

9. Nasredinov F. S., Nemov S. A., Masterov V. F., Seregin P. P. Messbaujerovskie issledovaniya dvuhelektronnyh tsentrov olova s otritsatel'noj korreljatsionoj energiej v hal'kogenidah svintsya // Fizika tverdogo tela. 1999. T. 41. Vyp. 11. S. 1897–1917.

10. Nemov S. A., Seregin P. P., Kozhanova Ju. V., Seregin N. P. DvuhElektronnye tsenTry olova, obrazujushchiesja v hal'kogenidah svintsya v rezul'tate jadernyh prevrashchenij // Fizika i tehnika poluprovodnikov. 2003. T. 37. Vyp. 12. S. 1414–1419.

11. Seregin P. P., Savin Je. P. Issledovanie sostojanija primesnyh atomov ^{129}Te v galogenidah shchelochnyh metallov metodom Messbaujera // Fizika tverdogo tela. 1971. T. 13. Vyp. 11. S. 3388–3392.

12. Murin A. N., Seregin P. P. Investigation of cobalt-, iron- and tin-doped silver and alkali halides by the Mossbauer method // Physica Status Solidi (A) Applied Re-search. 1970. V. 2. No. 2. P. 663–677.

V. A. Doronin, T. Ju. Rabchanova, P. P. Seregin

СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В УЗЛАХ МЕДИ РЕШЕТОК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ, ИЗУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Измерены эмиссионные мёссбауэровские спектры $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ простых оксидов MgO , NiO , Cu_2O , CuO и сверхпроводящих металлооксидов меди $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+y}$. Показано, что эмиссионная мёссбауэровская спектроскопия на изотопах $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ позволяет определять параметры тензора градиента электрического и величины магнитных полей поля в медных узлах решеток высокотемпературных сверхпроводников и родственных материалах.

Ключевые слова: мёссбауэровская спектроскопия, высокотемпературные сверхпроводники, сверхтонкие взаимодействия.

V. Doronin, T. Rabchanova, P. Seregin

Hyperfine Interactions in Copper Site of Lattices of High Superconductors Studied by Mössbauer Spectroscopy

$^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ Emission Mössbauer spectra of simple oxides MgO , NiO , Cu_2O , CuO and superconducting copper metal oxides $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+y}$ were measured. It is shown that the emission Mössbauer spectroscopy on the $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ isotopes allows to determine the parameters of the electric field gradient tensor and the value of the magnetic fields in the copper sites of high-temperature superconductor lattices and in the related materials.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, high superconductors, hyperfine interactions.

Мёссбауэровская спектроскопия широко используется для изучения сверхтонких взаимодействий в решетках высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе оксидов меди. Особое значение такие исследования имеют, если мёссбауэровский зонд находится в узлах меди. Именно это обстоятельство побудило авторов [1; 5; 9] предложить и реализовать для исследования ВТСП эмиссионную мёссбауэровскую спектроскопию (ЭМС) на изотопах $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$. Мёссбауэровский зонд $^{67}\text{Zn}^{2+}$, образующийся после радиоактивного распада материнского изотопа ^{67}Cu , оказывается локализованным в медных узлах решетки, а ядерные и атомные параметры зонда таковы, что позволяют определять тензор градиента электрического поля (ГЭП) в узлах меди, создаваемый ионами кристаллической решетки [2; 12].

Однако при использовании ЭМС на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) не удастся получить информацию о магнитных полях в узлах меди для магнитоупорядоченных структур ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, Nd_2CuO_4 , La_2CuO_4), что объясняется проблемами чисто экспериментального плана (необходима регистрация мёссбауэровского спектра ^{67}Cu (^{67}Zn) в широкой области доплеровских скоростей). Поэтому для исследования магнитных взаимодействий в узлах меди решеток ВТСП целесообразно использовать ЭМС на изотопах ^{61}Cu (^{61}Ni) [4; 6–8]. В этом случае мёссбауэровский зонд $^{61}\text{Ni}^{2+}$, образующийся после радиоактивного распада ^{61}Cu , также локализован в медных узлах, однако ядерные и атомные параметры зонда ^{61}Cu наиболее удобны для определения параметров комбинированного магнитного и электрического квадрупольного сверхтонкого взаимодействия в узлах меди.

В настоящей работе рассматриваются результаты нашего исследования типичных представителей ВТСП — $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+y}$, а также оксидов меди (Cu_2O , CuO), магния (MgO) и никеля (NiO).

Образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+y}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, La_2CuO_4 , $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, Nd_2CuO_4 и $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ готовились методом спекания соответствующих оксидов, однофазность образцов контролировалась рентгеноструктурным анализом. Все исходные образцы были однофазными. Для соединения $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ получена температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 37$ К. Соединение Nd_2CuO_4 не переходило в сверхпроводящее состояние вплоть до 4.2 К, а для состава $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ получено значение $T_c = 22$ К. Для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ получено $T_c = 90$ К, тогда как образец $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ не переходил в сверхпроводящее состояние вплоть до 4.2 К. Мёссбауэровские источники готовились методом диффузии короткоживущего изотопа ^{61}Cu в готовую керамику при температурах 773–923 К в течение двух часов в атмосфере кислорода. Для контрольных образцов отжиг в аналогичных условиях не привел к изменению величин T_c .

Оксиды меди, никеля и магния получали разложением соответствующих нитратов на воздухе. Легирование радиоактивной медью оксидов меди, никеля и магния проводилось в процессе термического разложения нитратов.

