

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
“Казанский государственный университет им. В.И.Ульянова-Ленина”

На правах рукописи

ПЛАТОВА Татьяна Андреевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
КОБАЛЬТАТОВ $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ МЕТОДОМ ЯКР**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань – 2010

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии ГОУ ВПО “Казанский государственный университет им. В.И.Ульянова-Ленина”.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
Мухамедшин Ирек Рафкатович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор **Таланов Юрий Иванович**
кандидат физико-математических наук,
с.н.с. **Николаев Евгений Григорьевич**

Ведущая организация: Институт радиотехники и электроники им.
В.А.Котельникова РАН, Москва

Защита состоится 20 мая 2010 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина (420008, г.Казань, ул. Кремлевская, 18)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Автореферат разослан 19 апреля 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор физико-математических наук, профессор



Ерёмин М.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы: Натриевые кобальтаты Na_xCoO_2 из-за высокой подвижности ионов натрия при комнатной температуре исследовались в качестве материала для катодов электрических батарей или аккумуляторов. Позднее было обнаружено, что при $x \approx 0,7$ соединение Na_xCoO_2 обладает одновременно металлической проводимостью, низкой теплопроводностью и высоким коэффициентом термо-ЭДС [1], что позволяет рассматривать натриевые кобальтаты как один из перспективных материалов для новых термоэлементов. В марте 2003 года появилось первое сообщение о наблюдении сверхпроводящего перехода в гидрированном оксиде кобальта с химической формулой $\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ с температурой перехода ≈ 5 К [2]. Принципиальная важность этого открытия заключалась в том, что был представлен новый класс соединений, исследование которого может помочь понять природу высокотемпературной сверхпроводимости - явления, не полностью объясненного после 25 лет интенсивных исследований.

С точки зрения фундаментальной физики такие свойства натриевых кобальтатов Na_xCoO_2 как сверхпроводимость, большой коэффициент термо-ЭДС, неоднозначность зарядового состояния кобальта в треугольной кристаллической решетке, влияние упорядочения ионов натрия на электронные свойства плоскостей CoO_2 , возможность существования магнитной фрустрации делают исследования натриевых кобальтатов, на наш взгляд, несомненно актуальными в современной физике конденсированного состояния.

Методы ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) являются одними из наиболее информативных методов изучения локальных свойств твердых тел, так что использование для исследований натриевых кобальтатов метода ЯКР является перспективным и многообещающим.

Целью настоящей диссертационной работы являлось исследование натриевых кобальтатов Na_xCoO_2 с содержанием натрия $0,67 \leq x \leq 0,75$ и нахождение структуры пространственного упорядочения кристаллической решетки соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ с помощью метода ядерного квадрупольного резонанса.

Научная новизна

1. Ядерный квадрупольный резонанс ^{23}Na и ^{59}Co впервые применен для исследования фазовой однородности и фазовой эволюции натриевых кобальтатов Na_xCoO_2 в диапазоне содержания натрия $0,67 \leq x \leq 0,75$.
2. Впервые удалось выделить спектры ЯКР ^{59}Co монофазных образцов Na_xCoO_2 с $0,67 \leq x \leq 0,75$, а также спектр ЯКР ^{23}Na в соединении $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$.
3. Впервые удалось полностью расшифровать спектры ЯКР ^{59}Co и ^{23}Na в соединении $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$. Данные, полученные в ходе расшифровки спектров ЯКР, в совокупности с данными, полученными методом ЯМР, позволили установить структуру пространственного упорядочения кристаллической решетки соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$.

Научная и практическая ценность работы состоит в получении новой информации о фазовом составе и фазовой эволюции натриевых кобальтатов в диапазоне концентраций ($0,67 \leq x \leq 0,75$), а также нахождении структуры упорядочения ионов кобальта и натрия в соединении $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

1. На основе экспериментальных исследований кобальтатов Na_xCoO_2 с содержанием натрия $0,67 \leq x \leq 0,75$ методом ЯКР ^{59}Co показано, что в данном диапазоне содержания натрия существуют 4 фазы, отличающиеся

различным упорядочением ионов натрия. Обнаружено, что при хранении порошка кобальтатов во влажной атмосфере происходит потеря ионов натрия, что приводит к уменьшению содержания натрия в образце и к изменению фазового состава этих соединений.

2. Установлено, что упорядоченная фаза натриевых кобальтатов $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ характеризуется четырьмя неэквивалентными позициями кобальта и тремя позициями натрия в элементарной ячейке. Определены градиенты электрических полей для всех позиций кобальта и уточнены параметры квадрупольного гамильтониана для всех позиций натрия в этом соединении.
3. Установлена структура пространственного упорядочения кристаллической решетки соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$. Характерной особенностью предложенной модели элементарной ячейки является зарядовое расслоение в плоскостях кобальта на две подрешетки: немагнитную треугольную подрешетку, образованную ионами Co^{3+} , и магнитную подрешетку типа “кагомэ” из ионов с зарядовым состоянием $\text{Co}^{\approx 3,44+}$.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на IX и XII Международной молодежной научной школе-конференции “Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений” (Казань, Россия, 2005 и 2009 г.), Итоговой научной конференции Казанского государственного университета (Казань, Россия, 2005 г.), 4-й и 6-й Зимней молодежной школе-конференции “Магнитный резонанс и его приложения” (С.-Петербург, Россия, 2007 и 2009 г.), Международной конференции EuroMAR 2008 “Magnetic Resonance for the Future” (С.-Петербург, Россия, 2008), III Международной конференции “Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости” (Звенигород, Россия, 2008).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 9 печатных работах, из них 3 статьи в рецензируемых международных журналах [A1, A2, A3], 4 статьи в сборниках трудов конференций [A4, A5, A6, A7] и 2 тезисов докладов [A8, A9].

