157. P. 315–319.

12. *Rajarajan A. K., Palkar V. R., Mishra N. C., Miltani M. S., Vijayaraghavan R., Gupta L. C.* Nuclear quadrupole resonance studies in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$. // Solid State Commun. 1989. V. 71. P. 835–837.

13. *Smith D., Slichter C.* The study of mechanisms superconductivity by NMR relaxation // Lecture Notes in Physics. 2006. V. 684. P. 243–295.

14. *Statt B. W., Song L. M.* Copper quadrupolar site assignments for $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$. // Physica C. 1991. 183. P. 372–378.

15. *Walstedt R. E.* Relaxation models for cuprate of NMR // Springer Tracts in Modern Physics. 2007. V. 228. P. 159–211.

16. *Zhdanov Yu. I., Aleksashin B. A., Mikhailov K. N., Lavrentjev V. V., Verkhovskii S. V., Yakubovskii A. Yu., Ozhogin V. I., Shustov L. D., Myasoedov A. B.* Interlayer $CuO_2$ antiferromagnetic correlations in Tl-based superconducting $Tl_2Ba_2Ca_nCu_{n+1}O_{6+2n}$ and $Tl_{0,5}Pb_{0,5}Sr_2Ca_{0,8}Y_{0,2}Cu_2O_7$ oxides $^{63}Cu$ and $^{205}Tl$ NMR and spin-latticec relaxation data // Physica C. 1991. V. 183. P. 247–251.

## REFERENCES

1. *Bordovskij G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Sajfulina A. N.* Dvuhelektronnye centry s otricatel'noj korrelacionnoj energiej v reshetkah $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ i $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena: Nauchnyj zhurnal: Estestvennye i tochnye nauki. 2008. № 10(64). S. 25–37.

2. *Bordovskij G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Sajfulina A. N.* Effektivnye zarady atomov v reshetkah $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ // Fizika dielektrikov: Materialy XI Mezhdunarodnoj konferencii. SPb., 2008. T. 1. S. 30–33.

3. *Bordovskij G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P.* Zarady atomov v keramikah $YBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_4O_8$ i $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ // Fizika i himija stekla. 2009 (v pechati).

4. *Bordovskij G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Terukov E. I.* Eksperimental'noe opredelenie prostranstvennogo raspredelenija elektronnyh defektov v reshetkah $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ i $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ // Pis'ma v Zhurnal tehnicheskoj fiziki. 2008. T. 34. Vyp. 9. S. 79–85.

5. *Zhdanov Ju. I., Bogdanovich A. M., Mihalev K. N., Aleksashin B. A., Lavrent'ev V. V., Verhovskij S. V., Akimov A. I., Chernjakova A. P.* Chastoty JAKR kristallograficheski neekvivalentnyh pozicij atomov medi $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ // Sverhprovodimost'. 1993. T. 6. S. 750–757.

6. *Zhdanov Ju. I., Mihalev K. N., Aleksashin B. A.* Jaderno-magnitnyj rezonans i spin-reshetochnaja relaksacija $^{205}Tl$ v obrazcah $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8+x}$ i $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ // Sverhprovodimost'. 1990. T. 3. S. 194–200.

7. *Seregin P. P.* Fizicheskie osnovy messbauerovskoj spektroskopii. SPb.: Izd. SPbGPU, 2002. 169 s.

8. *Alekseev N. E., Nikolaev E. G., Mitin A. V., Khlybov E. P. Zhdanov S. V., Lavrentjev V. V., Medvedev E. Yu.* NQR of Cu in $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$ // Physica C. 1992. V. 192. P. 147–150.

9. Characterization of high $T_c$ materials and devices by electron microscopy / Eds. N. D. Browning, S. J. Pennycook // Cambridge Univ. Press. 2000. 400 p.

10. *Kohori Y., Ueda K.-I., Kohara T.* Cu NQR in $Bi_2Sr_2CuO_6$ // Physica C. 1991. V. 185/189. P. 1187–1188.

11. *Oashi T., Kumagai K., Nakajima Y., Tomita T.* Observation of Cu-NQR in $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$ // Physica C. 1989. V. 157. P. 315–319.

12. *Rajarajan A. K., Palkar V. R., Mishra N. C., Miltani M. S., Vijayaraghavan R., Gupta L. C.* Nuclear quadrupole resonance studies in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ // Solid State Commun. 1989. V. 71. P. 835–837.

13. *Smith D., Slichter C.* The study of mechanisms superconductivity by NMR relaxation // Lecture Notes in Physics. 2006. V. 684. P. 243–295.

14. *Statt B. W., Song L. M.* Copper quadrupolar site assignments for $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ // Physica C. 1991. 183. R. 372–378.

15. *Walstedt R. E.* Relaxation models for cuprate of NMR // Springer Tracts in Modern Physics. 2007. V. 228. P. 159–211.

16. *Zhdanov Yu. I., Aleksashin B. A., Mikhailjov K. N., Lavrentjev V. V., Verkhovskii S. V., Yakubovskii A. Yu., Ozhogin V. I., Shustov L. D., Myasoedov A. B.* Interlayer $CuO_2$ antiferromagnetic correlations in Tl-based superconducting $Tl_2Ba_2Ca_nCu_{n+1}O_{6+2n}$ and $Tl_{0,5}Pb_{0,5}Sr_2Ca_{0,8}Y_{0,2}Cu_2O_7$ oxides $^{63}Cu$ and $^{205}Tl$ NMR and spin-latticec relaxation data // Physica C. 1991. V. 183. P. 247–251.