Изотоп ^{61}Cu получали по реакции $^{61}\text{Ni}(p,n)^{61}\text{Cu}$ с последующим хроматографическим выделением безносительного препарата $^{61}\text{CuCl}_2$. Эмиссионные мёссбауэровские спектры ^{61}Cu (^{61}Ni) снимались при 80 К на промышленном спектрометре СМ-2101. Стандартным поглотителем служил сплав $\text{Ni}_{0.86}\text{V}_{0.14}$ (поверхностная плотность — 1500 мг/см²).

Для мёссбауэровских спектров ^{61}Ni маловероятно появление изомерного сдвига, и в экспериментальном спектре следует ожидать лишь проявления эффектов квадрупольного и зеемановского взаимодействия ядер ^{61}Ni с локальными полями. Для чисто квадрупольного взаимодействия основной уровень ядра ^{61}Ni расщепляется на два подуровня (спин $I_g = 3/2$, квадрупольный момент $Q_g = 0.162$ барн, магнитный момент $\mu_g = -0.1051$ мм/с Тл [10]), а возбужденный — на три подуровня ($I_e = 5/2$, $Q_e = -0.2$ барн, $\mu_e = 0.0670$ мм/с Тл), так что мёссбауэровский спектр представляет собой наложение пяти линий с отношением интенсивностей 10 : 4 : 1 : 6 : 9 (эти линии пронумерованы на рис. 1). Для чисто зеемановского взаимодействия мёссбауэровский спектр симметрично расщепляется на 12 линий с отношением интенсивностей 10:4:1:6:6:3:3:6:6:1:4:10 (эти линии также пронумерованы на рис. 1).

В случае комбинированного магнитного и электрического взаимодействия собственные значения гамильтониана для аксиально-симметричного тензора ГЭП ($eQU_{zz} \ll \mu H$) могут быть найдены из соотношения [10]

$$E_m^I = \frac{1}{I} m \mu H + \frac{eQU_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m^2 - I(I+1) \right] \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}, \quad (1)$$

где H — магнитное поле на ядре ^{61}Ni , U_{zz} — главная компонента тензора ГЭП на ядре ^{61}Ni , θ — угол между главной осью тензора ГЭП и направлением магнитного поля, m — магнитное квантовое число.

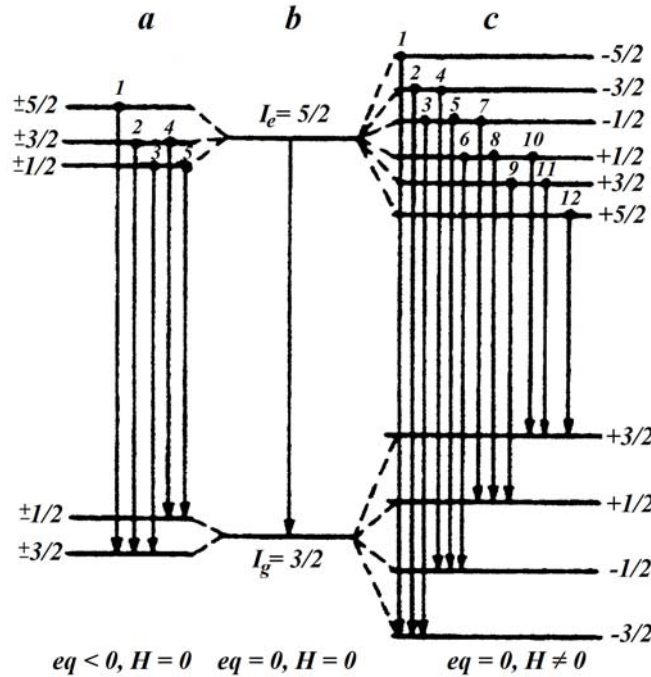


Рис. 1. Схемы расщепления ядерных уровней ^{61}Ni . $eq < 0, H = 0$ (a), $eq = 0, H = 0$ (b), $eq = 0, H \neq 0$ (c)

Оксиды MgO и NiO

На рис. 2 приведены эмиссионные мёссбауэровские спектры $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ в решетках MgO и NiO , которые имеют структуру типа NaCl и для которых должны отсутствовать эффекты квадрупольного взаимодействия.

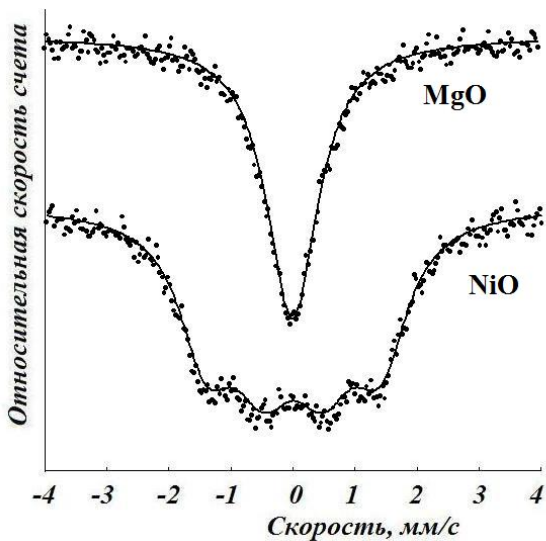


Рис. 2. Эмиссионные мёссбауэровские спектры $\text{MgO} \cdot ^{61}\text{Cu}$ и $\text{NiO} \cdot ^{61}\text{Cu}$

Спектр примесных атомов $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ в MgO представляет собой одиночную линию с шириной на полувысоте $G_{\text{exp}} = 1.00(2)$ мм/с, которая лишь незначительно превышает удвоенную естественную ширину ядерного уровня ^{61}Ni ($2G_{\text{nat}} = 0.78$ мм/с), причем разница между G_{exp} и $2G_{\text{nat}}$ объясняется уширением из-за конечной поверхностной плотности поглотителя. В дальнейшем при обработке экспериментальных мёссбауэровских спектров предполагалось, что аппаратная ширина спектральной линии составляет $1.00(2)$ мм/с.