Личный вклад соискателя в диссертацию, а также в совместные публикации заключается в следующем:

1. Участие в постановке задач и определении стратегии их решения;
2. Модернизация экспериментальной аппаратуры;
3. Приготовление образцов для исследований;
4. Измерение спектров ЯКР ^{23}Na и ^{59}Co в исследуемых образцах;
5. Измерение времен продольной и поперечной релаксации ^{59}Co , в том числе их температурных зависимостей;
6. Обработка экспериментальных данных;
7. Анализ и интерпретация полученных данных.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка используемой литературы. Работа изложена на 135 страницах текста, включая 37 рисунков и 10 таблиц.

Содержание работы

Во введении обосновываются актуальность темы и цель диссертации, приводятся основные результаты диссертационной работы, формулируются положения, составляющие научную и практическую значимость проведенных исследований, кратко излагается содержание глав диссертационной работы.

Первая глава начинается с краткого обзора кристаллических ячеек различных семейств натриевых кобальтатов, а затем представлен обзор физических свойств семейства натриевых кобальтатов Na_xCoO_2 с ячейкой типа Р2 во всем диапазоне изменения содержания натрия x . Рассмотрены особенности кристаллической структуры и фазовой диаграммы этих соединений, а также различные попытки теоретического описания их свойств. Кроме этого, первая глава содержит достаточно подробные сведения об узкой области фазовой диаграммы $0,67 \leq x \leq 0,75$ натриевых кобальтатов, так как это напрямую связано с темой данного исследования.

Во второй главе дано краткое описание теоретических основ используемых в работе методов исследования (ЯКР и ЯМР), представлена методика расчета параметров релаксационных кривых для процессов спин-решеточной релаксации в ЯКР. Также, вторая глава содержит описание аппаратуры, использованной в данной работе, методики измерения спектров ЯКР и ЯМР в нулевом поле, времен продольной и поперечной ядерной релаксации, а также описание исследуемых образцов.

Измерения спектров ЯКР ^{23}Na и ^{59}Co , исследования спин-решеточной и спин-спиновой релаксации были выполнены на самодельном когерентном импульсном спектрометре-релаксометре ЯМР/ЯКР. Для исследования натриевых кобальтатов в диапазоне частот от 1,5 до ≈ 10 МГц нам пришлось модернизировать некоторые блоки спектрометра. Были разработаны и изготовлены: высокоомный датчик ЯКР; вставка для транспортного гелиевого криостата, оборудованная жестким коаксиалом; предусилитель спектрометра ЯКР с высокоомным входом. На рисунке 1 представлена схема высокоомного датчика ЯКР. Передатчик и приемник спектрометра имеют 50-омное выходное и входное сопротивление, поэтому для согласования выхода передатчика с высокоомным колебательным контуром используется высокочастотный транс-

форматор с коэффициентом трансформации 1:3, а для согласования с приемником - предусилитель с высоким входным импедансом. Верхняя рабочая частота спектрометра ограничена паразитной емкостью жесткого коаксиала, которая составляет ≈ 30 пФ, таким образом рабочий диапазон модернизированного спектрометра составляет 1,5÷25 МГц.

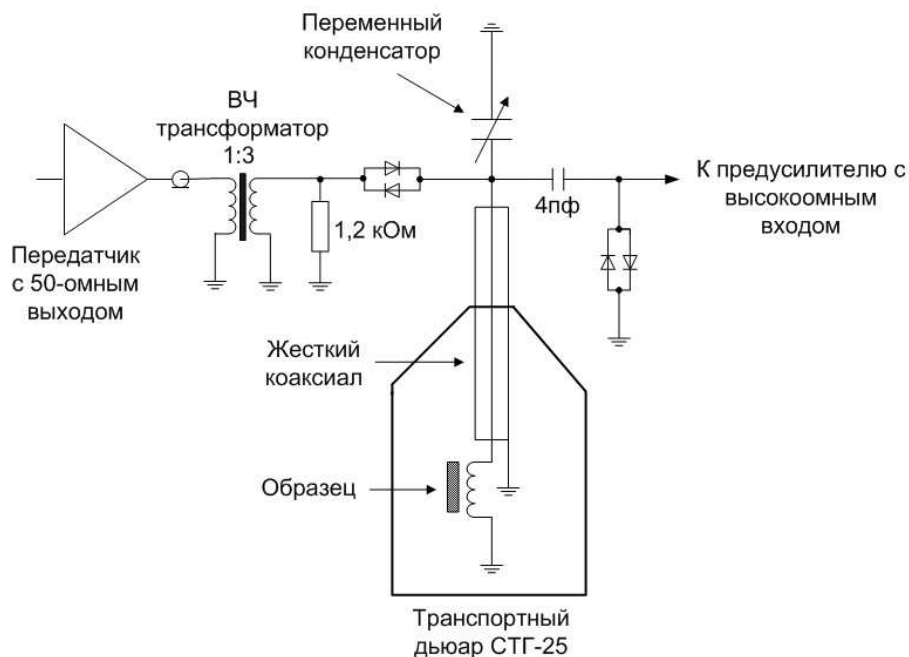


Рис. 1. Принципиальная схема датчика ЯКР с высоким импедансом, разработанного и изготовленного для проведения исследований натриевых кобальтатов методом ЯКР.

В третьей главе представлены результаты исследования соединений Na_xCoO_2 с содержанием натрия $0,67 \leq x \leq 0,75$ методом ЯКР ^{59}Co . Было обнаружено, что спектры ЯКР ^{59}Co в этих образцах представляют собой различные комбинации всего лишь четырех наиболее простых спектров. Эти 4 уникальных спектра ЯКР ^{59}Co соответствуют 4 стабильным фазам, найденным ранее в работе [3] - Н67, О71, Н72 и Н75.

На рис. 2 представлены фрагменты спектров ЯКР ^{59}Co , соответствующие переходам $\pm 7/2 - \pm 5/2$ в 5 различных порошковых образцах натриевых кобальтатов Na_xCoO_2 с $0,67 \leq x \leq 0,75$. Как видно из рис. 2, образец, содержащий фазу Н67, имеет наиболее простой спектр ЯКР, который в диапазоне

5,5÷8,5 МГц содержит всего две линии на $f \approx 6,5$ МГц и $f \approx 7,5$ МГц. Фаза O71 имеет 8 резонансных пиков в этом диапазоне частот, а фаза и H72 - 6. В качестве отличительных признаков этих фаз могут служить дублет линий на $f \approx 7,8$ МГц для фазы O71 и две резонансные линии на $f \approx 7,75$ и $f \approx 8,2$ МГц для фазы H72. Эти пары линий обозначены на рисунке 2 пунктирными и штрих-пунктирными линиями.

