

На правах рукописи  
УДК: 538.915

**Доронин Вячеслав Александрович**

**СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ  
АТОМОВ В СВЕРХПРОВОДНИКАХ НА ОСНОВЕ  
МЕТАЛЛОКСИДОВ МЕДИ, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ МЕТОДОМ  
ЭМИССИОННОЙ МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2020

Работа выполнена на кафедре физической электроники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»

**Научный руководитель:**

доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физической электроники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»

**Марченко Алла Валентиновна**

**Официальные оппоненты:**

доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры экспериментальной физики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

**Насрединов Фарит Сабирович**

доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

**Семенов Валентин Георгиевич**

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе» РАН.

Защита состоится «14» мая 2020 г. в 15<sup>00</sup> на заседании объединенного совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 999.069.02, созданного на базе Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена, Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики, по адресу: 191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48, корп. 3, ауд. 52.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена, (191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48, корп. 5) и на сайте университета по адресу: [https://dissr.herzen.spb.ru/Preview/Karta/karta\\_000000613.html](https://dissr.herzen.spb.ru/Preview/Karta/karta_000000613.html)

Автореферат разослан «4» марта 2020 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Анисимова Надежда Ивановна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Явление сверхпроводимости в металлоксидах меди (МОМ) (типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ) было открыто в 1986 году и к настоящему времени благодаря этим исследованиям возникла новая область знаний – физика высокотемпературной сверхпроводимости. Перечисленные выше высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) были получены из антиферромагнитных соединений типа  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (где R – иттрий или редкоземельные металлы, РЗМ),  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  методами гетеровалентного замещения или контролируемого изменения степени окисления меди. Очевидно, что оба указанных метода приводят к изменению зарядового (валентного) состояния атомов сверхпроводящих соединений по сравнению с зарядовыми состояниями этих атомов в диэлектрических соединениях. В связи с этим, одной из актуальных проблем физики высокотемпературной сверхпроводимости является определение эффективных зарядов (ЭЗ) атомов в кристаллических решетках сверхпроводящих и диэлектрических соединений (под понятием «эффективный заряд атома» понимается заряд атома, определенный конкретным экспериментальным методом). Экспериментально определенные эффективные заряды атомных центров в различных узлах кристаллических решеток сверхпроводящих и диэлектрических соединений позволяют ограничить число моделей, используемых в квантово-механических расчетах электронных свойств высокотемпературных сверхпроводников.

Одним из перспективных методов экспериментального определения ЭЗ атомных центров в кристаллических решетках сверхпроводящих и диэлектрических МОМ является метод сравнения экспериментально определенных и теоретически рассчитанных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия (ЯКВ), описывающего взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра атома-зонда, находящегося в конкретном узле кристаллической решетки, с тензором градиента электрического поля (ГЭП) в этом узле. Под термином «атом-зонд» или «зонд» понимается атом, ядро которого может служить объектом исследования одним из экспериментальных методов определения параметров ЯКВ.

Тензор суммарного ГЭП характеризуется параметрами:

$$U_{zz} = (1 - \gamma)V_{zz} + (1 - R_0)W_{zz} \quad (1)$$

$$\eta = (U_{yy} - U_{xx})/U_{zz}, \quad (2)$$

где  $U_{ii}$ ,  $V_{ii}$ , и  $W_{ii}$  - компоненты диагонализированных тензоров от суммарного, решеточного и валентного ГЭП,  $U_{zz}$ ,  $V_{zz}$  и  $W_{zz}$  – главные компоненты этих тензоров,  $\eta$  - параметр асимметрии тензора суммарного ГЭП,  $\gamma$ ,  $R_0$  - коэффициенты Штернхеймера.

Полностью (или наполовину) заполненные оболочки зонда создают нулевой ГЭП на ядре и такой зонд называется «решеточным». При расчетах суммарного и валентного ГЭП используются квантово-механические методы, однако многочисленные попытки расчета параметров тензора суммарного ГЭП для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  были безуспешны [1]. При расчетах решеточного ГЭП используется модель точечных зарядов (МТЗ) и требуется знание только рентгеноструктурных данных (постоянных решетки, координат атомов в расширенной элементарной ячейке). Абсолютные значения эффективных зарядов атомов можно определить в результате сопоставления расчетных и экспериментальных параметров ЯКВ для решеточных атомов-зондов. Данные заряды создают кулоновский потенциал электрического поля в узлах кристаллических решеток и, следовательно, несут информацию о валентном состоянии атомов в данных кристаллах.

Параметрами ядерного квадрупольного взаимодействия для решеточных атомов-зондов являются параметр асимметрии тензора ГЭП

$$\eta_{exp} = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz} \quad (3)$$

и постоянная квадрупольного взаимодействия

$$C_{exp} = eQV_{zz} (1 - \gamma) = \alpha V_{zz}, \quad (4)$$

где  $\alpha = eQ(1 - \gamma)$  и  $eQ$  – квадрупольный момент ядра-зонда.

Указанные параметры ЯКВ могут быть определены с помощью решеточных зондов методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР), ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), абсорбционной и эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии (АМС и ЭМС). Естественно, для реализации программы сопоставления расчетных и экспериментальных параметров тензора ГЭП с целью получения информации об ЭЗ атомов в кристаллических решетках необходимо использование решеточных зондов, для которых заранее известно их положение в решетке, и исключена возможность внедрения в решетку точечных дефектов вместе с зондом.

Однако при использовании методов ЯМР, ЯКР и АМС для определения параметров ЯКВ в металлоксидах меди возникает трудность принципиального плана: металлоксиды меди не имеют в своем составе решеточных зондов, пригодных для использования указанными методами. Конечно, в случае АМС возможно введение в состав исследуемого соединения примесного решеточного мёссбауэровского зонда, од-

нако интерпретация мёссбауэровских данных по примесным зондам наталкивается на проблему определения положения зондов в кристаллической решетке.

В случае рассмотрения соединений  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  все эти условия выполняются для ЭМС на изотопах  $^{57}\text{Co}$ ( $^{57m}\text{Fe}$ ) [электронный захват в  $^{57}\text{Co}^{2+}$  в узлах меди приводит к возникновению решеточного зонда  $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ ],  $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) [после бета-распада  $^{67}\text{Cu}$  в узлах меди возникает решеточный зонд  $^{67}\text{Zn}^{2+}$ ],  $^{67}\text{Ga}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) [после электронного захвата в  $^{67}\text{Ga}$  в узлах иттрия или РЗМ возникает решеточный зонд  $^{67}\text{Zn}^{2+}$ ] и  $^{155}\text{Eu}$ ( $^{155}\text{Gd}$ ) [после бета-распада  $^{155}\text{Eu}$  в узлах иттрия или РЗМ возникает решеточный зонд  $^{155}\text{Gd}^{3+}$ ]. Применение данных изотопов открывает возможность провести сравнение экспериментальных и теоретически рассчитанных параметров ЯКВ с целью определения ЭЗ атомов в кристаллических решетках перечисленных выше сверхпроводящих и диэлектрических соединений металлоксидов меди.

Однако такое сравнение зачастую оказывается невозможным по двум причинам. Во-первых, согласно соотношению (4) для определения ЭЗ атомов необходимо знание коэффициента  $\alpha = eQ(1 - \gamma)$ , т.е. знание квадрупольного момента ядра атома-зонда и коэффициента Штернхеймера для атома-зонда, теоретический расчет которых методами квантовой механики оказывается недостаточно надежным. Для преодоления этой проблемы было предложено проводить сравнение величин  $V_{zz1}/V_{zz2}$  и  $C_{\text{exp1}}/C_{\text{exp2}}$ , где  $V_{zz1}$ ,  $V_{zz2}$  – главные компоненты тензора решеточного ГЭП в структурно неэквивалентных узлах 1 и 2, занятых решеточным атомом-зондом, а  $C_{\text{exp1}}$  и  $C_{\text{exp2}}$  – постоянные квадрупольного взаимодействия для решеточного зонда в этих узлах (т.е. предлагается исключить из рассмотрения  $eQ$  и  $\gamma$ ). Но при таком сравнении эффективные заряды атомов определяются в относительных единицах, что, естественно, снижает ценность получаемой информации. Тем не менее, преодоление этой проблемы возможно, если экспериментально определить коэффициенты  $\alpha = eQ(1 - \gamma)$  для решеточных зондов  $^{57}\text{Fe}^{3+}$ ,  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  и  $^{155}\text{Gd}^{3+}$ .