Оксид никеля NiO является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 523$ К и в соответствии с этим мёссбауэровский спектр $\text{NiO} \cdot ^{61}\text{Cu}$ демонстрирует типичную картину чисто зеемановского расщепления ядерных уровней ^{61}Ni , причём для магнитного поля на

ядрах ^{61}Ni получено значение $H = 8.3(5)$ Тл, что близко к величине H для ядер ^{61}Ni в NiO , полученной методом абсорбционной мёсбауэровской спектроскопии ($H = 10.0(2)$ Тл при 4.2 К) [11].

Оксиды Cu_2O и CuO

При исследовании ВТСП методом ЭМС на изотопах ^{61}Cu (^{61}Ni) представляют особый интерес мёсбауэровские спектры простых оксидов меди Cu_2O и CuO . В обоих оксидах медь занимает единственную позицию, причем симметрия локального окружения меди ниже кубической и следует ожидать появления в спектрах $^{61}\text{Cu}_2\text{O}$ и ^{61}CuO эффектов квадрупольного взаимодействия.

Однако, как видно из рис. 3, мёсбауэровский спектр $^{61}\text{Cu}_2\text{O}$ представляет собой одиночную, несколько уширенную линию, причем получено $|eQ_g U_{zz}| \leq 30$ МГц. Для зарядовой модели решетки $\text{Cu}_2^+\text{O}^{2-}$ мы рассчитали параметры диагонализированного тензора ГЭП, создаваемого в узлах меди ионами кристаллической решетки, $V_{zz} = -1.092 \text{ e}/\text{Å}^3$ и параметр асимметрии тензора ГЭП $\eta_{cr} = 0$. Если использовать значение квадрупольного момента ядра ^{61}Ni в основном состоянии $Q_g = 0.162$ барн и коэффициент Штернхеймера для ионов Ni^{2+} $\gamma = -7.92$ [10], то кристаллический ГЭП должен приводить к величине постоянной квадрупольного взаимодействия $(1 - \gamma)eQ_g V_{zz} \approx -55$ МГц, что значительно превышает экспериментальное значение $|eQ_g U_{zz}|$. Очевидно, это связано с тем, что для центров Ni^{2+} ГЭП на ядрах ^{61}Ni создается как ионами кристаллической решетки (V_{zz}), так и валентными электронами атома-зонда (W_{zz})

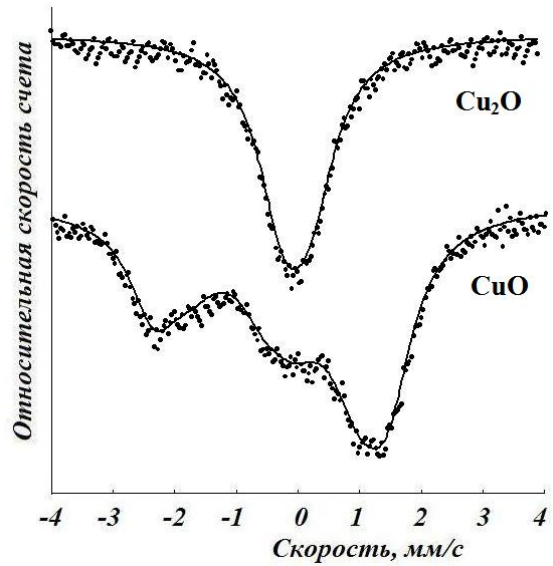


Рис. 3. Эмиссионные мёсбауэровские спектры $^{61}\text{Cu}_2\text{O}$ и ^{61}CuO

$$U_{zz} = (1 - \gamma)V_{zz} + (1 - R)W_{zz} \quad (2)$$

где R — коэффициент Штернхеймера для иона Ni^{2+} . Если члены $(1 - \gamma)V_{zz}$ и $(1 - R)W_{zz}$ имеют противоположные знаки, то для центров $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах меди в решетке Cu_2O происходит компенсация вкладов от валентного и кристаллического ГЭП.

Этот эффект не наблюдается для оксида CuO , мёсбауэровский спектр которого (рис. 3) отвечает $eQ_g U_{zz} = -43(2)$ МГц, тогда как расчет кристаллического ГЭП для модели $\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}$ дает $(1 - \gamma)V_{zz} = +37$ МГц. Отсюда можно оценить вклад валентных электронов иона Ni^{2+} в суммарный ГЭП на ядрах ^{61}Ni : $(1 - R)W_{zz} = -80$ МГц. Спектр ^{61}CuO отражает комбинированное магнитное и электрическое квадрупольное взаимодействие ядра ^{61}Ni с локальными полями (для CuO $T_N = 230$ К). Тонкая структура спектра позволила определить магнитное поле на ядрах никеля $H = 11.0(5)$ Тл, а величина $eQ_g U_{zz}$ вычислена для $\theta = 0^\circ$ (согласно [10], $\theta < 10^\circ$).

Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

В решетке твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ атомы меди занимают единственное положение с симметрией локального окружения ниже кубической, а при $x \leq 0.08$ медная подрешетка антиферромагнитно упорядочена ($T_N = 250$ К при $x = 0$ [12]). Как видно из рис. 4, мёсбауэровский спектр сверхпроводящей керамики $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}^{61}\text{CuO}_4$ представляет собой

плохо разрешенный квадрупольный мультиплет ($eQ_g U_{zz} = -50(2)$ МГц, $\eta \approx 0$), тогда как спектр образца $\text{La}_2^{61}\text{CuO}_4$ описывается комбинированным магнитным и электрическим квадрупольным взаимодействием ($H = 8.5(5)$ Тл, $eQ_g U_{zz} = -45(2)$ МГц, $\eta \approx 0$, если, согласно литературе [10], предположить, что $\theta \approx 80^\circ$). Таким образом, переход от La_2CuO_4 к $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ не приводит к заметному изменению тензора ГЭП в узлах меди, что согласуется как с результатами исследований керамик $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ методом ЯМР на изотопе ^{63}Cu [10], так и с результатами наших расчетов кристаллического ГЭП.

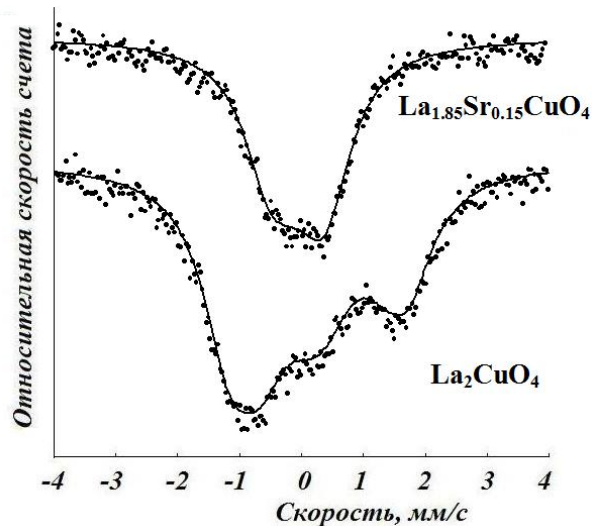


Рис. 4. Эмиссионные мёсбауэровские спектры $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}^{61}\text{CuO}_4$ и $\text{La}_2^{61}\text{CuO}_4$

Твердые растворы $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

Замещение ионов Nd^{3+} на Ce^{4+} в твердых растворах $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ приводит к возникновению высокотемпературной сверхпроводимости (при $0.15 < x < 0.17$) [10], что связывается с появлением свободных электронов (в отличие от других высокотемпературных сверхпроводников типа $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, где свободными носителями заряда являются дырки). Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на изотопе ^{63}Cu была измерена постоянная квадрупольного взаимодействия e^2QU_{zz} для центров меди в решетке $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [10] и показано, что переход к сверхпроводящей фазе ($x > 0.14$) приводит к исчезновению эффектов квадрупольного взаимодействия (здесь Q — квадрупольный момент ядра ^{63}Cu , U_{zz} — главная компонента тензора ГЭП на ядрах ^{63}Cu). Очевидно, это может быть описано в рамках одной из трех моделей: перестроением локального окружения атомов меди, перестроением электронной структуры атомов меди, одновременным перестроением электронной структуры и локального окружения атомов меди. В настоящее время отсутствуют убедительные доказательства справедливости той или иной модели.

Мёсбауэровские спектры керамик $\text{Nd}_2^{61}\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}^{61}\text{CuO}_4$ (рис. 5) представляют собой типичные картины соответственно комбинированного (зеemanовского и электрического квадрупольного) и чисто квадрупольного расщепления ядерных уровней зонда $^{61}\text{Ni}^{2+}$, находящегося в медных узлах решетки. Существенно, что переход от Nd_2CuO_4 к $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ не сопровождается изменением величины $eQ_g U_{zz}$ для центров $^{61}\text{Ni}^{2+}$ (для обеих керамик получено $eQ_g U_{zz} = -43(2)$ МГц). Отметим, что и в случае ЭМС на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) для керамики $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ получено отличное от нуля квадрупольное расщепление в узлах меди ($eQ_g U_{zz} = +15.3$ МГц и $\eta \leq 0.2$, здесь Q_g — квадрупольный момент ядра ^{67}Zn в основном состоянии, U_{zz} — главная компонента тензора ГЭП на ядре ^{67}Zn). Экс-

периментальная величина главной компоненты кристаллического ГЭП в узлах меди оказалась равной $+0.199(3) \text{ e}/\text{\AA}^3$ (учтено, что для зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ $eQ_g U_{zz} \approx eQ_g V_{zz}$, а также для зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ использованы значения $\gamma = -12.2$ и $Q_g = 0.17$ барн [10]).

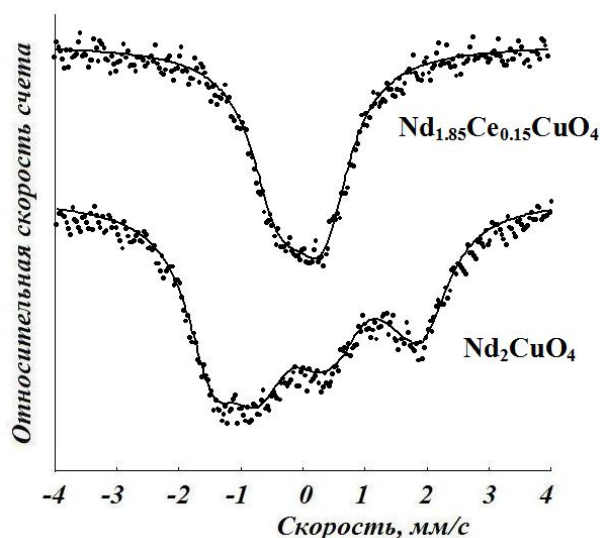


Рис. 5. Эмиссионные мёссбауэровские спектры $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}^{61}\text{CuO}_4$ и Nd_2CuO_4

