

# Использование мессбауэровского зонда $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ для определения параметров тензора ГЭП в катионных узлах решетки CuO

© В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 18 декабря 1998 г.  
В окончательной редакции 2 февраля 1999 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{57}\text{Co}$  ( $^{57m}\text{Fe}$ ) показано, что примесные атомы железа, образующиеся после распада  $^{57}\text{Co}^{2+}$  в катионных узлах решетки CuO, являются донорами и могут стабилизироваться в двух зарядовых состояниях  $^{57m}\text{Fe}^{3+}$  и  $^{57m}\text{Fe}^{2+}$ , причем соотношение концентраций этих состояний зависит от уровня Ферми, положение которого контролируется собственными дефектами решетки CuO. Для центров  $^{57m}\text{Fe}^{3+}$  получено удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных величин квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров. Последнее обстоятельство позволяет рассматривать данные по исследованию металлоксидов меди методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{57}\text{Co}$  ( $^{57m}\text{Fe}$ ) в качестве надежных результатов по экспериментальному определению параметров тензора кристаллического ГЭП в узлах меди.

Мессбауэровская спектроскопия широко используется для исследования высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе металлоксидов меди [1]. Поскольку медь не имеет мессбауэровских изотопов, то для исследования медных подрешеток широкое распространение получила мессбауэровская спектроскопия на примесных атомах  $^{57}\text{Fe}$  [2]: предполагается, что зонд  $^{57}\text{Fe}$  стабилизируется в медных узлах решеток ВТСП, так что сопоставление измеренных и теоретически рассчитанных величин квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров позволяет делать выводы о природе локального окружения атомов меди.

При этом теоретический расчет квадрупольного расщепления может быть надежно проведен лишь для зонда  $\text{Fe}^{3+}$ , имеющего сферическую симметричную внешнюю электронную оболочку  $3d^5$ , когда градиент электрического поля (ГЭП) на ядрах железа создается преимущественно ионами кристаллической решетки (кристаллический ГЭП). Однако стабилизация в узлах двухвалентной меди  $\text{Cu}^{2+}$  (наиболее вероятное состояние меди в большинстве ВТСП) ионов  $\text{Fe}^{3+}$  должна приводить к появлению центров, компенсирующих различие зарядов замещаемых и замещающих атомов. Центры компенсации могут находиться вблизи примесного зонда, неочевидным образом влияя на величину ГЭП. Справедливость вышеприведенных соображений была подтверждена нами при исследовании состояния примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  в CuO методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии [3]: примесные атомы в форме  $\text{Fe}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в решетке CuO, образуя ассоциаты типа  ${}^{\text{V}}\text{Fe}^{3+}-\text{V}-\text{Fe}^{3+}$  (V — катионная вакансия), причем расчеты параметров тензора ГЭП на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в таких ассоциатах оказываются затруднительными из-за появления дополнительных источников ГЭП, существенным образом изменяющих суммарный ГЭП.

Однако, как будет показано далее, указанные проблемы могут быть устранены, если использовать эмиссионный вариант мессбауэровской спектроскопии.

В настоящей работе проведено сопоставление экспериментальных и расчетных величин квадрупольного расщепления эмиссионных  $^{57}\text{Co}$  ( $^{57m}\text{Fe}$ ) мессбауэровских спектров примесных ионов  $^{57m}\text{Fe}^{3+}$  в узлах меди решетки CuO. В литературе имеются данные по эмиссионным мессбауэровским спектрам CuO:  $^{57}\text{Co}$  [4–6], однако отсутствует рассмотрение всех этих данных с единых позиций.