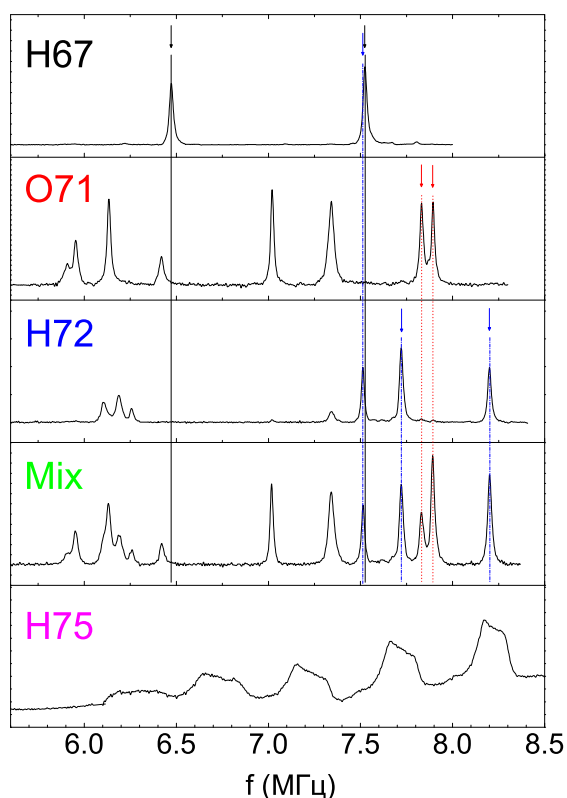


Рис. 2. Спектры ЯКР ^{59}Co четырех монофазных образцов при температуре 4,2 К, соответствующих стабильным фазам H67, O71, H72 и H75, впервые выделенным в работе [3]. Спектр, обозначенный как Mix, принадлежит образцу, представляющему смесь фаз O71 и H72.

мы имеем дело с ЯМР ^{59}Co во внутреннем сверхтонком магнитном поле.

Спектральные линии фаз H67, O71 и H72 достаточно узкие (ширина линии на полувысоте $\approx 30\text{-}50$ кГц), что указывает на очень небольшой разброс тензора ГЭП в месте расположения ядер. Кроме того, число линий ЯКР ^{59}Co в спектрах ЯКР этих фаз небольшое, что говорит о конечном наборе неэквивалентных позиций кобальта. Оба этих факта дают все основания утверждать, что в этих фазах существует строго выраженный локальный порядок в плоскостях кобальта и натрия.

Спектр ЯКР ^{59}Co образца, содержащего фазу H75, существенно отличается от остальных (рис. 2), так как при $T = 4,2$ К это соединение находится в магнитоупорядоченном состоянии ($T_N = 22$ К) и в этом случае

Сравнение спектров ЯКР четырех фаз показывает, что фаза Н67 имеет самый простой спектр и, следовательно, самую простую структуру в диапазоне концентраций натрия $0,67 \leq x \leq 0,75$, а спектры ЯКР ^{59}Co уникальны для каждой отдельной фазы в диапазоне содержания натрия $0,67 \leq x \leq 0,75$. Если же образец представляет собой смесь двух или более фаз, это может быть немедленно обнаружено из его спектра ЯКР ^{59}Co - образец Mix (см рис. 2). Таким образом, ЯКР ^{59}Co является очень чувствительным методом для определения фазовой однородности натриевых кобальтатов, а также для выделения монофазных образцов из образцов, представляющих собой смесь фаз.

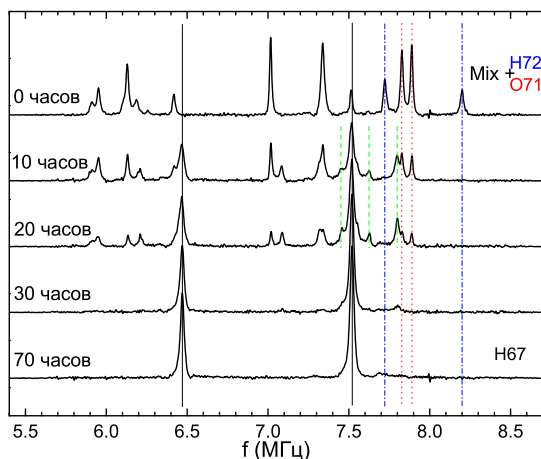


Рис. 3. Эволюция спектров ЯКР ^{59}Co порошкового образца при хранении его во влажной атмосфере.

измерялись через каждые 10 часов хранения образца во влажной атмосфере. Получившиеся спектры представлены на рис. 3, вертикальными линиями с сохранением стиля обозначений рис. 2 отмечены резонансные линии ЯКР ^{59}Co , характерные для фаз Н67, О71 и Н72.

Во время экспериментов нами было обнаружено, что спектры ЯКР ^{59}Co некоторых порошковых образцов изменяются со временем. Для выяснения причины этих изменений была проведена серия специальных экспериментов. Порошковый образец, который первоначально был смесью двух фаз Н72 и О71, содержался во влажной атмосфере (влажность $\approx 75\%$) при комнатной температуре в течение трех дней. Спектры ЯКР ^{59}Co

Как видно из рис. 3, после 10 часов нахождения образца во влажной атмосфере в спектре ЯКР ^{59}Co резонансные линии, соответствующие фазе Н72, полностью исчезают, а после 30 часов хранения полностью исчезают и резонансные линии, соответствующие фазе О71 - остается спектр только фазы Н67. Таким образом, данный эксперимент наглядно подтвердил уменьшение содержания натрия в порошковых образцах натриевых кобальтатов Na_xCoO_2 с содержанием натрия $x \geq 0,67$ при хранении их во влажной атмосфере.