Мы провели расчет тензора ГЭП, создаваемого в узлах меди ионами кристаллической решетки $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0$ и 0.15). Тензор ГЭП оказался аксиально-симметричным, и его главная ось совпадает с кристаллографической осью c . Для Nd_2CuO_4 расчет был проведен для модели $\text{Nd}_2^{3+}\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$: $V_{zz} = +0.7906 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Для $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ расчет был проведен для трех моделей, различающихся местом локализации компенсирующего отрицательного заряда, появляющегося при аливалентном замещении ионов Nd^{3+} на Ce^{4+} : заряд равномерно распределен по узлам меди ($V_{zz} = +0.789 \text{ e}/\text{\AA}^3$); заряд равномерно распределен по узлам кислорода, находящимся в одной плоскости с атомами меди ($V_{zz} = +0.768 \text{ e}/\text{\AA}^3$); заряд равномерно распределен по узлам кислорода, находящимся вне указанной плоскости ($V_{zz} = +0.824 \text{ e}/\text{\AA}^3$). При этом заряд неодимовой подрешетки принимался равным $+3.075e$ (e — заряд электрона).

Как видно, ни для одной из моделей не наблюдается количественного согласия расчетных V_{zz} ($0.789, 0.768, 0.824 \text{ e}/\text{\AA}^3$) и экспериментальных ($+0.199(3) \text{ e}/\text{\AA}^3$) значений главной компоненты тензора ГЭП. Согласование этих величин может быть достигнуто путем уменьшения либо коэффициента Штернхеймера для ионов Zn^{2+} , либо путем уменьшения зарядов всех ионов кристаллической решетки. Однако в этом случае исчезает однозначность в интерпретации экспериментальных результатов для зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$.

Именно поэтому мы воспользовались лишь фундаментальным фактом, следующим из мёссбауэровских спектров $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ и $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$: отличие от нуля значений главной компоненты тензора ГЭП для центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$ и $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах меди решетки $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$. Как следует из наших расчетов тензора ГЭП, переход от Nd_2CuO_4 к $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ для всех моделей не сопровождается существенным изменением V_{zz} , и, следовательно, исчезновение квадрупольного взаимодействия в спектрах ЯМР ^{63}Cu для $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ нельзя объяснить перестроением локального окружения атомов меди, и, очевидно, для такого объяснения следует учесть изменение электронной структуры центров меди при переходе от Nd_2CuO_4 к $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$.

Действительно, в общем случае для центров с несферической валентной оболочкой (например, Cu^{2+} , $3d^9$) суммарный ГЭП на ядрах U_{zz} создается ионами кристаллической решетки V_{zz} и валентными электронами центра W_{zz} (см. соотношение (2)), причем, как правило, $|(1 - R)W_{zz}| > |(1 - \gamma)V_{zz}|$, а вклады от ионов решетки и валентных электронов различаются по знаку (здесь γ и R — коэффициенты Штернхеймера для центра Cu^{2+}). Следовательно, уменьшение U_{zz} на ядрах ^{63}Cu при переходе от Nd_2CuO_4 к $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ можно объяснить только уменьшением вклада в ГЭП на ядрах ^{63}Cu от валентных электронов меди. Такое изменение возможно только в том случае, если электронный заряд распределен по медной подрешетке.

Оценку изменения валентного вклада $(1 - R)eQW_{zz}$ для центров меди при переходе от Nd_2CuO_4 к $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ можно провести следующим образом. Из спектров ЯМР ^{63}Cu для Nd_2CuO_4 следует $|eQU_{zz}| = 28.2$ МГц [10]. В Nd_2CuO_4 медь находится в состоянии Cu^{2+} и, если использовать для $^{63}\text{Cu}^{2+}$ значения $\gamma = -28$, $Q = -0.211$ барн [10], а также вычисленное нами выше для $\text{Nd}_2^{3+}\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$ значение V_{zz} , то получим $(1 - \gamma)eQV_{zz} = -168.4$ МГц и, следовательно, $(1 - R)eQW_{zz} = +196.6$ МГц. Для $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ $eQU_{zz} = 0$, а наши расчеты для модели с избыточными электронами, распределенными по медной подрешетке, дают $(1 - \gamma)eQV_{zz} = -168$ МГц и, следовательно, $(1 - R)eQW_{zz} = +168.0$ МГц. Иными словами, переход от $\text{Nd}_2^{3+}\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$ к $(\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15})^{3.075+}\text{Cu}^{1.85+}\text{O}_4^{2-}$ сопровождается уменьшением вклада в постоянную квадрупольного взаимодействия от валентных электронов меди на 28.6 МГц.

Таким образом, совокупность данных по экспериментальным (ЭМС на изотопах ^{61}Cu (^{61}Ni) и ^{67}Cu (^{67}Zn), ЯМР на изотопе ^{63}Cu) и расчетным параметрам тензора ГЭП в узлах меди решетки $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ может быть объяснена, если предположить, что электроны, появляющиеся при замещении ионов Nd^{3+} на Ce^{4+} , распределены по медной подрешетке. Это отличает соединения $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ от соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, в которых дырки распределены по кислородным подрешеткам [10].

Керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+y}$

Интерпретация мёссбауэровских спектров ^{61}Cu (^{61}Ni) заметно усложняется, если в структуре исследуемого материала присутствует больше чем одно состояние меди, поскольку приходится иметь дело с плохо разрешенными спектрами. Однако и в этих случаях возможно определение параметров как магнитного, так и квадрупольного взаимодействия ядра ^{61}Ni .

Известно, что в сверхпроводящей керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-z}$ с орторомбической решеткой по мере уменьшения содержания кислорода происходит уменьшение температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c , и при $z > 0.6$ сверхпроводимость исчезает, решетка становится тетрагональной и одновременно появляется антиферромагнитное упорядочение подрешетки Cu (2). Замещение в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ части атомов меди атомами железа (т. е. образование твердого раствора $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+y}$) сопровождается аналогичными эффектами: по мере возрастания x уменьшается T_c , при $x > 0.05$ происходит перестройка орторомбической решетки в тетрагональную, при $x > 0.45$ сверхпроводимость исчезает [3]. Наиболее существенным моментом является факт сосуществования в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+y}$ в области составов $0.03 < x < 0.45$ сверхпроводимости и магнитного упорядочения атомов железа в узлах меди. Однако остается неясным, связано ли магнитное упорядочение атомов железа в решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+y}$ с магнитным упорядочением атомов меди.

Для решения этого вопроса перспективным представляется использование эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{61}Cu (^{61}Ni). Для исследований были использованы две пары образцов: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ (орторомбическая модификация, $T_c = 92$ К),

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ (тетрагональная модификация, $T_c < 4.2$ К) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{7.03}$ (тетрагональная модификация, $T_c = 50$ К), $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{7.18}$ (тетрагональная модификация, $T_c < 4.2$ К). Типичные спектры приведены на рис. 6 и 7.

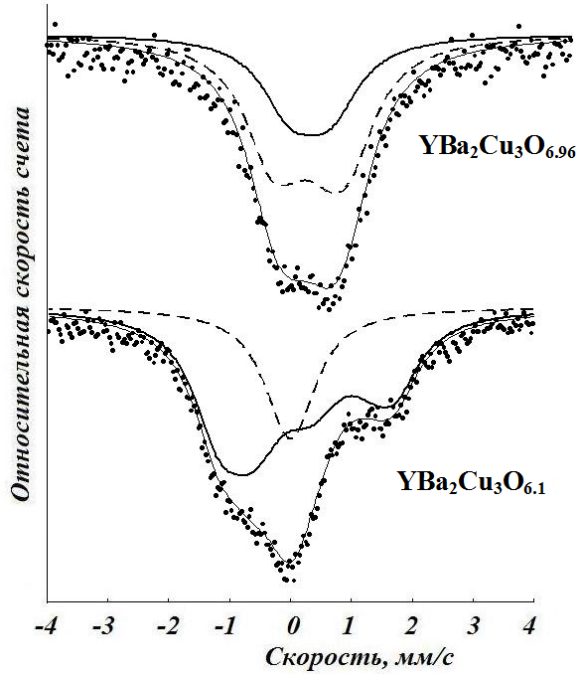


Рис. 6. Эмиссионные мёссбауэровские спектры $\text{YBa}_2^{61}\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ и $\text{YBa}_2^{61}\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$. Для спектра $\text{YBa}_2^{61}\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ показано разложение на два квадрупольных мультиплета, отвечающих центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах Cu(1) и Cu(2)

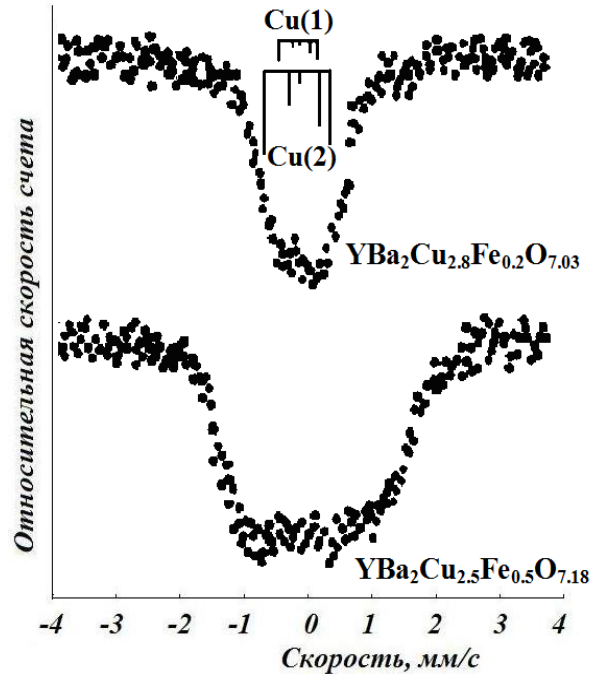


Рис. 7. Эмиссионные мёссбауэровские спектры ^{61}Cu (^{61}Ni) при 4.2 К керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{7.03}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{7.18}$. Для спектра $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{7.03}$ показано положение компонент мультиплетов, отвечающих центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах Cu (1) и Cu (2)

В Y-системе атомы меди занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции Cu(1) и Cu(2), заселенные как 1 : 2. В соответствии с этим экспериментальные мёссбауэровские спектры ^{61}Cu (^{61}Ni) указанных керамик мы представляли как наложение двух мультиплетов, отвечающих центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах Cu (1) и Cu(2).