## 1. Методика эксперимента и результаты

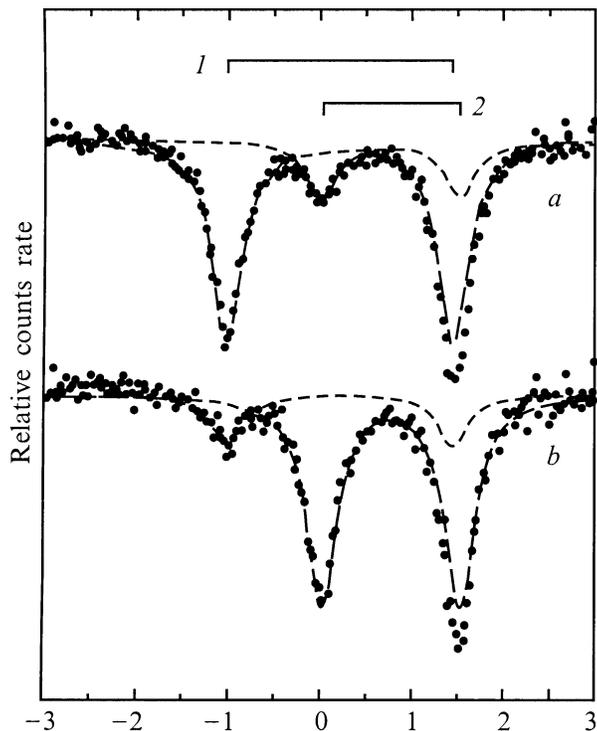
Окись меди получали осаждением гидроксида меди из водного раствора  $\text{CuSO}_4$  щелочью с последующим прокаливанием осадка в атмосфере кислорода. Кобальт в химической форме  $^{57}\text{CoSO}_4$  вводился в исходный водный раствор медного купороса, причем концентрация кобальта в CuO не превышала  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Измерение мессбауэровских спектров проводилось на промышленном спектрометре CM-2201 при температурах от 295 до 5 К. Поглотителем служил  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с поверхностной плотностью  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  по  $^{57}\text{Fe}$ .

Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров примесных атомов  $^{57m}\text{Fe}$  в CuO

Тип спектра	T, К	Ион	$\Delta$ , mm/s	I.S., mm/s	$\Gamma$ , mm/s	B, Г
1	295	$\text{Fe}^{3+}$	2.50(2)	-0.25(1)	0.40(2)	25.5(2)
2	295	$\text{Fe}^{2+}$	1.52(2)	-0.80(1)	0.42(2)	
3	5	$\text{Fe}^{2+}$	1.30(4)	-0.81(2)	0.45(3)	

Примечание.  $\Delta$  — квадрупольное расщепление, I.S. — изомерный сдвиг,  $\Gamma$  — ширина спектральной линии, B — индукция магнитного поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ .



**Рис. 1.** Эмиссионные мессбауэровские спектры  $\text{CuO} : ^{57}\text{Co}$  при 295 К для образцов, полученных путем отжига при 920 (а) и 830°С (b). Показано разложение экспериментальных спектров на квадрупольные дублеты (штриховые кривые), а также положение этих квадрупольных дублетов, отвечающих центрам  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  (1) и  $^{57}\text{Fe}^{2+}$  (2).

Если отжиг гидроксида меди проводился в интервале температур 830–920°С (время отжига 2 часа), то мессбауэровские спектры образцов  $\text{CuO} : ^{57}\text{Co}$  при 295 К представляли собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов (рис. 1), изомерные сдвиги которых отвечают ионам  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  (спектр 1) и  $^{57}\text{Fe}^{2+}$  (спектр 2), причем доля ионов  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  составляла 0.79(0.02) при температуре отжига 920°С и 0.19(0.02) при температуре отжига 830°С. Параметры спектров 1 и 2 приведены в таблице. Понижение температуры измерения спектров ниже температуры Нееля сопровождается уширением спектров с постепенным появлением разрешенной сверхтонкой структуры (спектр 3 на рис. 2). Существенно, что даже для образца, содержащего  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в соотношении  $\sim 1 : 1$ , при 5 К спектр представлял собой магнитный секстет, отвечающий единственному состоянию атомов железа (рис. 2). Параметры этого спектра приведены в таблице. Значения изомерного сдвига и магнитного поля на ядре типичны для двухвалентного железа.