Ионы Na^+ всегда присутствуют на поверхности натриевых кобальтатов при комнатной температуре за счет их высокой подвижности и легко вступают в реакцию с молекулами воды или молекулами CO_2 на поверхности порошинок с образованием гидроксида натрия (NaOH) или карбоната натрия (NaCO_3). Оставшиеся атомы натрия внутри образца перераспределяются таким образом, чтобы занять состояния с минимумом энергии - формируются фазы с низким содержанием натрия. Более того, как видно из рисунка 3, фаза Н67 обладает не только самым простым спектром ЯКР, а также является самым стабильным соединением с точки зрения сохранения фазовой однородности в диапазоне $0,67 \leq x \leq 0,75$.

Контрольный образец натриевых кобальтатов $\text{Na}_{\approx 0,72}\text{CoO}_2$, запаянный в стеклянную ампулу, хранился нами при комнатной температуре в течение года. Измерения спектра ЯКР ^{59}Co этого образца показали, что химический состав образца не изменился.

В четвертой главе представлены результаты экспериментального исследования соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ (фаза Н67) методом ЯКР: спектры ЯКР ^{59}Co и ^{23}Na , приведен подробный анализ данных о процессах спин-спиновой и спин-решеточной релаксации, который в совокупности с данными, полученными методом ЯМР, позволил установить структуру пространственного упорядочения кристаллической решетки соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$.

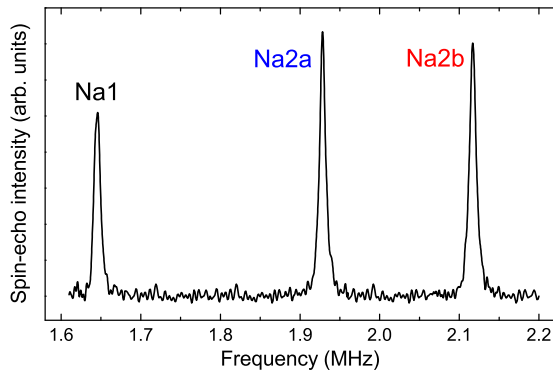


Рис. 4. Спектр ЯКР ^{23}Na в соединении $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ при температуре $T=4,2$ К. Три линии спектра соответствуют трем неэквивалентным позициям натрия в этом соединении - Na1, Na2a и Na2b (использованы обозначения из работы [4]).

между импульсами при температуре 4,2 К. Анализ этих спектров позволил установить, что в спектре наблюдаются сигналы ЯКР от атомов кобальта, находящихся в 4 неэквивалентных кристаллографических позициях: медленнорелаксирующих Co1a и Co1b и быстрорелаксирующих Co2a и Co2b. По спектрам ЯКР ^{59}Co были определены квадрупольная частота ν_Q и параметр асимметрии η для всех позиций атомов кобальта (см. таблицу 1) - они хорошо согласуются со значениями, полученными в работе [5] по данным компьютерной симуляции спектров ЯМР ^{59}Co . Однако точность определения этих параметров в ЯКР существенно выше, так как в ЯМР резонансные линии ^{59}Co существенно уширены из-за использования порошковых образцов.

На рис. 6 показаны температурные зависимости скорости ядерной спин-решеточной релаксации (ЯСРР) для всех четырех позиций кобальта. Как можно заметить, для позиций Co2a и Co2b скорость ЯСРР примерно на два порядка больше, чем

На рис. 4 представлен спектр ЯКР ^{23}Na в соединении $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$, измеренный при температуре 4,2 К. Хорошо видно, что спектр содержит три узкие хорошо разрешенные линии, что свидетельствует об упорядочении натрия в плоскостях и о существовании всего трех позиций натрия с различным локальным окружением (ядерный спин ^{23}Na $I = 3/2$).

На рис. 5 представлены спектры ЯКР ^{59}Co в соединении $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$, измеренные с разными задержками τ

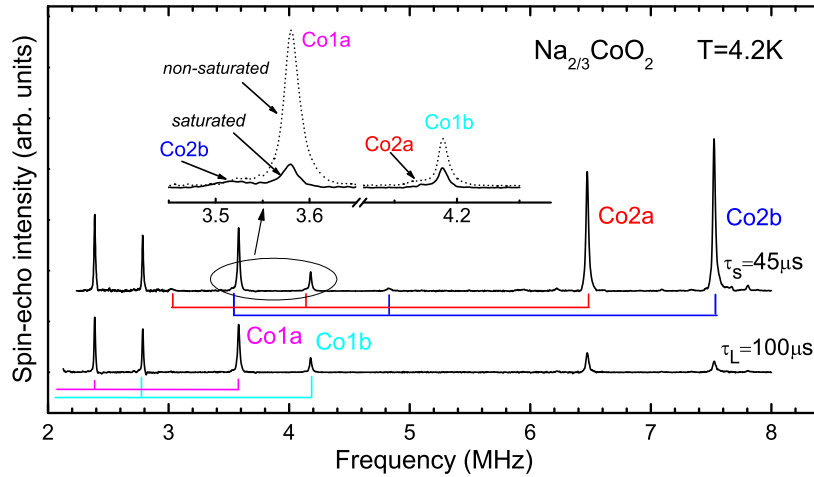


Рис. 5. Основной рисунок: спектр ЯКР ядер ^{59}Co , полученный при 4,2 К для коротких ($\tau_S = 45$ мкс) и длинных ($\tau_L = 100$ мкс) времен задержки между импульсами (использованы обозначения позиций Co1a, Co1b, Co2a и Co2b из работы [5]). На вставке показано выделение двух слабоинтенсивных быстрорелаксирующих линий, соответствующих переходам $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ позиций Co2a и Co2b, путем насыщения медленнорелаксирующих интенсивных линий.