Во-вторых, все перечисленные выше решеточные зонды находятся в катионных узлах кристаллических решеток, тогда как для определения абсолютных значений ЭЗ атомов необходимо знание параметров ЯКВ хотя бы для одного решеточного зонда в кислородной подрешетке. Не исключено, что в некоторых структурных позициях атом кислорода может рассматриваться как решеточный зонд  $^{17}\text{O}^{2-}$  и если экспериментально определить для такого зонда коэффициент  $\alpha = eQ(1 - \gamma)$ , то это позволит определить абсолютные значения эффективных зарядов всех атомов в кристаллических решетках.

ских решетках ВТСП (если использовать литературные данные ЯМР/ЯКР на изотопе  $^{17}\text{O}$ ).

При изучении металлоксидов меди методом ЭМС наибольший интерес представляют исследования комбинированного электрического и магнитного квадрупольного взаимодействия (сверхтонкие взаимодействия) в случае, когда мёссбауэровский атом-зонд располагается в узлах меди. Для проведения исследований такого рода наряду с ЭМС на изотопах  $^{67}\text{Cu} (^{67}\text{Zn})$  целесообразно использовать ЭМС на изотопах  $^{61}\text{Cu} (^{61}\text{Ni})$ , поскольку зонд  $^{61}\text{Ni}^{2+}$  наиболее эффективен при исследовании магнитоупорядоченных матриц. В качестве объектов исследования были выбраны  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , оксиды меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ), магния ( $\text{MgO}$ ) и никеля ( $\text{NiO}$ ).

### Цели диссертационной работы

1. Методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{57}\text{Co} (^{57m}\text{Fe})$ ,  $^{67}\text{Cu} (^{67}\text{Zn})$ ,  $^{67}\text{Ga} (^{67}\text{Zn})$  и  $^{155}\text{Eu} (^{155}\text{Gd})$  получить информацию о параметрах ядерного квадрупольного взаимодействия в узлах меди, иттрия и редкоземельных металлов кристаллических решеток сверхпроводящих и диэлектрических соединений металлоксидов меди  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  [R - редкоземельный металл (РЗМ)],  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ .

2. В рамках модели точечных зарядов рассчитать параметры тензора решеточного ГЭП для всех подрешеток сверхпроводящих и диэлектрических соединений  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ .

3. Используя собственные оригинальные данные ЭМС на изотопах  $^{57}\text{Co} (^{57m}\text{Fe})$ ,  $^{67}\text{Cu} (^{67}\text{Zn})$ ,  $^{67}\text{Ga} (^{67}\text{Zn})$  и  $^{155}\text{Eu} (^{155}\text{Gd})$ , а также литературные данные ЯМР/ЯКР на изотопе  $^{17}\text{O}$  провести сравнение экспериментальных и расчетных параметров ЯКВ в узлах меди, редкоземельных металлов и кислорода для кристаллических решеток соединений  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  и определить абсолютные значения эффективных зарядов (ЭЗ) всех атомов в указанных соединениях.

4. Метод ЭМС на изотопах  $^{61}\text{Cu} (^{61}\text{Ni})$  и  $^{67}\text{Cu} (^{67}\text{Zn})$  использовать для определения параметров комбинированного сверхтонкого взаимодействия в узлах меди кристаллических решеток металлоксидов меди с целью установления корреляционных соотношений между постоянными квадрупольного взаимодействия для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  и  $^{61}\text{Ni}^{2+}$  и главной компонентой тензора решеточного ГЭП, которые позволят оценивать справедливость различных моделей распределения зарядовых состояний атомных центров в кристаллах.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи:

- разработать и реализовать методологию определения абсолютных значений ЭЗ атомов в кристаллических решетках МОМ путем сравнения экспериментально определенных параметров ЯКВ [ЭМС на изотопах  $^{57}\text{Co}$ ( $^{57m}\text{Fe}$ ),  $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ),  $^{67}\text{Ga}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{155}\text{Eu}$ ( $^{155}\text{Gd}$ )] и расчетных параметров (МТЗ) тензора РГЭП;

- реализовать методологию экспериментального исследования комбинированного сверхтонкого взаимодействия в узлах меди решеток сверхпроводящих и диэлектрических МОМ методом ЭМС на изотопах  $^{61}\text{Cu}$ ( $^{61}\text{Ni}$ ).

### **Научная новизна диссертационной работы**

1. Методом сопоставления расчетных и экспериментальных параметров ЯКВ на решеточных атомах-зондах для узлов меди, иттрия и кислорода определены абсолютные значения эффективных зарядов всех атомов в решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , которые соответствуют их традиционным электронным состояниям, за исключением цепочечного  $\text{O}(4)$  и планарного  $\text{O}(3)$  кислорода, что объясняется локализацией на них дырок, появляющихся вследствие нестехиометричности кристаллической решетки.

2. Методом сопоставления расчетных и экспериментальных параметров ЯКВ на решеточных зонах для узлов меди, лантана и кислорода определены абсолютные значения эффективных зарядов всех атомов в кристаллических решетках твердых растворов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , отвечающие их традиционным электронным состояниям, за исключением атомов плоскостного кислорода  $\text{O}(2)$ , что является следствием локализации на них дырок, возникающих при аливалентном замещении ионов  $\text{La}^{3+}$  на ионы  $\text{Sr}^{2+}$ .

3. Методом сопоставления расчетных и экспериментальных параметров ЯКВ на решеточных зонах для узлов меди решеток  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  продемонстрировано, что аливалентное замещение ионов  $\text{Nd}^{3+}$  на  $\text{Ce}^{4+}$  сопровождается локализацией электронов преимущественно на атомах плоскостного кислорода  $\text{O}(2)$  (они находятся в одной плоскости с атомами меди).

4. Полученные экспериментальные данные ЭМС на изотопах  $^{61}\text{Cu}$ ( $^{61}\text{Ni}$ ) для диэлектрических металлоксидов меди ( $\text{CuO}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ) отвечают квадрупольному и зеемановскому взаимодействию ядер  $^{61}\text{Ni}$  с локальными полями в узлах меди, тогда как для сверхпроводящих металлоксидов ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ) спектры соответствуют взаимодействию квадрупольного момента ядер  $^{61}\text{Ni}$  с тензором ГЭП. Наблюдаемая линейная зависимость между  $C_{\text{Ni}}$  и  $V_{zz}$  означает постоянство валентного вклада в тензор суммарного ГЭП на атоме-зонде  $^{61}\text{Ni}^{2+}$ .

5. Полученные линейные корреляционные соотношения между постоянными квадрупольного взаимодействия для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  и  $^{61}\text{Ni}^{2+}$  и главной компонентой

тензора решеточного ГЭП позволяют оценить справедливость различных моделей распределения зарядовых состояний атомных центров в кристаллах.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Абсолютные значения эффективных зарядов всех атомов сверхпроводящих соединений  $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ , определенные методом сопоставления расчетных и экспериментальных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия для решеточных зондов, не меняются в пределах погрешности их измерений при сверхпроводящем фазовом переходе и соответствуют их традиционным валентностям, за исключением ионов цепочечного и планарного кислородов, что объясняется локализацией электронных дефектов (дырок или электронов) на соответствующих атомах кислорода.

2. Абсолютные значения эффективных зарядов всех атомов сверхпроводящих ( $0 < x < 0.3$ ) и диэлектрических ( $x > 0.3$ ) соединений  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ , определенные методом сопоставления расчетных и экспериментальных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия для решеточных зондов, не меняются в пределах погрешности их измерений при сверхпроводящем фазовом переходе и соответствуют их традиционным валентностям, за исключением ионов плоскостного кислорода, что объясняется локализацией электронных дефектов (дырок или электронов) на соответствующих атомах кислорода.

3. Линейные корреляционные соотношения между постоянными квадрупольного взаимодействия для центров  $^{67}Zn^{2+}$  и  $^{61}Ni^{2+}$  и главной компонентой тензора решеточного ГЭП позволяют оценить справедливость различных моделей распределения зарядовых состояний атомных центров в кристаллах.

### **Теоретическая значимость работы**

Результаты диссертационного исследования могут иметь значение для разработки теории высокотемпературной сверхпроводимости в металлоксидах меди.

### **Практическая значимость работы и использование полученных результатов**

Наряду с теоретической значимостью результаты настоящего диссертационного исследования могут служить основой для создания материалов с более высокими значениями температур перехода в сверхпроводящее состояние. Материалы диссертационного исследования используются в учебном процессе подготовки магистров наук по направлению 03.04.02 «Физика» в рамках магистерской программы «Экспериментальная и теоретическая физика конденсированных сред и сложных систем» факультета физики Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена, а также при подготовке курсовых и дипломных работ.