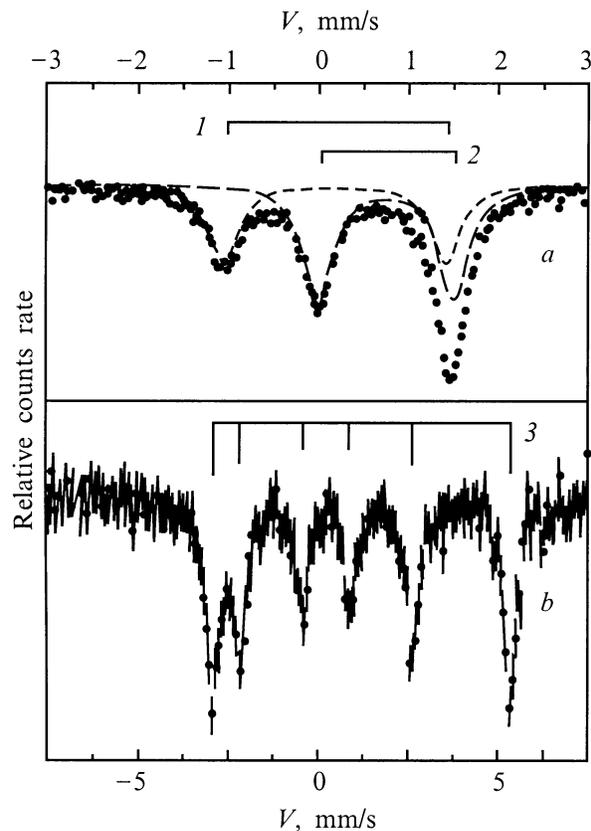
## 2. Обсуждение результатов

Наличие корреляции между переходом  $\text{CuO}$  в антиферромагнитное состояние и появление на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  магнитных полей позволяет заключить, что примесные

атомы кобальта входят в узлы меди решетки  $\text{CuO}$ , а после радиоактивного распада этих атомов образующиеся дочерние атомы железа  $^{57}\text{Fe}$  могут находиться, по крайней мере при комнатной температуре, в различных зарядовых состояниях.

Исходя из химических свойств кобальта и условий синтеза образцов следует предположить, что примесные атомы кобальта должны образовывать в решетке  $\text{CuO}$  изовалентные центры замещения  $\text{Co}^{2+}$ , так что дочерние атомы  $^{57}\text{Fe}$  должны оказаться в положении замещения.

Необходимо отметить, что электронный захват в  $^{57}\text{Co}$  сопровождается испусканием Оже-электронов и дочерний атом оказывается в многократно ионизованном состоянии  $^{57}\text{Fe}^{n+}$  ( $n \sim 7$ ). Такой ион является эффективным центром захвата Оже-электронов, причем нейтрализация иона  $^{57}\text{Fe}^{n+}$  до одного из устойчивых валентных состояний происходит за время  $\sim 10^{-12}$  с. Однако форма стабилизации дочернего атома ( $^{57}\text{Fe}^{2+}$  или  $^{57}\text{Fe}^{3+}$ ) зависит как от природы электрической активности центра железа, так и от природы и концен-



**Рис. 2.** Эмиссионные мессбауэровские спектры  $\text{CuO} : ^{57}\text{Co}$  при 295 (а) и 5 К (b) для образца, полученного путем отжига при 870°С (отношение площадей под спектрами 1 и 2 при 295 К  $\sim 0.4 : 0.6$ ). Для спектра при 295 К показано разложение на два квадрупольных дублета (штриховые кривые) и положение этих квадрупольных дублетов, отвечающих центрам  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  (1) и  $^{57}\text{Fe}^{2+}$  (2). Для спектра при 5 К показано положение компонент зеемановского секстета, отвечающего центрам  $^{57}\text{Fe}^{2+}$  (3).

трации электрически активных собственных дефектов решетки CuO.

Оксид меди CuO является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1.35 eV [7]. Согласно данным ЭПР [8], специально нелегированные образцы CuO имеют дефицит по кислороду, причем этот дефицит тем больше, чем выше температуры отжига. Дефицит по кислороду может быть уменьшен путем отжига в атмосфере кислорода [8]. Исходя из этих данных, следовало ожидать, что спектр  $I$  соответствует примесным изолированным ионам  $^{57}\text{Fe}^{3+}$ , образовавшимся после радиоактивного превращения  $^{57}\text{Co}^{2+}$  в медных узлах решетки CuO. Иными словами, в процессе нейтрализации иона  $^{57}\text{Fe}^{n+}$  один из Оже-электронов оказывается захваченным собственным дефектом решетки.

Мы провели расчет тензора кристаллического ГЭП для катионного узла решетки CuO в приближении модели точечных зарядов (решетка представлялась в виде  $\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}$ ). Параметры элементарной ячейки были взяты из [9]. В кристаллографических осях тензор кристаллического ГЭП был недиагональным, а его диагонализация дает  $V_{zz} = 0.738 \text{ e}/\text{\AA}^3$  и  $\eta = 0.29$ , где  $\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz}$  — параметр асимметрии тензора кристаллического ГЭП;  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  и  $V_{zz}$  — компоненты тензора кристаллического ГЭП, причем  $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$ .