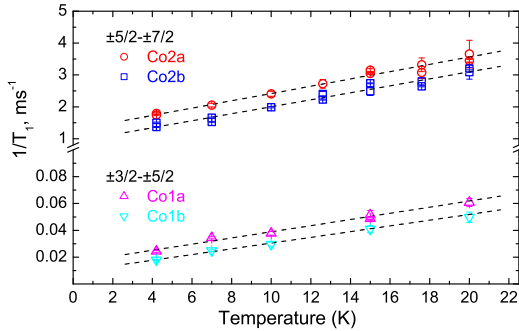


Рис. 6. Температурные зависимости скорости ядерной спин-решеточной релаксации $1/T_1$ для всех 4 позиций кобальта в соединении $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$. Пунктирные линии проведены для упрощения отслеживания экспериментальных точек.

для Co1a и Co1b. Отличия в скоростях ЯСРР между кобальтами в позициях Co1a и Co1b, также как и Co2a и Co2b, весьма незначительны. Из рис. 6 видно, что $1/T_1$ увеличивается с увеличением T . Выше $T \approx 20$ К скорость ЯСРР ^{59}Co становится настолько большой, что мы теряем сигнал ЯКР ^{59}Co .

Таким образом, спектры ЯКР ^{23}Na и ^{59}Co в соединении $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ однозначно указывают на существо-

вание упорядочения ионов натрия и кобальта в этом соединении. В таблице 1 собраны основные экспериментальные данные, характеризующие три неэквивалентные позиции натрия и четыре неэквивалентные позиции кобальта в этом соединении. По данным измерений релаксации поперечной намагниченности ^{59}Co было установлено, что для содержания кобальта в различных позициях с хорошей точностью выполняются следующие соотношения: $\text{Co1a}:\text{Co1b}=1,95(0,1)$ и $\text{Co2b}:\text{Co2a}=1,9(0,2)$. Авторы работ [3, 5] по данным ЯМР ^{59}Co установили, что интенсивность сигнала ЯМР медленно релаксирующего кобальта ($\text{Co1a}+\text{Co1b}$) составляет 26(4)% от полного числа атомов кобальта в образце. Это позволило нам рассчитать относительное содержание в элементарной ячейке разных позиций кобальта, которые также приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры ГЭП ν_Q и η для различных позиций натрия и кобальта, а также их относительное содержание в элементарной ячейке I_{exp} , полученные методами ЯКР и ЯМР. Для сравнения приведено число атомов в соответствующих позициях N_s и их относительное содержание I_{str} для элементарной ячейки структуры, представленной на рис. 7.

Позиция	Эксперимент			Структура	
	ν_Q (МГц)	η	$I_{exp}(\%)$	N_s	$I_{str}(\%)$
Na1	1,645(5)	$< 0,01$	30(5)	2	25
Na2a	1,74(1)	0,84(2)	33(5)	3	37,5
Na2b	1,87(1)	0,89(2)	37(5)	3	37,5
Co1a	1,193(2)	$<0,01$	17(3)	2	16,7
Co1b	1,392(2)	$<0,01$	9(2)	1	8,3
Co2a	2,187(3)	0,36(1)	25(3)	3	25
Co2b	2,542(3)	0,36(1)	49(4)	6	50

С учетом данных таблицы 1, а также двумерной структуры упорядочения ионов натрия в плоскостях для соединения с $x = 2/3$ [6, 7], нами предложена структура пространственного упорядочения соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ - см. рис. 7. Элементарная ячейка соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ (рис. 7в) содержит 48 атомов натрия, 72 атома кобальта и 144 атома кислорода. Однако в этой пространственной структуре всего 4 неэквивалентные позиции кобальта и три позиции натрия - см. рис. 7б, что в точности совпадает с нашими экспериментальными данными. Сравнение экспериментально определенного относительного содержания в элементарной ячейке разных позиций кобальта (колонка I_{exp} в таблице 1) с вычисленными для нашей структурной модели (колонка I_{str}) позволяют ввести однозначное соответствие между наблюдаемыми резонансными линиями ЯМР/ЯКР кобальта и натрия в различных позициях и кристаллографически неэквивалентными позициями в структуре 7в.

Наш коллега Гастон Коллян (Gaston Collin) из лаборатории Леона Бриллюэна, Сакле, Франция (Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, France) провел сравнение экспериментально измеренного при комнатной температуре спектра дифракции рентгеновских лучей в порошковом образце соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ с рассчитанным спектром, соответствующим структуре на рис. 7. На рис. 8 представлены результаты этого сравнения. Как видно, экспериментальный спектр прекрасно описывается нашей моделью. Наша структура упорядочения соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ полностью описывает весь набор дифракционных максимумов, обнаруживаемых в эксперименте - даже таких малоинтенсивных, как на вставке рис. 8.

Еще одним подтверждением правильности предложенной нами структуры пространственного упорядочения кристаллической решетки соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ является локальная симметрия различных кристаллографических позиций. Как видно из таблицы 1, сигналы ЯКР и ЯМР Na1, Co1a и Co1b