## **Достоверность и обоснованность результатов и выводов диссертационного исследования достигается:**

- использованием современной экспериментальной методики физики конденсированного состояния - эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии;
- воспроизводимостью результатов измерений;
- сопоставлением (когда это возможно) результатов диссертационного исследования с литературными данными;
- использованием современных методов математической обработки экспериментальных данных;
- интерпретацией экспериментальных результатов в рамках современных представлений физики конденсированного состояния.

### **Апробация результатов исследования**

Результаты диссертационного исследования изложены в 11 научных работах, 5 из которых опубликованы в реферируемых периодических изданиях, входящих в перечень ВАК РФ и базы данных Web of Science и Scopus, в материалах международных конференций - 6 статей.

Основные положения и результаты работы докладывались на Международных научных конференциях: Международной научно-практической конференции “Современные технологии в мировом научном пространстве”, Уфа, 2017 г.; Международной научно-практической конференции «Синтез науки и общества в решении глобальных проблем современности», Москва, 2017 г.; XV Международных научных чтениях памяти Капицы С.П., Москва, 2017 г.; LII Международных научных чтениях памяти И.И. Шувалова, Москва, 2019 г.; Международной научно-практической конференции “Символ науки”, Уфа, 2019 г.; XIII Всероссийском форуме студентов, аспирантов и молодых ученых “Наука и инновации в технических университетах”, Спб, 2019 г.

**Личный вклад автора:** обоснование целей исследования, выбор объектов исследования, получение всех экспериментальных данных, обобщение и анализ полученных результатов, подготовка совместно с соавторами всех опубликованных работ.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 120 страниц машинопечатного текста, включая 41 рисунок и 14 таблиц. Список литературы включает 164 наименований библиографии.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность диссертационного исследования, определяются его цель, раскрываются научная новизна, достоверность и обоснованность результатов и выводов диссертационного исследования, формулируются выносимые на защиту положения.

**В главе 1 “Мёссбауэровская спектроскопия. Сверхпроводимость” (обзор литературы)** рассмотрены основы мёссбауэровской спектроскопии и параметры мёссбауэровских спектров (коэффициент Мёссбауэра, ширина спектральной линии, изомерный сдвиг, квадрупольное и магнитное расщепление спектров). Обсуждены свойства сверхпроводников и модели высокотемпературной сверхпроводимости, а также публикации по мёссбауэровским исследованиям высокотемпературных сверхпроводников. Сформулированы цели диссертационного исследования.

**Глава 2 “Методика проведения эксперимента”** посвящена рассмотрению принципов обработки мёссбауэровских спектров. Приведены ядерные параметры мёссбауэровских изотопов  $^{155}\text{Eu}$ ( $^{155}\text{Gd}$ ),  $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ),  $^{67}\text{Ga}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ),  $^{61}\text{Cu}$ ( $^{61}\text{Ni}$ ) и  $^{57}\text{Co}$ ( $^{57m}\text{Fe}$ ), схемы распадов материнских изотопов, методы их получения, использованные стандартные поглотители, интервалы температур измерения спектров, особенности измерения спектров конкретных изотопов. Мёссбауэровские спектры снимались на промышленном спектрометре SM 4201 TERLAB.

Все керамики получали по керамической технологии (спекание исходных оксидов). Образцы  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (здесь R-редкоземельный элемент) имели орторомбическую структуру и переходили в сверхпроводящее состояние при температурах  $T_c \sim 85$  К. Образцы  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ ) были однофазными, имели структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  с температурами перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c = 25, 37, 27$  и  $< 4.2$  К соответственно для  $x = 0.1, 0.15, 0.2$  и  $0.3$ . Для соединения  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  получено  $T_c = 22$  К. Легирование керамик изотопами  $^{67}\text{Ga}$  и  $^{67}\text{Cu}$  проводилось в процессе диффузионного отжига, изотопы  $^{155}\text{Eu}$  и  $^{57}\text{Co}$  добавлялся в исходную шихту при синтезе образцов. Мёссбауэровские спектры  $^{67}\text{Ga}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) снимались при 4,2 К, а спектры  $^{57}\text{Co}$ ( $^{57m}\text{Fe}$ ) и  $^{155}\text{Eu}$ ( $^{155}\text{Gd}$ ) - при 80 К с поглотителями  $^{67}\text{ZnS}$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $^{155}\text{GdPd}_3$  соответственно.

Был проведен расчет тензора решеточного ГЭП для всех узлов решеток. Компоненты тензора ГЭП подсчитывались по формулам:

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

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  $k_i$ -иона до рассматриваемого узла. Решеточные суммы  $G_{ppk}$  и  $G_{pqk}$  подсчитывались на ЭВМ, суммирование проводилось внутри сферы радиуса 30 Å (больший радиус суммирования не давал изменения в результатах).

**В главе 3 “Эффективные заряды атомов в кристаллических решетках  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ”** представлена методика определения абсолютных значений эффективных зарядов атомов соединений  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

При расчетах тензора решеточного ГЭП соединения  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  представлялись в виде  $\text{RBa}_2\text{Cu}(1)\text{Cu}(2)_2\text{O}(1)_2\text{O}(2)_2\text{O}(3)_2\text{O}(4)$ . Индекс суммирования в (5) по подрешеткам  $k$  принимал следующие значения:

$$k = 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ 7 \ 8$$

атом R Ba Cu(1) Cu(2) O(1) O(2) O(3) O(4).

Для нахождения эффективных зарядов атомов в решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  была определена величина  $\alpha = eQ(1-\gamma) = -20.1(3) \text{ МГц}\cdot\text{\AA}^3/e$  для зонда  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  путем сравнения экспериментальных и расчетных параметров ЯКВ для  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Для сравнения расчетных и экспериментальных параметров ЯКВ использовались данные ЭМС на изотопах  $^{67}\text{Ga}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ), а также литературные данные ЯМР на изотопе  $^{17}\text{O}$  (см. табл.1).

**Таблица 1. Экспериментальные параметры ЯКВ в узлах решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$**

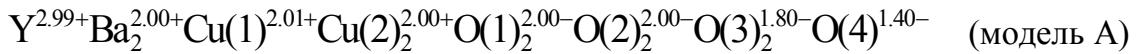
Узел	Зонд	Метод	T, K	$C_{\text{exp}}$ , МГц	$\eta_{\text{exp}}$	z-ось тензора ГЭП	Ссылка
Y	$^{67}\text{Zn}^{2+}$	ЭМС $^{67}\text{Ga}$ ( $^{67}\text{Zn}$ )	4.2	-2.2(3)	0.8(1)	<i>c</i>	[*]
Ba	$^{137}\text{Ba}^{2+}$	ЯМР/ЯКР $^{137}\text{Ba}$	300	$ 56.4(1) $	0.94(2)	<i>c</i>	[2]
Cu(1)	$^{67}\text{Zn}^2$	ЭМС $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ )	4.2	+20.1(3)	0.95(3)		[*]
Cu(2)	$^{67}\text{Zn}^{2+}$	ЭМС $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ )	4.2	+11.8(3)	$\leq 0.2$		[*]
O(1)	$^{17}\text{O}$	ЯМР/ЯКР $^{17}\text{O}$	160	$ 7.3(1) $	0.32(2)	<i>c</i>	[3, 4]
O(2)	$^{17}\text{O}$	ЯМР/ЯКР $^{17}\text{O}$	160	$ 6.4(1) $	0.24(2)	<i>b</i>	[3, 4]
O(3)	$^{17}\text{O}$	ЯМР/ЯКР $^{17}\text{O}$	160	$ 6.6(1) $	0.21(2)	<i>a</i>	[3, 4]
O(4)	$^{17}\text{O}$	ЯМР/ЯКР $^{17}\text{O}$	160	$ 10.9(1) $	0.41(2)	<i>b</i>	[3, 4]

[\*] – результаты настоящей работы.

Для определения восьми эффективных зарядов атомов была составлена система из восьми уравнений: уравнение электронейтральности; уравнение для рассчитанной главной компоненты тензора ГЭП и экспериментальной постоянной квадрупольного взаимодействия зонда  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах иттрия; уравнение для отношения экспериментальных величин постоянных квадрупольного взаимодействия зонда  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  для цепочечной и планарной меди и расчетных главных компонент тензоров ГЭП для тех же узлов; уравнение для отношения экспериментальных величин постоянных квадрупольного взаимодействия зонда  $^{17}\text{O}$  для узлов кислорода и расчетных главных компо-

мент тензоров ГЭП для тех же узлов; четыре уравнения для расчетных и экспериментальных величин параметров асимметрии тензора ГЭП узлов Cu(1), Cu(2), O(1) и O(2). Как не имеющие физического смысла были отброшены решения с отрицательными зарядами катионов или положительными зарядами анионов.

