

**ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ В РЕШЕТКАХ $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$,
ОПРЕДЕЛЕННЫЕ МЕТОДОМ СОПОСТАВЛЕНИЯ ДАННЫХ ЯМР ^{63}Cu И
МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$**

(Текст сформирован искусственным интеллектом)

Марченко А.В.¹, Баймирзаева Т.Э.²

доктор физ.-мат. наук, профессор, профессор РГПУ им. А.И. Герцена,

г. Санкт-Петербург, РФ

магистрант 2 курса РГПУ им. А.И. Герцена (гражданство Узбекистан),

г. Санкт-Петербург, РФ

Аннотация: Продemonстрировано, что для большинства металлоксидов меди $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($R = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Er, Tm, Yb}$) имеют место линейные зависимости между постоянными квадрупольного взаимодействия на ядрах ^{63}Cu (данные ЯМР на изотопе ^{63}Cu) и на ядрах ^{67}Zn (C_{Zn}) (данные мессбауэровской спектроскопии (МС) на изотопах $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$). Указанные зависимости позволяют оценить справедливость моделей распределения зарядов по узлам решеток, предлагаемых для сверхпроводящих керамик.

Ключевые слова: Высокотемпературная сверхпроводимость, мессбауэровская спектроскопия, ядерный магнитный резонанс.

Эффективным методом определения пространственного распределения электронных дефектов в решетках сверхпроводящих металлоксидов меди $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ служит сравнение экспериментально определенных и рассчитанных параметров тензора градиента электрического поля ($\Gamma_{\text{ЭП}}$) для медных узлов решетки (поскольку именно эти атомы входят в состав всех металлоксидов меди и считается установленным, что сверхпроводимость осуществляется по плоскостям типа Cu-O_2). Существует два основных метода определения параметров тензора $\Gamma_{\text{ЭП}}$ в узлах меди - это ядерный магнитный резонанс (ЯМР) на изотопе ^{63}Cu , а также эмиссионная мессбауэровская спектроскопия (ЭМС) на изотопах $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$. Результаты экспериментальных исследований с использованием указанных методик представляются в виде постоянной квадрупольного взаимодействия $C = eQU_{zz}$ и параметра асимметрии $\eta = (U_{xx} - U_{yy})/U_{zz}$ (здесь Q – квадрупольный момент ядра-зонда, x, y, z – главные оси тензора $\Gamma_{\text{ЭП}}$, U_{xx}, U_{yy}, U_{zz} —компоненты диагонализированного тензора $\Gamma_{\text{ЭП}}$ на ядре-

зонде, причем $U_{xx} + U_{yy} + U_{zz} = 0$ и $|U_{xx}| < |U_{yy}| < |U_{zz}|$.

Для зонда $^{63}\text{Cu}^{2+}$ ГЭП на ядре-зонде создается ионами кристаллической решетки (решеточный ГЭП) и несферической валентной оболочкой атома-зонда (валентный ГЭП), причем: $eQU_{zz} = eQ(1 - \gamma)V_{zz} + eQ(1 - R)W_{zz}$, где U_{zz} , V_{zz} , W_{zz} – главные компоненты тензоров суммарного, решеточного и валентного ГЭП для зонда $^{63}\text{Cu}^{2+}$ и $^{61}\text{Ni}^{2+}$, γ и R – коэффициенты Штернхеймера для этих ионов. Для зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ практически отсутствует вклад в ГЭП от несферических валентных электронов и, как следствие, имеем $eQU_{zz} \approx eQ(1 - \gamma)V_{zz}$, где U_{zz} , V_{zz} – главные компоненты тензоров суммарного и кристаллического ГЭП для $^{67}\text{Zn}^{2+}$, γ – коэффициент Штернхеймера иона Zn^{2+} .

В настоящей работе установлены зависимости между данными ЯМР на изотопе ^{63}Cu и данными мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) в металлооксидах меди $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($R = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Er, Tm, Yb}$), позволяющие судить о зарядовом состоянии атомов в решетках металлооксидов двухвалентной меди.

Данные ЯМР и мессбауэровской спектроскопии получены при температуре жидкого азота, когда все исследованные соединения переходят в сверхпроводящее состояние. Для меди использовались литературные данные ЯМР на изотопе ^{63}Cu [Takatsuka T. et al. Physica C: Superconductivity. 1991. V. 185-189. P. 1071–1072.], а для цинка использовались полученные нами данные. Следует иметь в виду, что в структуре $\text{RBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ имеется два кристаллографически неэквивалентных узлах меди Cu1 и Cu2 , заселенных в соотношении 1:2. Для получения информации о валентном состоянии атомов меди были также измерены аналогичные данные для соединений одновалентной меди Cu_2O , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.

Поскольку метод ЯМР позволяет определить величину постоянной квадрупольного взаимодействия меди C_{Cu} с точностью до знака, то на рисунке приведены зависимости $|C_{\text{Cu1}}| = f(C_{\text{Zn}})$, $|C_{\text{Cu2}}| = f(C_{\text{Cu}})$, $|C_{\text{Cu+}}| = f(C_{\text{Zn}})$ и $C_{\text{Ni}} = f(C_{\text{Zn}})$, здесь C – постоянные квадрупольного взаимодействия для соответствующих зондов. Оказалось, что экспериментальные точки, отвечающие центрам двухвалентной меди в YBaCuO (C_{Cu1} и C_{Cu2}) и центрам одновалентной меди (C_{+}), ложатся на различные прямые, определяемые соотношениями

$$|C_{\text{Cu1}}| = -8,93C_{\text{Zn}} + 181,2 \quad R^2 = 0,96 \quad (1)$$

$$|C_{\text{Cu2}}| = -9,88C_{\text{Zn}} + 144,8 \quad R^2 = 0,96 \quad (2)$$

$$|C_{\text{Cu+}}| = -1,49C_{\text{Zn}} + 23,0 \quad R^2 = 0,99 \quad (3)$$

(R^2 – коэффициент корреляции, показывающий насколько отклоняется расчетная модель от идеальной, $0 \leq R^2 \leq 1$), а зависимости (1 – 3) не связаны с неопределенностью отбора моделей зарядового распределения в решетках ВТСП и из них следует, что

- линейные зависимости (1 – 3) являются следствием того, что каждая группа центров меди (Cu1 , Cu2 и Cu^{+}) обладает фиксированной, отличной от других групп, величиной

валентной составляющей $\GammaЭП$;

- уменьшение всех $|C_{Cu1}|$, $|C_{Cu1}|$ и $|C_{Cu+}|$ с увеличением C_{Zn} свидетельствует о противоположных знаках валентного и кристаллического вкладов в $\GammaЭП$ для центров одновалентной (Cu^+) и двухвалентной меди ($Cu1$, $Cu2$);

- зависимости $|C_{Cu}| = f(C_{Zn})$ позволяют определять валентное состояние меди в металлооксидах.