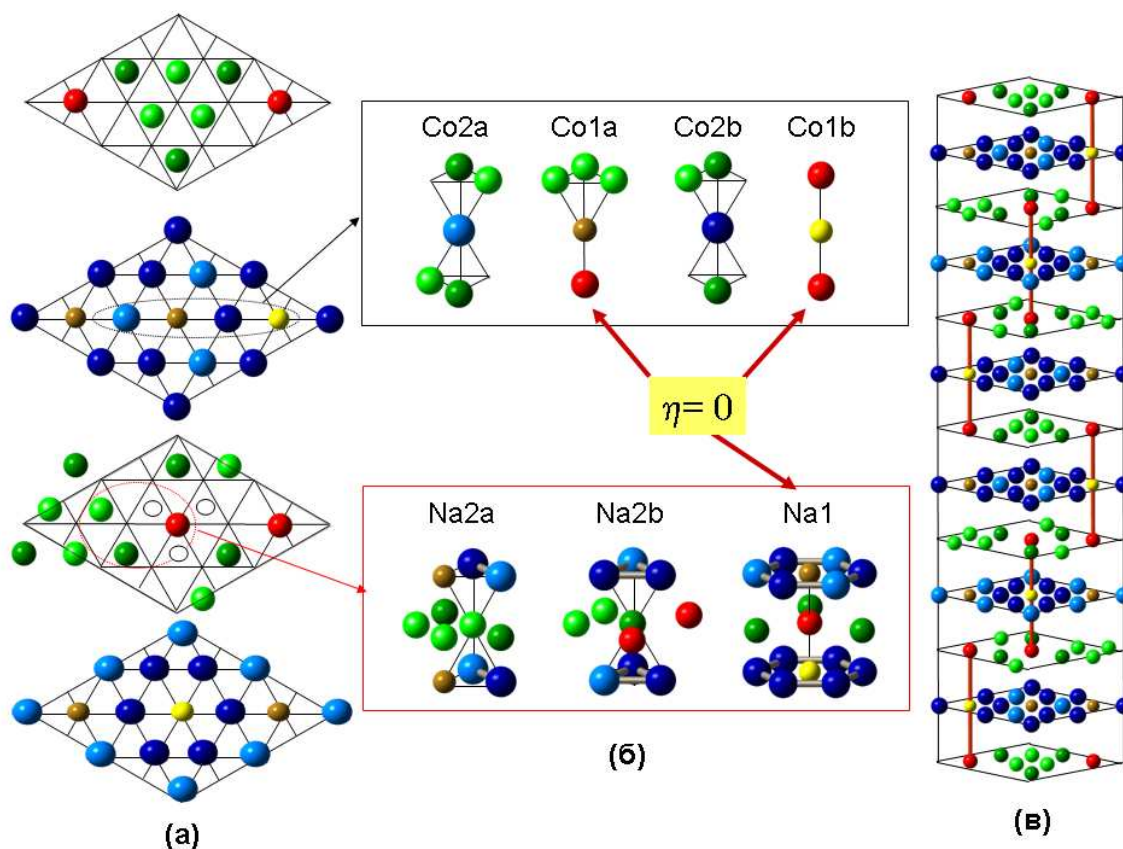


Рис. 7. Трёхмерная структура соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ и составляющие ее элементы: (а) последовательно расположенные вдоль оси c 2 плоскости натрия и 2 плоскости кобальта; (б) 4 неэквивалентные позиции атомов кобальта и 3 позиции атомов натрия отличаются друг от друга ближайшим окружением; (в) полная трехмерная структура упорядочения соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$. Для того, чтобы упростить рисунок, атомы кислорода на нем не показаны.

характеризуются аксиальной симметрией градиента электрического поля - для них параметр асимметрии тензора ГЭП $\eta \approx 0$. Выделенные нами ранее по соображениям относительного количества кристаллографические позиции Na1, Co1a и Co1b также обладают локальной аксиальной симметрией - см. рис. 7б.

Таким образом, предложенная нами структура упорядочения соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ прекрасно описывает экспериментальные данные как локальных методов (ЯКР и ЯМР), так и данные рентгеновской дифракции в этом

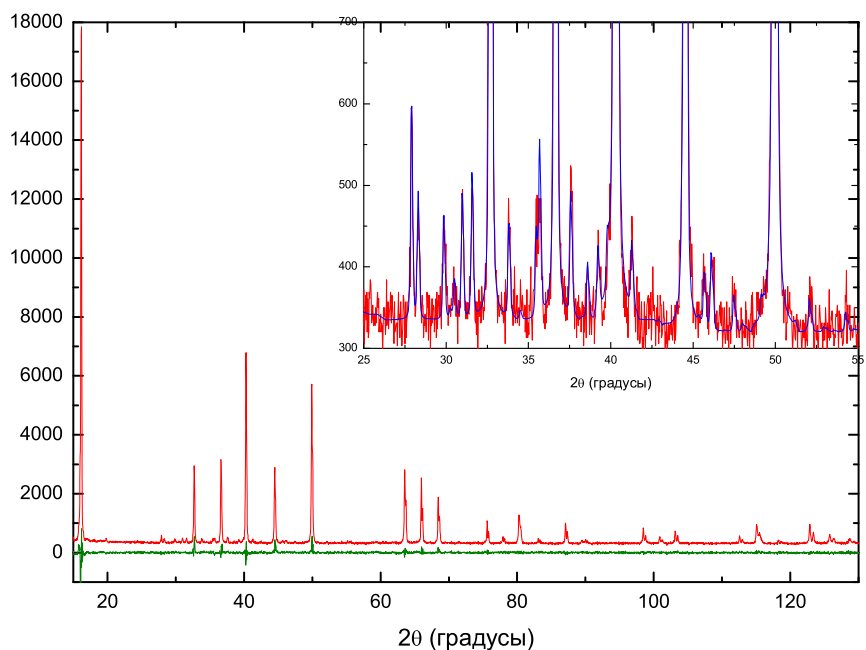


Рис. 8. Спектры дифракции рентгеновских лучей в соединении $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$. Показаны экспериментальный дифракционный спектр, рассчитанный спектр и разница между ними.

соединении. Кроме этого, представленные на рис.7б локальные окружения кобальта в различных позициях естественным образом позволяют объяснить причину возникновения зарядового разделения атомов кобальта в соединении $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$. Как видно из рис. 7б, позиции Co1a и Co1b характеризуются тем, что ближайшим их соседом является один или два иона Na^+ в позициях Na1. Соответствующее сильное кулоновское притяжение удерживает электроны на ближайших ионах кобальта в позициях Co1a и Co1b, делая их таким образом ионами Co^{3+} с шестью электронами на полностью заполненных орбиталях. Как следствие, электронный спин такого кобальта равен нулю, а сигналы ЯКР/ЯМР от этих ионов кобальта характеризуются медленной ядерной релаксацией. Тот же эффект можно описать как сильное кулоновское отталкивание ионами натрия дырок от позиций кобальта Co1a и Co1b, которые образуют треугольную подрешетку, состоящую из немагнитных ионов Co^{3+} - см. рис. 9.