Полученные ЭЗ ионов кристаллической решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  отвечают их традиционным валентностям. Исключение составляют ионы кислорода в узлах O(4) и O(3), что объясняется локализацией дырки на центрах O(4) и O(3):



(заряды даны в единицах заряда электрона, погрешность определения зарядов  $\pm 0.02$ ). При этом не существует изменения эффективных зарядов атомов керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  при переходе через температуру сверхпроводящего перехода. Отклонения ЭЗ всех атомов, кроме атомов кислорода в узлах O(4) и O(3) от традиционных валентностей относительно малы, так что изменения параметры ЯКВ, представленные в табл. 1 в пределах погрешностей, можно получить заряды близкие к стандартным степеням окисления атомов.

Для подтверждения справедливости модели А были использованы данные ЭМС на изотопах  $^{67}\text{Ga} (^{67}\text{Zn})$  (см. рис. 1 и 2) и  $^{155}\text{Eu} (^{155}\text{Gd})$  (см. рис. 3 и 4).

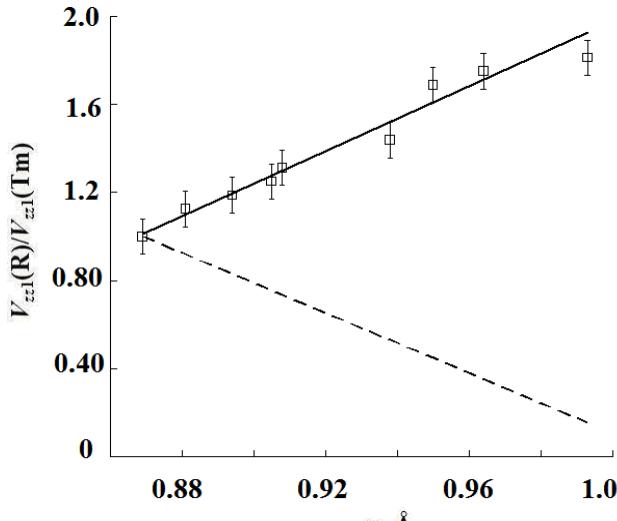


Рис. 1.

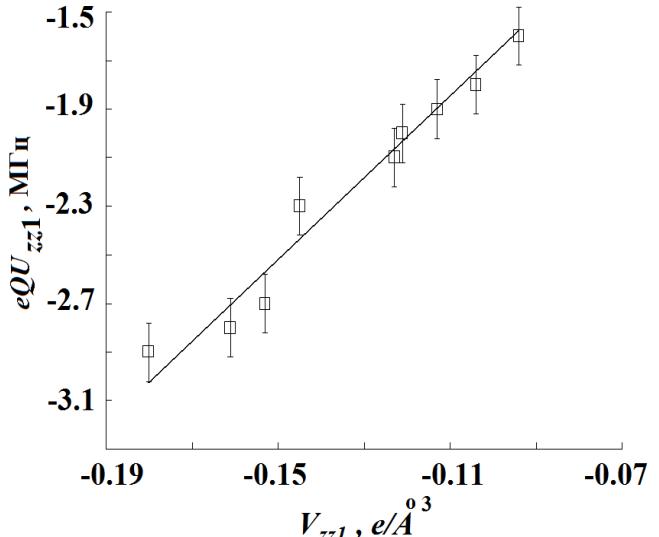


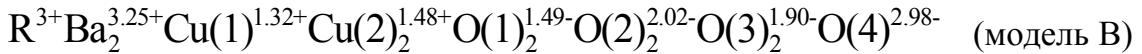
Рис. 2.

Рис. 1. Зависимости отношений  $V_{zz1}(R)/V_{zz1}(Tm)$  от радиуса  $r$  ионов  $R$  в решетках  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  для модели А (пунктирная кривая) и В (сплошная кривая). Точками представлены экспериментальные отношения  $eQU_{zz1}(R)/eQU_{zz1}(Tm)$  [данные ЭМС  $^{67}\text{Ga} (^{67}\text{Zn})$ ].

Рис. 2. Зависимость  $eQU_{zz1}$  [данные ЭМС  $^{67}\text{Ga} (^{67}\text{Zn})$ ], от расчетных значений  $V_{zz1}$  в узлах  $R$  в решетках  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  для модели А.

В случае ЭМС на изотопах  $^{67}\text{Ga} (^{67}\text{Zn})$  было проведено сравнение отношений  $eQU_{zz1}(R)/eQU_{zz1}(Tm)$  и  $V_{zz1}(R)/V_{zz1}(Tm)$  [здесь  $eQU_{zz1}(R)$  и  $eQU_{zz1}(Tm)$  – постоянные квадрупольного взаимодействия в узлах РЗМ для соединений  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и

$\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , а  $V_{zz1}(R)$  и  $V_{zz1}(\text{Tm})$  – величины  $V_{zz1}$  для соединений  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . В принципе, ожидалось, что согласование расчетных и измеренных параметров тензора решеточного ГЭП может достигаться либо для модели, которая требует наличия дырки на  $\text{O}(3)$  и  $\text{O}(4)$  (модель А), либо на мостиковом (апикальном) кислороде  $\text{O}(1)$  (модель В [1]):



На рис. 1 приведены расчетные зависимости отношений  $V_{zz1}(R)/V_{zz1}(\text{Tm})$  от радиуса ионов РЗМ  $r$  для моделей А и В вместе с экспериментальной зависимостью от  $r$  отношений  $eQU_{zz1}(R)/eQU_{zz1}(\text{Tm})$ . Видно, что согласие между экспериментальными и расчетными зависимостями достигается только для модели типа А. Были построены зависимости расчетных и экспериментальных величин параметра асимметрии тензора ГЭП для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах R для решеток  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  – только для модели А достигается согласие расчетных и экспериментальных зависимостей. На рис. 2 приведена зависимость  $eQU_{zz1}$  от  $V_{zz1}$  – линейный характер этой зависимости свидетельствует, что зонд  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  является решеточным. Зависимость на рис. 2 позволяет определить величину  $\alpha = eQ(1 - \gamma)$  для кристаллического зонда  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах иттрия решеток  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ :  $\alpha = eQ(1 - \gamma) = -19.9(3) \text{ МГц}\cdot\text{\AA}^3/e$ .

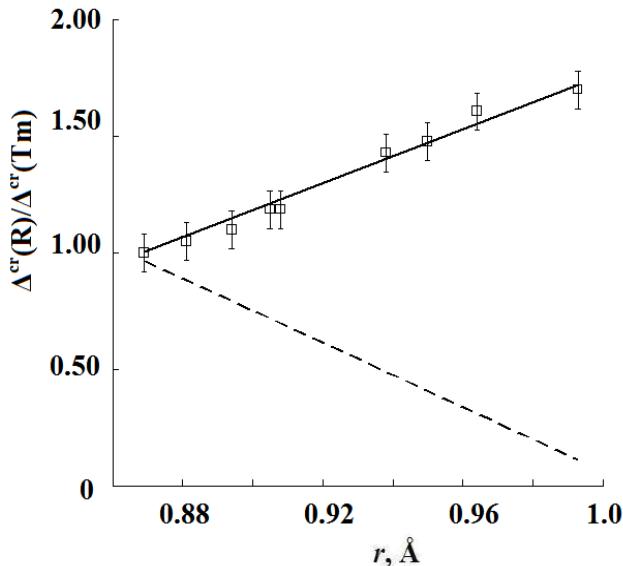


Рис. 3.

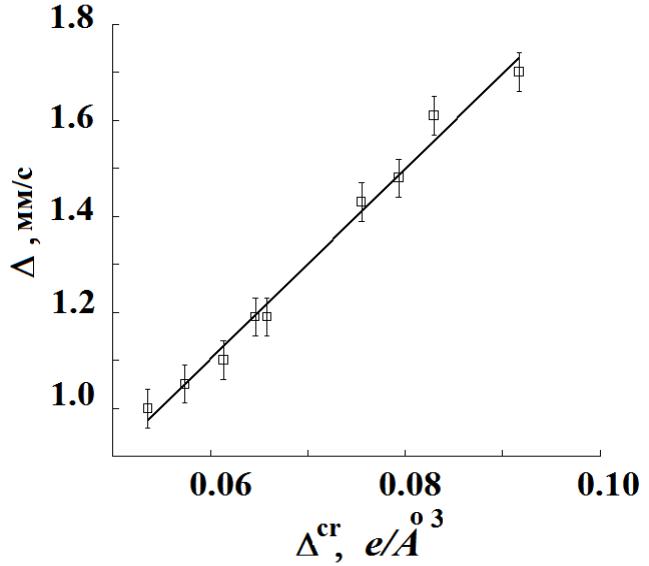


Рис. 4.