Мёссбауэровский спектр ^{61}Cu (^{61}Ni) сверхпроводящей керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ представляет собой суперпозицию двух квадрупольных мультиплетов, отвечающих центрам $^{61}\text{Ni}(1)$ и $^{61}\text{Ni}(2)$. На рис. 6 показаны положения компонент соответствующих мультиплетов и их относительные интенсивности. Отношение площадей под спектрами $^{61}\text{Ni}(2)$ и $^{61}\text{Ni}(1)$ $P = 1.95(5)$, что близко к отношению заселенностей узлов Cu (2) и Cu(1). Полученные параметры спектров следующие: $eQU_{zz} = 32$ (2) МГц для центров $^{61}\text{Ni}(1)$ и $eQU_{zz} = -54$ (2) МГц для спектров $^{61}\text{Ni}(2)$ (здесь Q — квадрупольный момент ядра ^{61}Ni в основном состоянии).

Мёссбауэровский спектр ^{61}Cu (^{61}Ni) керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ (рис. 6) представляет собой суперпозицию квадрупольного мультиплета, отвечающего центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах Cu(1) ($|eQU_{zz}| < 30$ МГц), и мультиплета, отвечающего центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах Cu (2), причем тонкая структура последнего спектра обязана своим происхождением комбинированному сверхтонкому (земановскому и электрическому квадрупольному) взаимодействию ($eQU_{zz} = -48$ (3) МГц, $H = 8.5(5)$ Тл, $\theta = 90(10)$). Отношение площадей под спектрами $^{61}\text{Ni}(2)$ и $^{61}\text{Ni}(1)$ остается равным отношению заселенностей узлов Cu(2) и Cu(1) в решетке

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($P = 1.97(5)$). Спектры на рис. 6 иллюстрируют возможности эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{61}Cu (^{61}Ni) для наблюдения магнитного упорядочения медной подрешетки керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-z}$ при уменьшении содержания кислорода.

Мёссбауэровский спектр ^{61}Cu (^{61}Ni) сверхпроводящей керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{7.03}$ представляет собой наложение двух квадрупольных мультиплетов (рис. 7), параметры которых близки к параметрам соответствующих спектров керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$, хотя отношение площадей под спектрами ^{61}Ni (2) и ^{61}Ni (1) существенно отличается от ожидаемого значения ($P = 4.0(4)$). Это, очевидно, связано как с уменьшением доли центров $\text{Cu}(1)$ (из-за частичного замещения части узлов $\text{Cu}(1)$ примесными атомами железа), так и с влиянием на параметры мёссбауэровских спектров ^{61}Ni примесных атомов железа (что уменьшает долю невозмущенного спектра от атомов ^{61}Ni (1)).

Для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{7.18}$, в которой сверхпроводимость подавлена, в мёссбауэровских спектрах ^{61}Cu (^{61}Ni) наблюдается зеемановское расщепление (рис. 7). К сожалению, разрешение спектров последней керамики оказалось недостаточным для выделения из экспериментальных спектров компонент, отвечающих центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах Cu (1) и $\text{Cu}(2)$. Таким образом, как и в случае керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-z}$, для керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+y}$ имеется очевидная корреляция между появлением магнитного упорядочения одной из медных подрешеток и исчезновением явления сверхпроводимости.

Выводы

Рассмотрены возможности использования эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопах ^{61}Cu (^{61}Ni) для исследования сверхтонких взаимодействий в медных узлах решеток ВТСП. Так же, как и в случае эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn), она позволяет определять параметры тензора ГЭП в медных узлах, хотя и с меньшим разрешением и точностью, однако, в отличие от зонда ^{67}Zn , на зонде ^{61}Ni возникает возможность определения магнитных полей в узлах меди в решетках ВТСП и родственных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мастеров В. Ф., Насрединов Ф. С., Серегин П. П., Саидов Ч. С., Шадрин Е. Б., Щербатюк О. К.* Тензор кристаллического ГЭП в узлах меди решеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Коэффициент Штернхеймера для центров Cu^{2+} // *Физика твердого тела.* 1992. Т. 34. Вып. 10. С. 3269–3273.
2. *Мастеров В. Ф., Насрединов Ф. С., Серегин Н. П., Серегин П. П.* Заряды атомов в решетках $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, определенные методом сравнения экспериментальных и расчетных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия // *Физика твердого тела.* 1999. Т. 41. Вып. 10. С. 1724–1728.
3. *Мастеров В. Ф., Насрединов Ф., Серегин П. П., Приходько О. А., Давыдов А. В.* Сверхпроводимость и магнитное упорядочение подрешеток меди в керамиках $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+y}$ // *Физика твердого тела.* 1997. Т. 39. Вып. 6. С. 982–984.
4. *Мастеров В. Ф., Насрединов Ф. С., Серегин Н. П., Серегин П. П.* Эмиссионная мёссбауэровская спектроскопия на изотопах ^{61}Cu (^{61}Ni) и ^{133}Ba (^{133}Cs) в $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ // *Физика твердого тела.* 1998. Т. 40. Вып. 4. С. 606–608.
5. *Насрединов Ф. С., Мастеров В. Ф., Серегин П. П., Алтамишев П., Шадрин Е. Б., Щербатюк О. К.* Параметры тензора ГЭП в узлах меди решетки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ // *Физика твердого тела.* 1992. Т. 34. Вып. 4. С. 1313–1316.
6. *Насрединов Ф. С., Серегин П. П., Мастеров В. Ф., Саидов Ч. С.* Сверхтонкие взаимодействия в узлах меди решеток ВТСП, изученные методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{61}Cu (^{61}Ni) // *Сверхпроводимость: физика, химия, технология.* 1994. Т. 7. Вып. 3. С. 460–466.
7. *Насрединов Ф. С., Серегин П. П., Мастеров В. Ф., Саидов Ч. С.* Комбинированное магнитное и электрическое квадрупольное сверхтонкое взаимодействие в узлах меди ВТСП, изученное методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{61}Cu (^{61}Ni) // *Физика твердого тела.* 1993. Т. 35. Вып. 8. С. 2187–2195.