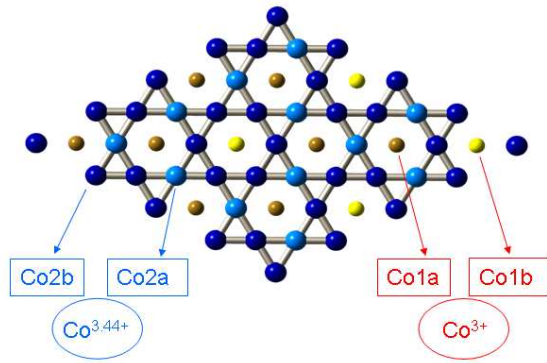


Рис. 9. Двумерное зарядовое разделение в плоскостях кобальта соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$. Дырки получают возможность передвигаться в слоях CoO_2 по позициям $\text{Co}2a$ и $\text{Co}2b$, что и обеспечивает металлическую проводимость натриевых кобальтатов.

Позиции $\text{Co}2a$ и $\text{Co}2b$ образуют плоскую структуру, хорошо известную в физической литературе как структура типа “кагомэ” - см. рис. 9. В этой структуре немагнитные ионы кобальта в позициях $\text{Co}1a,b$ составляют лишь $\approx 1/4$ от общего числа всех позиций, а дырочная концентрация для частично заполненных позиций $\text{Co}2a,b$ составляет $4/9$ на позицию, другими словами, кобальт в этих позициях имеет эффективный заряд $\approx 3,44+$. Движущиеся по позициям $\text{Co}2a$ и $\text{Co}2b$ дырки приводят к появлению быстро флуктуирующих магнитных полей на ядрах кобальта в этих позициях, что проявляется в виде быстрой ядерной релаксации сигналов ЯКР/ЯМР этих ионов кобальта. За время измерения сигнала ЯКР/ЯМР (микросекунды) дырка успевает многократно пробежаться по кобальтам в позициях $\text{Co}2a$ и $\text{Co}2b$ и, как следствие, в экспериментах по ЯКР/ЯМР мы наблюдаем лишь сигналы кобальта со средним зарядовым состоянием $\text{Co}^{\approx 3,44+}$, а не отдельные резонансные линии, соответствующие зарядовым состояниям Co^{3+} и Co^{4+} в этих позициях.

Из предложенной нами структуры упорядочения соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ также следует, что и металлическая проводимость, и температурная зависи-

Дополнительные дырки в плоскостях кобальта могут находиться только вблизи позиций $\text{Co}2a$ и $\text{Co}2b$. Число этих позиций существенно больше, чем можно было бы ожидать в примитивном сценарии разделения кобальтов на $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$. Таким образом, дырки получают возможность передвигаться в слоях CoO_2 по позициям $\text{Co}2a$ и $\text{Co}2b$, что и обеспечивает металлическую проводимость натриевых кобальтатов.

мость магнитной восприимчивости по закону Кюри-Вейсса в этом соединении обусловлены процессами в магнитной подрешетке со структурой типа “кагомэ”. Этот вывод противоречит как электронной структуре кобальтатов, рассчитанной в модели разделения кобальтов на $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, так и моделям, в которых магнитная восприимчивость Кюри-Вейсса объясняется локализацией электронных спинов в плоскостях кобальта [8, 9].

Таким образом, предложенная реалистичная модель структуры упорядочения соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ может выступить хорошим критерием проверки корректности методов расчета сильно коррелированных систем. Правильный учет электронных корреляций, вероятно, позволит понять, почему для кобальтатов с $x \geq 2/3$ доминируют ферромагнитные электронные корреляции [3], а с концентрацией натрия меньше $2/3$ - антиферромагнитные [10]. Открытым вопросом остается также вопрос о том, что же является причиной отсутствия антиферромагнитного упорядочения для натриевых кобальтатов с содержанием натрия $x = 2/3$ и его наличие при $x \approx 0,75$.

В заключении сформулированы основные выводы и кратко обозначены основные результаты данной работы:

1. Впервые метод ЯКР ^{59}Co применен для изучения фазового состава и структурных свойств натриевых кобальтатов Na_xCoO_2 с содержанием натрия $0,67 \leq x \leq 0,75$. Удалось выделить 4 спектра ЯКР ^{59}Co , соответствующих четырем стабильным фазам Н67, О71, Н72 и Н75 на этом участке фазовой диаграммы. Показано, что используя спектры ЯКР ^{59}Co , можно эффективно отделять монофазные образцы от образцов, содержащих смесь различных фаз.
2. Спектры ЯКР ^{59}Co в монофазных образцах однозначно подтверждают упорядочение ионов натрия и зарядовое упорядочение атомов кобальта

во всех четырех стабильных фазах Н67, О71, Н72 и Н75 на этом участке фазовой диаграммы натриевых кобальтатов.

3. Экспериментально показано, что при хранении свободного порошка кобальтатов во влажной атмосфере происходит потеря ионов натрия, что приводит к уменьшению содержания натрия в порошинках и изменению фазового состава этих соединений - эволюции образцов. При этом вещество проходит последовательно через стабильные фазы, обнаруженные в этом диапазоне концентраций. Более того, из данных ЯКР удалось установить, что самый простой спектр принадлежит соединению с номинальным содержанием натрия 0,67 (фаза Н67), более того, эта фаза оказалась самой стабильной в этой области x .
4. Методом ЯКР ^{59}Co и ^{23}Na проведено комплексное исследование соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$. Впервые получены и расшифрованы спектры ЯКР ^{59}Co и ^{23}Na в этом соединении. Анализ этих спектров позволил выделить 4 неэквивалентные позиции кобальта и 3 позиции натрия в элементарной ячейке. Впервые определены параметры квадрупольного гамильтониана для всех позиций кобальта и уточнены параметры квадрупольного гамильтониана для всех позиций натрия в этом соединении.
5. Измерения и анализ релаксации продольной и поперечной компонент ядерной намагниченности ^{59}Co в соединении $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ позволил разделить 4 неэквивалентные позиции кобальта на две группы: 2 позиции с медленной ядерной релаксацией и 2 позиции быстро релаксирующего кобальта. Медленная релаксация кобальта указывает на то, что кобальт в данной кристаллографической позиции находится в немагнитном состоянии Co^{3+} .