Рис. 3. Зависимость  $\Delta^{cr}(R)/\Delta^{cr}(\text{Tm})$  от радиуса  $r$  ионов  $R$  в  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  для модели А (пунктирная кривая) и В (сплошная кривая). Точками на рисунке показана экспериментальная зависимость  $\Delta(R)/\Delta(\text{Tm})$  [данные ЭМС  $^{155}\text{Eu}(\text{Gd})$ ] от  $r$  ионов металла  $R$ .

Рис. 4. Зависимость экспериментального значения квадрупольного расщепления  $\Delta$  мёссбауэровских спектров  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ :  $^{155}\text{Eu}$  от рассчитанного параметра  $\Delta^{cr}$ .

В случае ЭМС  $^{155}\text{Eu}(\text{Gd})$  были рассчитаны величины квадрупольного расщепления мёссбауэровских спектров  $^{155}\text{Gd}$  из соотношения  $\Delta^{cr} = 0.5 \times |eQV_{zz1}| \times (1 + \eta^2/3)^{1/2}$ .

На рис. 3 приведены расчетные зависимости отношений  $\Delta^{\text{cr}}(R)/\Delta^{\text{cr}}(Tm)$  от радиуса ионов РЗМ  $r$  для моделей А и В вместе с экспериментальной зависимостью от  $r$  отношений  $\Delta(R)/\Delta(Tm)$  (здесь  $\Delta^{\text{cr}}(R)$  и  $\Delta^{\text{cr}}(Tm)$  – расчетные величины квадрупольных расщепления мёссбауэровских спектров  $RBa_2Cu_3O_7$  и  $TmBa_2Cu_3O_7$ , а  $\Delta(R)$  и  $\Delta(Tm)$  – квадрупольные расщепления экспериментальных мёссбауэровских спектров  $RBa_2Cu_3O_7$  и  $TmBa_2Cu_3O_7$ ). Видно, что согласие между экспериментальными и расчетными зависимостями достигается только для модели типа А.

На рис. 4 построена зависимость экспериментальной величины  $\Delta$  от расчетной величины  $\Delta^{\text{cr}}$  – зависимость удовлетворяет модели *A* и является линейной. Линейная зависимость между  $\Delta$  и  $\Delta^{\text{cr}}$  свидетельствует о незначительном валентном вкладе в главную компоненту тензора ГЭП на ядрах  $^{155}\text{Gd}$ , а наклон прямой на рис. 4 соответствует значению  $\alpha = eQ(1 - \gamma) = 38.2(5) \text{ МГц}\cdot\text{\AA}^3/e$  для ионов  $^{155}\text{Gd}^{3+}$ .

Полученные модели распределения абсолютных значений ЭЗ по узлам решетки  $YBa_2Cu_3O_7$  мы использовали для определения коэффициентов  $\alpha = eQ(1 - \gamma)$  для центров  $^{137}\text{Ba}^{2+}$   $\alpha = eQ(1 - \gamma) = 500(20) \text{ МГц}\cdot\text{\AA}^3/e$  и центров  $^{17}\text{O}^{2-}$   $\alpha = eQ(1 - \gamma) = -14,3(2) \text{ МГц}\cdot\text{\AA}^3/e$ .

**В главе 4 “Эффективные заряды атомов в решетках  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ”** представлена методика определения абсолютных значений эффективных зарядов атомов соединений  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ .

При расчетах тензора решеточного ГЭП решетка  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  записывалась в виде  $(\text{La},\text{Sr})\text{CuO}(1)_2\text{O}(2)_2$ . Индекс суммирования в (5) по подрешеткам  $k$  принимал следующие значения:

$$k = 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4$$

атом (La,Sr) Cu O(1) O(2).

Для определения абсолютных значений эффективных зарядов атомов керамик  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  использовались данные ЭМС на изотопах  $^{67}\text{Cu}$  и  $^{67}\text{Ga}$ , литературные данные ЯМР/ЯКР на изотопе  $^{17}\text{O}$ , а также величины  $\alpha_{\text{Zn}} = eQ(1 - \gamma) = -19.9(3) \text{ МГц}\cdot\text{\AA}^3/e$  для решеточного зонда  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  и  $\alpha_{\text{O}} = eQ(1 - \gamma) = -14,2(2) \text{ МГц}\cdot\text{\AA}^3/e$  для решеточного зонда  $^{17}\text{O}^{2-}$ . Для определения эффективных зарядов решетки  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  была составлена система из четырех уравнений: уравнение электронейтральности; уравнение, связывающее главную компоненту расчетного значения тензора ГЭП  $V_{zz1}$  и постоянную квадрупольного взаимодействия  $C_1$  (зонд  $^{67}\text{Zn}$  в узлах лантана); уравнение, связывающее главную компоненту расчетного значения тензора ГЭП  $V_{zz2}$  и величину постоянной квадрупольного взаимодействия  $C_2$  (зонд  $^{67}\text{Zn}$  в узлах меди); уравнение связывающее главную компоненту расчетного значения тензора ГЭП  $V_{zz3}$  и

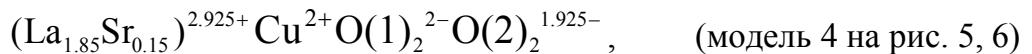
величины постоянной квадрупольного взаимодействия  $C_3$  (зонд  $^{17}\text{O}$  в узлах апикального кислорода). Экспериментальные данные, необходимые для составления системы из четырех уравнений с целью определения абсолютных значений эффективных зарядов атомов в решетке  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  сведены в таблицу 2.

**Таблица 2. Экспериментальные параметры ЯКВ в узлах решетки  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$**

Узел	Зонд	Метод	$C_{\text{exp}}$ , Гц	$\eta_{\text{exp}}$	Ссылка
La, Sr	$^{67}\text{Zn}^{2+}$	ЭМС $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$	-2.7(2)	$\leq 0.2$	[*]
Cu	$^{67}\text{Zn}^{2+}$	ЭМС $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$	11.4(5)	$\leq 0.2$	[*]
O(1)	$^{17}\text{O}^{2-}$	ЯМР/ЯКР $^{17}\text{O}$	1.33(13)	0.0	[5]
O(2)	$^{17}\text{O}^{2-}$	ЯМР/ЯКР $^{17}\text{O}$	4.6(2)	0.36(2)	[5]

[\*] – результаты настоящей работы.

Эффективные заряды (в единицах заряда электрона с погрешностью  $\pm 0.02$ ), полученные с использованием данных таблицы 2, соответствуют модели



отвечающей пониженному заряду атомов O(2), что указывает на возникновение дырки (ее локализации) в электронной оболочке кислорода O(2).

Подтверждение полученной модели пространственного распределения электронных дефектов в решетках  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.1 - 1.0$ ) было получено в результате сравнения расчетных зависимостей  $P(x) = [V_{zz}]_x/[V_{zz}]_{x=0.1}$  и экспериментальных зависимостей  $P_{\text{exp}}(x) = [eQU_{zz}]_x/[eQU_{zz}]_{x=0.1}$  в катионных узлах. Экспериментальные данные были получены на следующих материнских изотопах:  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ ,  $^{57}\text{Co}(^{57m}\text{Fe})$ ,  $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$  и  $^{155}\text{Eu}(^{155}\text{Gd})$ . Указанные зависимости  $P(x) = [V_{zz}]_x/[V_{zz}]_{x=0.1}$  и  $P_{\text{exp}}(x) = [eQU_{zz}]_x/[eQU_{zz}]_{x=0.1}$  были получены для узлов меди и лантана и представлены на рис. 5 и рис. 6. Расчет значений  $P(x)$  был проведен для четырех моделей: (1) дырка находится в подрешетке меди; (2) дырка находится в подрешетке апикального кислорода; (3) дырка находится в подрешетке планарного кислорода; (4) дырка распределена между подрешетками апикального и планарного кислорода. Зависимости  $P(x)$  для всех узлов аппроксимированы квадратичными полиномами. Уменьшение величины постоянной квадрупольного взаимодействия  $eQU_{zz}$  в узлах меди и лантана с ростом индекса  $x$  для мёссбауэровских зондов  $^{67}\text{Zn}^{2+}$ ,  $^{57m}\text{Fe}^{3+}$  и  $^{155}\text{Gd}^{3+}$  может быть объяснено тем, что дырка, возникающая в результате замещения трехвалентного лантана на двухвалентный стронций в структуре  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , локализуется преимущественно в подрешетке планарного кислорода. Следует отметить, что измерения эмиссионных мёссбауэровских спектров  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  и  $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$  керамики  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  при температурах как выше  $T_c$ , так и ниже  $T_c$  демонстрируют отсутствие температурной зависимости параметров ЯКВ в пределах погрешности их измерений. Иными словами, не существует изменения эффективных зарядов атомов керамики  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  при пе-

реходе через температуру сверхпроводящего перехода в пределах погрешности их измерений.