8. Немов С. А., Серегин П. П., Серегин Н. П., Давыдов А. В. Ядерное сверхтонкое взаимодействие в узлах меди решеток высокотемпературных сверхпроводников, изученное методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии а изотопе $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 6. С. 969–971.
9. Серегин П. П., Насрединов Ф. С., Мастеров В. Ф., Дарибаева Г. Т. Определение параметров тензора ГЭП в узлах решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1990. Т. 51. Вып. 11. С. 593–597.
10. Bordovsky G., Marchenko A., and Seregin P. Mossbauer of Negative Centers in Semiconductors and Superconductors. Identification, Properties, and Applicaton. Academic Publishing GmbH & Co. 2012. 499 p.
11. Gutlich P., Bill E., and Trautwein A. X. Mossbauer spectroscopy and transition metal chemistry // Fundamentals and applications. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. 2011.
12. Seregin P. P., Masterov V. F., Nasredinov F. S., Seregin N. P. Correlations of the ^{63}Cu NQR/NMR data with the $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ emission Mössbauer data for HTSC lattices as a tool for the determination of atomic charges // Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Physics. 1997. Т. 201. № 1. P. 269–275.

REFERENCES

1. Masterov V. F., Nasredinov F. S., Seregin P. P., Saidov Ch. S., Shadrin E. B., Shcherbatjuk O. K. Tenzor kristallicheskogo GEP v uzlah medi reshetok $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Koeffitsient Shternhejmerna dlja tsentrov Cu^{2+} // Fizika tverdogo tela. 1992. Т. 34. Vyp. 10. S. 3269–3273.
2. Masterov V. F., Nasredinov F. S., Seregin N. P., Seregin P. P. Zarjady atomov v re-shetkah $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, opredelennye metodom sravnenija eksperimental'nyh i raschetnyh parametrov jadernogo kvadрупol'nogo vzaimodejstvija // Fizika tverdogo tela. 1999. Т. 41. Vyp. 10. S. 1724–1728.
3. Masterov V. F., Nasredinov F., Seregin P. P., Prihod'ko O. A., Davydov A. V. Sverh-provodimost' i magnitnoe uporjadochenie podreshetok medi v keramikah $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+y}$ // Fizika tverdogo tela. 1997. Т. 39. Vyp. 6. S. 982–984.
4. Masterov V. F., Nasredinov F. S., Seregin N. P., Seregin P. P. Emisionnaja mes-sbauerovskaja spektroskopija na izotopah $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ и $^{133}\text{Ba}(^{133}\text{Cs})$ в $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ // Fizika tverdogo tela. 1998. Т. 40. Vyp. 4. S. 606–608.
5. Nasredinov F. S., Masterov V. F., Seregin P. P., Alpamishev P., Shadrin E. B., Werbatjuk O. K. Parametry tenzora GJEP v uzlah medi reshetki $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ // Fizika tverdogo tela. 1992. Т. 34. Vyp. 4. S. 1313–1316.
6. Nasredinov F. S., Seregin P. P., Masterov V. F., Saidov Ch. S. Sverhтонкие vzaimo-dejstvija v uzlah medi reshetok VTSP, izuchennye metodom emissionnoj messbauerovskoj spektroskopii na izotope $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ // Sverhprovodimost': fizika, himija, tehnologija. 1994. Т. 7. Vyp. 3. S. 460–466.
7. Nasredinov F. S., Seregin P. P., Masterov V. F., Saidov Ch. S. Kombinirovannoe magnitnoe i elektricheskoe kvadрупol'noe sverhтонкое vzaimodejstvie v uzlah medi VTSP, izuchennoe metodom emissionnoj messbauerovskoj spektroskopii na izotope $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ // Fizika tverdogo tela. 1993. Т. 35. Vyp. 8. S. 2187–2195.
8. Nemov S. A., Seregin P. P., Seregin N. P., Davydov A. V. Jadernoe sverhтонкое vzai-modejstvie v uzlah medi reshetok vysokotemperaturnyh sverhprovodnikov, izuchennoe metodom jemissionnoj messbauerovskoj spektroskopii a izotope $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ // Fizika tverdogo tela. 2004. Т. 46. Vyp. 6. S. 969–971.
9. Seregin P. P., Nasredinov F. S., Masterov V. F., Daribaeva G. T. Opredelenie parametrov tenzora GEP v uzlah reshetki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ metodom emissionnoj messbauerovskoj spektroskopii // Pis'ma v Zhurnal eksperimental'noj i teoreticheskoj fiziki. 1990. Т. 51. Vyp. 11. S. 593–597.
10. Bordovsky G., Marchenko A., and Seregin P. Mossbauer of Negative Tsenters in Semi-conductors and Superconductors. Identification, Properties, and Applicaton. Academic Publishing GmbH & Co. 2012. 499 p.
11. Gutlich P., Bill E., and Trautwein A. X. Mossbauer spectroscopy and transition metal chemistry. Fundamentals and applications. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, 2011.
12. Seregin P. P., Masterov V. F., Nasredinov F. S., Seregin N. P. Correlations of the ^{63}Cu NQR/NMR data with the $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ emission Mössbauer data for HTSC lattices as a tool for the determination of atomic charges // Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Phys-ics. 1997. Т. 201. № 1. S. 269–275.