6. Совместный анализ данных ЯКР/ЯМР ^{59}Co и ^{23}Na в соединении $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ позволил нам установить структуру пространственного упорядочения кристаллической решетки этого соединения. Элементарная ячейка обладает ромбоэдрической симметрией и размерами $2a\sqrt{3} * 2a\sqrt{3} * 3c$ (пространственная группа симметрии R-3c n°167). Таким образом, элементарная ячейка содержит 12 слоев кобальта и натрия, в которых находится 76 атомов кобальта, 48 атомов натрия и 144 атома кислорода. Несмотря на большие размеры и большое количество атомов, эта структура содержит всего 4 неэквивалентные позиции кобальта и 3 позиции натрия.
7. Предложенная нами элементарная ячейка соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ позволила с высокой точностью описать спектр дифракции рентгеновских лучей этого соединения. Анализ спектра дифракции рентгеновских лучей позволил получить точные положения атомов натрия, кобальта и кислорода в этом соединении.
8. Предложенная модель элементарной ячейки приводит к зарядовому расслоению в плоскостях кобальта на две подрешетки: немагнитную треугольную подрешетку, образованную ионами Co^{3+} , и магнитную подрешетку типа “кагомэ”, образованную ионами с зарядовым состоянием $\text{Co}^{\approx 3,44+}$. Магнитные и транспортные свойства этого соединения, по видимому, определяются свойствами магнитной подрешетки атомов кобальта.

Основные работы, опубликованные по теме диссертации

- A1. Alloul H., Mukhamedshin I. R., Platova T. A., Dooglav A. V. Na ordering imprints a metallic kagomé lattice onto the Co planes of $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ // EPL (Europhysics Letters). 2009. Vol. 85, no. 4. P. 47006.
- A2. Platova T. A., Mukhamedshin I. R., Alloul H. et al. Nuclear quadrupole resonance and x-ray investigation of the structure of $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80, no. 22. P. 224106.
- A3. Platova T. A., Mukhamedshin I. R., Dooglav A. V., Alloul H. Phase segregation in Na_xCoO_2 for large Na contents // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91, № 8. С. 457–460.
- A4. Платова Т., Дмитриев Я., Дуглав А., Мухамедшин И. Исследование $\text{Na}_{0,7}\text{CoO}_2$ методом ЯКР // Proceedings of IX International Youth Scientific School "Actual Problems of Magnetic Resonance and its Applications: New Aspects of Magnetic Resonance Application". Kazan, Russia: 13-18 June, 2005. С. 84–87.
- A5. Mukhamedshin I., Platova T., Dooglav A. и др. Influence of charge order on the magnetic properties of sodium cobaltates Na_xCoO_2 for $x > 0.65$ // Сборник трудов III Международной конференции "Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости". Звенигород, Россия: 13-17 октября 2008 г. С. 217–218.
- A6. Platova T. A., Dooglav A. V., Mukhamedshin I. Phase segregation in sodium cobaltates Na_xCoO_2 at large sodium content // Proceedings of XII International Youth Scientific School "Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application". Kazan, Russia: October 5-9, 2009. С. 132–135.

- A7. Платова Т., Аллул А., Дуглав А., Мухамедшин И. Определение кристаллической структуры соединения $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ методом ЯКР/ЯМР // Материалы 6-ой зимней молодежной школы-конференции "Магнитный резонанс и его приложения". С.-Петербург, Россия: 30 ноября - 4 декабря, 2009. С. 100–103.
- A8. Платова Т., Дуглав А., Мухамедшин И. Исследование слоистых кобальтатов Na_xCoO_2 ($x \approx 0,7$) методом ЯКР ^{59}Co // Материалы 4-ой зимней молодежной школы-конференции "Магнитный резонанс и его приложения". С.-Петербург, Россия: 2007. С. 146.
- A9. Platova T., Dooglav A., Mukhamedshin I. Phase purity investigation of cobaltates Na_xCoO_2 ($0.65 < x < 0.75$) by NQR // Сборник тезисов международной конференции EuroMAR 2008, "Magnetic Resonance for the Future". St.Petersburg, Russia: July 6-11, 2008. P. 167.

Список цитированной литературы

1. Terasaki I., Sasago Y., Uchinokura K. Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56, no. 20. Pp. R12685–R12687.
2. Takada K., Sakurai H., Takayama-Muromachi E. et al. Superconductivity in two-dimensional CoO_2 layers // Nature. 2003. Vol. 422. Pp. 53–55.
3. Alloul H., Mukhamedshin I. R., Collin G., Blanchard N. Na atomic order, Co charge disproportionation and magnetism in Na_xCoO_2 for large Na contents // EPL (Europhysics Letters). 2008. Vol. 82, no. 1. P. 17002.
4. Mukhamedshin I. R., Alloul H., Collin G., Blanchard N. ^{23}Na NMR Evidence for Charge Order and Anomalous Magnetism in Na_xCoO_2 // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 93, no. 16. P. 167601.

5. Mukhamedshin I. R., Alloul H., Collin G., Blanchard N. ^{59}Co NMR Study of the Co States in Superconducting and Anhydrous Cobaltates // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 94, no. 24. P. 247602.
6. Hinuma Y., Meng Y. S., Ceder G. Temperature-concentration phase diagram of $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ from first-principles calculations // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77, no. 22. P. 224111.
7. Meng Y. S., Hinuma Y., Ceder G. An investigation of the sodium patterning in Na_xCoO_2 ($0.5 < x < 1$) by density functional theory methods // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 128, no. 10. P. 104708.
8. Baskaran G. Electronic Model for CoO_2 Layer Based Systems: Chiral Resonating Valence Bond Metal and Superconductivity // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 91, no. 9. P. 097003.
9. Chou F. C., Chu M. W., Shu G. J. et al. Sodium Ion Ordering and Vacancy Cluster Formation in Na_xCoO_2 ($x = 0.71$ and 0.84) Single Crystals by Synchrotron X-Ray Diffraction // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101, no. 12. P. 127404.
10. Lang G., Bobroff J., Alloul H. et al. Spin correlations and cobalt charge states: Phase diagram of sodium cobaltates // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78, no. 15. P. 155116.