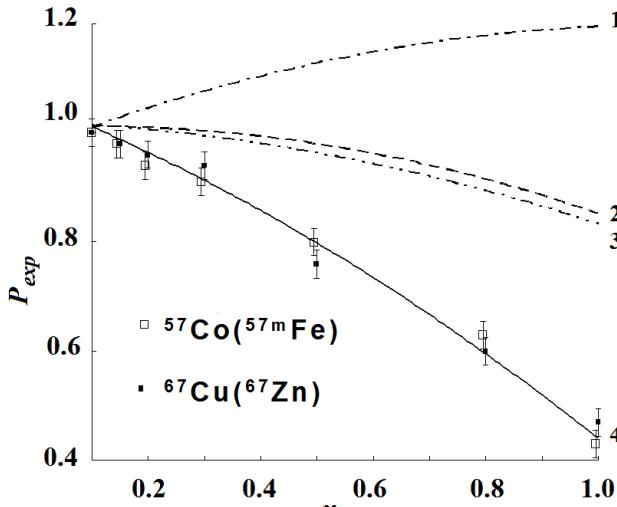


Рис. 5.

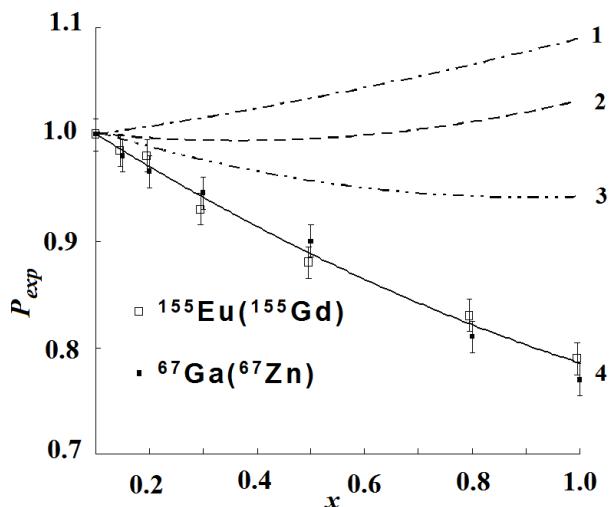


Рис. 6.

Рис. 5. Зависимости  $P(x) = [V_{zz}]_x / [V_{zz}]_{x=0.1}$  (кривые) и  $P_{exp}(x) = [eQU_{zz}]_x / [eQU_{zz}]_{x=0.1}$  (светлые и заливные квадраты) для узлов меди  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  в рамках экспериментальной (4), и литературных (1-3) моделей распределения ЭЗ: (1) - дырка находится в подрешетке меди; (2) - дырка находится в подрешетке апикального кислорода; (3) - дырка находится в подрешетке планарного кислорода; (4) - дырка распределена между подрешетками апикального и планарного кислорода.

Рис. 6. Зависимости  $P(x) = [V_{zz}]_x / [V_{zz}]_{x=0.1}$  (кривые) и  $P_{exp}(x) = [eQU_{zz}]_x / [eQU_{zz}]_{x=0.1}$  (светлые и заливные квадраты) для узлов лантана  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  в рамках тех же моделей: (1) - дырка находится в подрешетке меди; (2) - дырка находится в подрешетке апикального кислорода; (3) - дырка находится в подрешетке планарного кислорода; (4) - дырка распределена между подрешетками апикального и планарного кислорода.

Предложенная в работе модель (4) распределения абсолютных значений ЭЗ атомных центров оказывается справедливой как для сверхпроводящих ( $0.1 < x < 0.3$ ), так и для диэлектрических ( $x > 0.3$ ) керамик  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ .

**В главе 5 “Сверхтонкие взаимодействия в узлах меди решеток высокотемпературных сверхпроводников”** приведены результаты исследований ЭМС на изотопах  $^{61}Cu(^{61}Ni)$  и  $^{67}Cu(^{67}Zn)$  металлоксидов меди -  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ,  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ ,  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ,  $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7+y}$ , оксидов меди ( $Cu_2O$ ,  $CuO$ ), магния ( $MgO$ ) и никеля ( $NiO$ ).

Был проведен расчет параметров тензора решеточного ГЭП в узлах меди решетки  $Nd_{1-x}Ce_xCuO_4$  ( $x = 0$  и  $0.15$ ). Оказалось, что экспериментальные данные ЭМС на изотопах  $^{61}Cu(^{61}Ni)$ ,  $^{67}Cu(^{67}Zn)$  и литературные данные ЯМР/ЯКР на изотопе  $^{63}Cu$  согласуются с расчетными параметрами тензора РГЭП в узлах меди для твердых растворов  $Nd_{1-x}Ce_xCuO_4$  для модели, когда избыточные электроны локализованы в узлах O(1) (данные атомы кислорода O(1) находятся в одной плоскости с атомами меди):  $(Nd_{1.85}Ce_{0.15})^{3.075+}Cu^{2+}O(1)_2^{2.075-}O(2)_2^{2-}$ . Для построения диаграммы  $C_{Ni} - V_{zz}$  (см. рис. 7)

были использованы экспериментальные данные ЭМС ( $C_{Ni}$ ) на изотопах  $^{61}\text{Cu}$ ( $^{61}\text{Ni}$ ), а также расчеты компонент тензора кристаллического ГЭП в узлах меди. Для несверхпроводящих оксидов мы считали заряды соответствующих атомов равными их традиционной валентности. Для сверхпроводящих оксидов  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ,  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  выбор моделей основывался на полученных выше данных эффективных зарядов ионов в решетках.

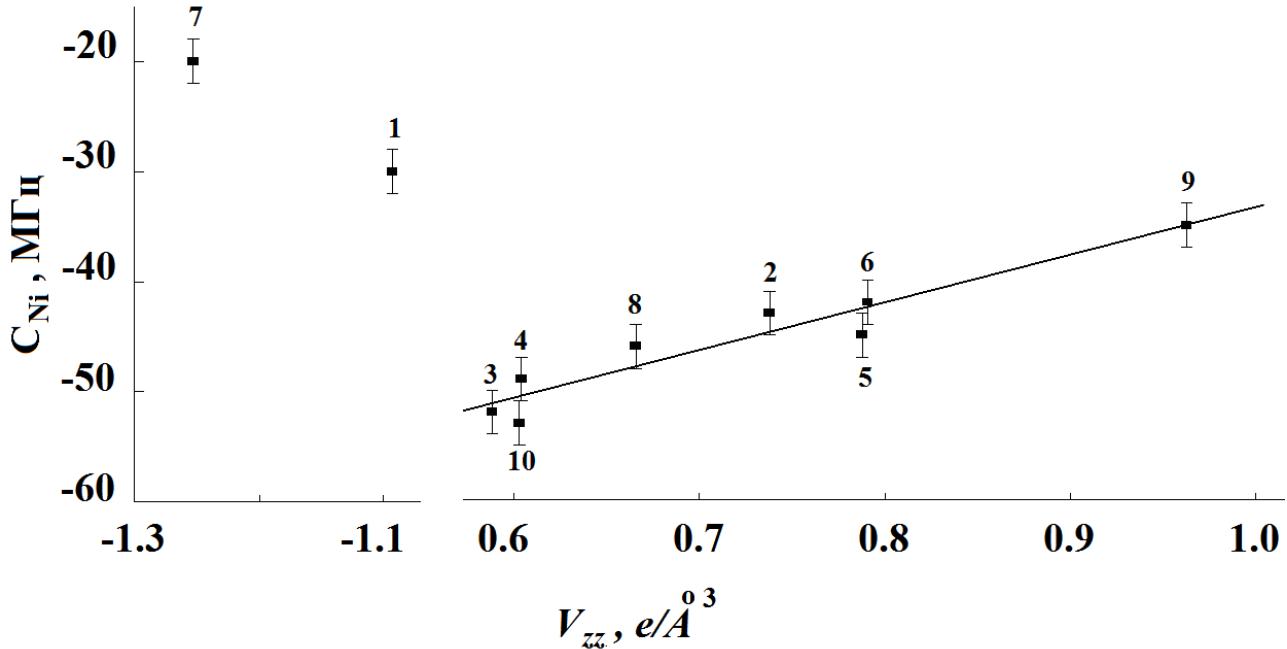


Рис. 7. Экспериментальная зависимость постоянной квадрупольного взаимодействия  $C_{Ni}$  для атомов-зондов  $^{61}\text{Ni}^{2+}$  в узлах меди от главной компоненты тензора РГЭП в этих узлах. Обозначения узлов меди в решетках: 1 –  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 2 –  $\text{CuO}$ , 3 –  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ , 4 –  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , 5 –  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ , 6 –  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , 7 –  $\text{Cu}(1)$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , 8 –  $\text{Cu}(2)$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , 9 –  $\text{Cu}(1)$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , 10 –  $\text{Cu}(2)$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Видно, что точки всех соединений двухвалентной меди ложатся на прямую линию  $C_{Ni} = -80 + 49V_{zz}$  (здесь и далее  $C_{Ni}$  приведены в МГц, а  $V_{zz}$  –  $e/\text{\AA}^3$ ). Исключение составляют данные для  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(1)$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . Объясняется это тем, что в указанных соединениях медь одновалентна. Иными словами, все соединения меди, для которых величины  $C_{Ni}$  попадают на линейную зависимость  $C_{Ni} = -80 + 49V_{zz}$ , содержат двухвалентную медь. Согласно соотношению (1), наблюдаемая линейная зависимость между  $C_{Ni}$  и  $V_{zz}$  означает постоянство валентного вклада в тензор  $U_{zz}$  суммарного ГЭП на атоме-зонде  $^{61}\text{Ni}^{2+}$ , и как следствие в постоянную квадрупольного взаимодействия  $C_{Ni}$ . Экстраполяция указанной линейной зависимости к  $V_{zz} = 0$  дает для валентного вклада в тензор ГЭП для центров  $^{61}\text{Ni}^{2+}$  одинаковые значения  $eQ(1 - R)W_{zz} = -80(5)$  МГц. Уменьшение величины  $C_{Ni}$  при увеличении  $V_{zz}$  соответствует противоположным знакам валентного и кристаллического вкладов в ГЭП для центров  $^{61}\text{Ni}^{2+}$ .

Диаграмма  $C_{Ni} - C_{Zn}$  аналогична диаграмме  $C_{Ni} - V_{zz}$ , поскольку  $C_{Zn} \sim V_{zz}$ . Из диаграммы на рис. 8 следует, что экспериментальные данные для соединений  $\text{Cu}^{2+}$

описываются линейной зависимостью:  $C_{\text{Ni}} = -78 + 2C_{\text{Zn}}$ .

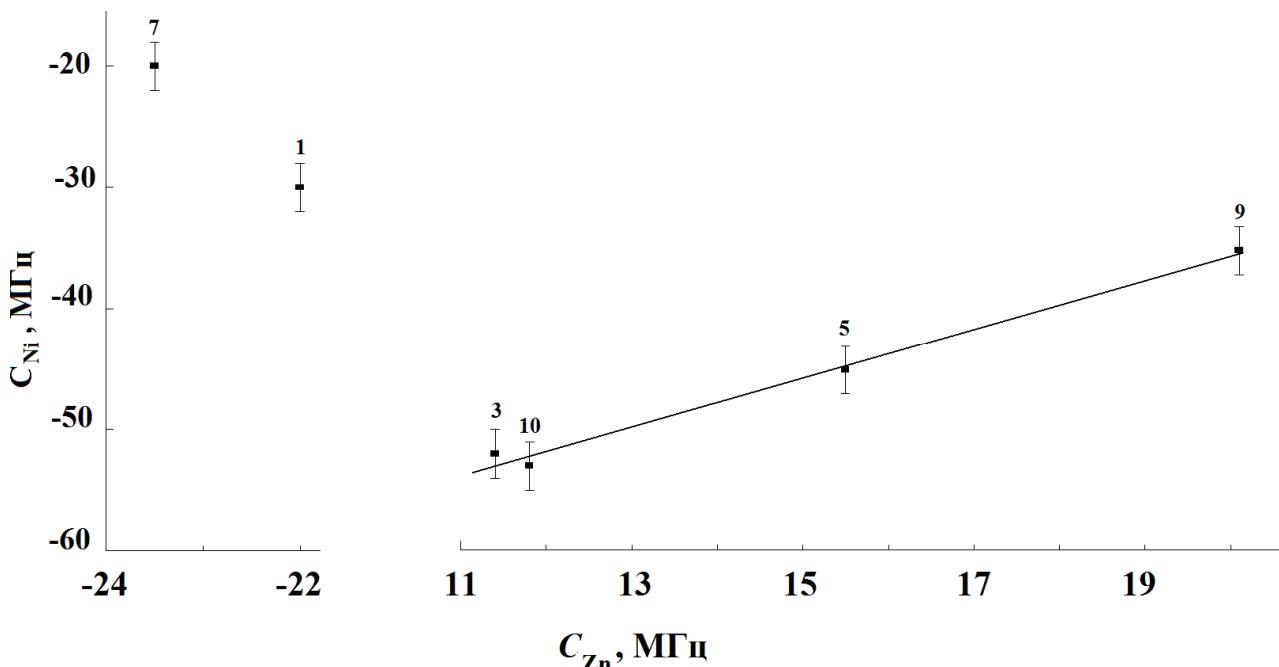


Рис. 8. Экспериментальная зависимость постоянной квадрупольного взаимодействия  $C_{\text{Ni}}$  для атомов-зондов  $^{61}\text{Ni}^{2+}$  в узлах меди от постоянной квадрупольного взаимодействия  $C_{\text{Zn}}$  для атомов-зондов  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в тех же узлах меди. Обозначения узлов меди в решетках: 1 –  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 3 –  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ , 5 –  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ , 7 –  $\text{Cu}(1)$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , 9 –  $\text{Cu}(1)$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Исключение составляют данные для  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(1)$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . Причины таких отклонений уже обсуждались выше. Хотя диаграмма  $C_{\text{Ni}} – C_{\text{Zn}}$  содержит меньшее число экспериментальных точек, но она может использоваться для идентификации соединений двухвалентной меди без обращения к достаточно произвольным моделям зарядового распределения по узлам кристаллической решетки (которые необходимы для определения параметров решеточного ГЭП).

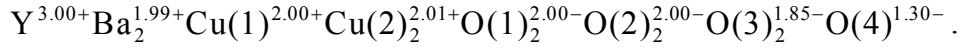
## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Определены величины коэффициентов  $\alpha = eQ(1 - \gamma)$  для решеточных зондов  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  и  $^{17}\text{O}^{2+}$ , которые необходимы для определения абсолютных значений эффективных зарядов атомов при сравнении расчетных и экспериментальных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия:  $\alpha_{\text{Zn}} = -19,9(3)$  МГц· $\text{\AA}^3/e$ ,  $\alpha_{\text{O}} = -14,2(2)$  МГц· $\text{\AA}^3/e$  и  $\alpha_{\text{Ba}} = 500(20)$  МГц· $\text{\AA}^3/e$  соответственно.

2. Апробирована методика определения эффективных зарядов (ЭЗ) атомов решеток сверхпроводящих и диэлектрических металлоксидов меди  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (R – редкоземельный металл или иттрий) путем сопоставления расчетных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия (ЯКВ) для решеточных зондов в узлах R, Cu и O, полученных в рамках модели точечных зарядов, и экспериментальных параметров ЯКВ с использованием собственных оригинальных данных эмиссионной мёссбау-

эровской спектроскопии на изотопах  $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ),  $^{67}\text{Ga}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{155}\text{Eu}$ ( $^{155}\text{Gd}$ ) и литературных данных ЯМР на изотопе  $^{17}\text{O}$ .

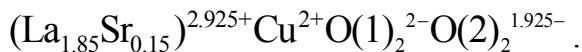
3. Определены абсолютные значения эффективных зарядов атомов кристаллических решеток  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , которые соответствуют традиционным валентностям атомов Y, Ba, Cu и O во всех узлах, кроме цепочечного O(4) и планарного O(3) кислорода:



Особенность электронной структуры атомов O(4) и O(3) связана с локализацией на этих атомах дырки, возникающей в следствии нестехиометричности кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . При этом существенного изменения эффективных зарядов атомов при переходе через температуру сверхпроводящего перехода не наблюдается.

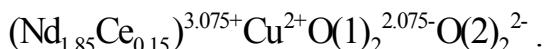
4. Апробирована методика определения эффективных зарядов атомов решеток сверхпроводящих твердых растворов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  методом сравнения расчетных параметров ЯКВ для решеточных зондов в узлах меди, лантана (полученные в рамках модели точечных зарядов) и экспериментальных параметров ЯКВ (использовались собственные данные ЭМС на изотопах  $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ),  $^{67}\text{Ga}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ),  $^{57}\text{Co}$ ( $^{57m}\text{Fe}$ ),  $^{155}\text{Eu}$ ( $^{155}\text{Gd}$ ) и литературные данные ЯМР/ЯКР для изотопа  $^{17}\text{O}$ ).

5. Определены абсолютные значения эффективных зарядов атомов решеток  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , которые отвечают традиционным валентностям атомов во всех узлах за исключением атомов плоскостного кислорода O(2):



Особенность электронной структуры ионов (атомов) O(2) рассматривается как результат локализации на них дырки, возникающей при аливалентном замещении ионов  $\text{La}^{3+}$  на ионы  $\text{Sr}^{2+}$ .

6. Сравнение расчетных параметров ЯКВ для решеточных зондов в узлах меди решеток  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  и экспериментальных данных ЭМС на изотопах  $^{61}\text{Cu}$ ( $^{61}\text{Ni}$ ) и  $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) с учетом данных ЯМР/ЯКР на изотопе  $^{63}\text{Cu}$  позволило установить, что электроны, появляющиеся при аливалентном замещении ионов  $\text{Nd}^{3+}$  на  $\text{Ce}^{4+}$ , локализованы на ионах (атомах) плоскостного кислорода O(1):



7. Эмиссионные мёссбауэрские спектры  $^{61}\text{Cu}$ ( $^{61}\text{Ni}$ ) для диэлектрических металлоксидов меди ( $\text{CuO}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ) отвечают комбинированному квадрупольному и зеemanовскому взаимодействию ядер  $^{61}\text{Ni}$  с локальными полями в узлах меди, тогда как для сверхпроводящих металлоксидов ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,

$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ) спектры соответствуют взаимодействию квадрупольного момента ядер  $^{61}\text{Ni}$  с тензором ГЭП.

8. Получены линейные корреляционные соотношения между постоянными квадрупольного взаимодействия для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  и  $^{61}\text{Ni}^{2+}$  и главной компонентой тензора решеточного ГЭП, которые позволяют оценивать справедливость различных моделей распределения зарядов атомных центров в кристаллах.

### Список цитируемой литературы

- [1]. Seregin N. Mössbauer spectroscopy. Electron defects and Bose-condensation in crystal lattices of high-temperature superconductors [Text] / N. Seregin, A. Marchenko, P. Seregin. — Verlag LAP LAMBERT. Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken, 2015. — 325 p.
- [2]. Shori J. Barium nuclear resonance spectroscopic study of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [Text] / J. Shori, S. Yang, J. Haase, D. Schwartz // Phys.Rev. B. — 1992. — 1992. — Vol.46. — P. 595-589.
- [3]. Tomono I. NMR study of spin dynamics at planar oxygen and copper sites in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  [Text] / I. Tomono, T. Machi, K. Tai, N. Koshizuka // Phys.Rev.B. — 1994. — Vol.49. — P. 15327 – 15334.
- [4]. Takigawa M.  $^{17}\text{O}$  NMR study of local spin susceptibility in aligned  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  powder [Text] / M. Takigawa, P.C. Hammel, R.H. Heffner // Phys.Rev.Lett. — 1989. — Vol.63. — P. 1865-1868.
- [5]. Ishida K.  $^{17}\text{O}$  and  $^{63}\text{Cu}$  NMR Investigations of high- $T_c$  superconductor  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  with  $T_c = 38$  K [Text] / K. Ishida, Y. Kitaoka, G. Zheng // Phys. Soc. Jap. — 1991. — Vol. 60. — P. 1516–1524.

Основные результаты диссертационного исследования отражены в следующих публикациях.

*Работы, опубликованные в научных журналах, включенных в перечень ВАК, Web of Science и Scopus:*

1. Доронин В.А. Сверхтонкие взаимодействия в узлах меди решеток высокотемпературных сверхпроводников, изученные методом мёссбауэровской спектроскопии [Текст] / В.А. Доронин, Т.Ю. Рабчанова, П.П. Серегин // Известия Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена. — Спб, 2013. — №157. — С.40-50 (0.89/0.53 п.л.).
2. Доронин В. А. Тензор кристаллического ГЭП в узлах редкоземельных металлов в решетках  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [Текст] / В.А. Доронин, Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, Т.Ю. Рабчанова // Известия Российского государственного педа-

гогического университета имени А. И. Герцена. —СПб., 2014. — №165. — С. 35-43 (0.79/0.47 п.л.).

3. Doronin V.A. Electric field gradient tensor in positions of rare-earth metals in  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  lattices [Text] / G.A. Bordovskii, V.A. Doronin, A.V. Marchenko, T.Yu Rabchanova, P.P. Seregin. // Glass Physics and Chemistry. — 2014. — Vol. 40. — No. 4. — p.436-440 (0.71/0.45 п.л.).

4. Doronin V.A. Spatial localization of holes in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [Text] / V.A. Doronin, A.V. Marchenko, A.V. Nikolaeva, P.P. Seregin // Glass Physics and Chemistry. — 2014. — Vol. 40. — No. 6. — p.635-642 (0.81/0.49 п.л.).

5. Доронин В.А. Ядерное квадрупольное взаимодействие и эффективные заряды атомов в кристаллах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [Текст] / В.А. Доронин, А.В. Марченко // Инженерная физика. — 2019. — №10. — С. 30-35 (0.73/0.70 п.л.).

*Публикации в других изданиях:*

6. Доронин В.А. Параметры тензора кристаллического ГЭП в узлах редкоземельных металлов в решетках  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [Текст] / В.А. Доронин // Современные технологии в мировом научном пространстве: сборник статей Международной научно-практической конференции, Уфа, 28 декабря 2017 г. / отв. ред. А.А. Сукиасян. — Уфа: АЭТЕРНА, 2017. — Т. 1. — С. 15-17 (0.31/0.31 п.л.).

7. Доронин В.А. Пространственная локализация дырок в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [Текст] / В.А. Доронин, А.В. Марченко // Сборник статей по итогам Международной научно-практической конференции «Синтез науки и общества в решении глобальных проблем современности» — Стерлитамак: АМИ, 2017. — С.30-33 (0.33/0.32 п.л.).

8. Доронин В.А. Сверхтонкие взаимодействия в узлах меди высокотемпературного сверхпроводника  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  [Текст] / В.А. Доронин // XV Международные научные чтения (Памяти Капицы С.П.): сборник статей Международной научно-практической конференции (1 октября 2017 г.). — Москва: ЭФИР, 2017. — С. 5-7 (0.27/0.27 п.л.).

9. Доронин В.А. Ядерное квадрупольное взаимодействие и эффективные заряды атомов в кристаллических решетках высокотемпературных сверхпроводников [Текст] / В.А. Доронин, А.В. Марченко // LI Международные научные чтения (памяти И.И. Шувалова): Сборник статей Международной научно-практической конференции (2 июля 2019 г.). — Москва: ЭФИР, 2019. — С. 7-11 (0.31/0.26 п.л.).

10. Доронин В.А. Анализ параметров мёссбауэровских спектров и спектров ядерного магнитного резонанса соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [Текст] / В.А. Доронин, А.В.

Марченко // Символ науки. — Уфа: Омега сайнс, 2019. — №8. — С. 4-7 (0.29/0.25 п.л.).

11. **Доронин В.А.** Ядерное квадрупольное взаимодействие и абсолютные значения эффективных зарядов атомов в кристаллах  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  [Текст] / В.А. Доронин // Материалы XIII Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых “Наука и инновации в технических университетах” (23-25 октября 2019 г.). — Спб.: Политех-пресс, 2019. — С. 105-107 (0.32/0.32 п.л.).