Величина квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  рассчитывалась согласно соотношению

$$\Delta_c = (1/2)eQV_{zz}(1 - \gamma)(1 + \eta^2/3)^{1/2},$$

где  $\gamma$  — коэффициент Штернхеймера (для иона  $\text{Fe}^{3+}$   $\gamma = -(7.97-9.14)$  [10,11]) и ожидаемое значение  $\Delta_c$  лежит в пределах от 2.14 до 2.42 mm/s.

Таким образом, наблюдается удовлетворительное согласие экспериментальных  $\Delta$  и расчетных  $\Delta_c$  величин квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра  $I$  в предположении, что он отвечает изолированным ионам  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  в медных узлах решетки CuO.

Природа состояния  $^{57}\text{Fe}^{2+}$ , представленного спектром 2, может быть понята при учете экспериментального факта: при измерении эмиссионных спектров образцов, содержащих соизмеримые количества  $^{57}\text{Fe}^{2+}$  и  $^{57}\text{Fe}^{3+}$ , в области температур, ниже температуры Нееля, остается лишь состояние  $^{57}\text{Fe}^{2+}$ . Очевидно, что переход из состояния  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  в состояние  $^{57}\text{Fe}^{2+}$  связан с электронными процессами. Иными словами, ион  $^{57}\text{Fe}^{2+}$  следует рассматривать в качестве нейтрального донорного центра, тогда как ион  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  представляет собой однократно ионизованное состояние этого центра. Тонкая структура эмиссионного мессбауэровского спектра зависит от соотношения между временем установления термодинамического равновесия между нейтральными и ионизованными центрами железа  $\tau$  и временем жизни мессбауэровского уровня  $\tau_0$  ядра  $^{57}\text{Fe}$  [12]: если  $\tau \ll \tau_0$ , то экспериментальный спектр будет отвечать усредненному состоянию атомов железа, возникающему за счет быстрого электронного обмена между центрами

$^{57}\text{Fe}^{2+}$  и  $^{57}\text{Fe}^{3+}$ ; если  $\tau \ll \tau_0$ , то экспериментальный спектр будет отвечать суперпозиции спектров  $^{57}\text{Fe}^{2+}$  и  $^{57}\text{Fe}^{3+}$ , а доля  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  в спектре соответствует доле атомов  $^{57}\text{Co}$ , имеющих на расстоянии средней длины пробега Оже-электронов  $\lambda_0$  центры захвата электронов.

Учитывая, что в спектрах образцов CuO: $^{57}\text{Co}$ , измеренных при комнатной температуре, присутствуют оба состояния железа, следует сделать вывод, что эмиссионные спектры CuO: $^{57}\text{Co}$  демонстрируют неравновесную ситуацию ( $\tau \gg \tau_0$ ), возникающую в процессе нейтрализации высокозаряженных состояний атомов  $^{57}\text{Fe}^{n+}$  в решетке CuO, а доля  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  в спектрах соответствует доле атомов  $^{57}\text{Co}^{2+}$ , имеющих в ближайшем окружении (на расстоянии  $\lambda_0$ ) центры захвата электрона.

Понижение температуры измерения спектров от 295 до 5 К приводит к стабилизации всех дочерних атомов железа только в нейтральном состоянии  $^{57}\text{Fe}^{2+}$ . Для объяснения этого факта следует иметь в виду, что, как уже отмечалось, специально нелегированная окись меди CuO имеет дефицит по кислороду и является материалом  $n$ -типа. Изовалентная примесь  $^{57}\text{Co}^{2+}$  в решетке CuO — электрически неактивна и ее присутствие не сказывается на положении уровня Ферми. Концентрация электрически активных центров железа  $^{57}\text{Fe}$  в CuO столь мала, что присутствие железа также не сказывается на положении уровня Ферми. Таким образом, положение уровня Ферми контролируется только собственными дефектами структуры CuO. Уровень Ферми в области низких температур находится вблизи дна зоны проводимости и все уровни собственных дефектов оказываются занятыми электронами. Поэтому Оже-электроны, образующиеся в процессе радиоактивного превращения материнских атомов  $^{57}\text{Co}^{2+}$ , захватываются дочерними атомами железа и все атомы железа стабилизируются в виде  $^{57}\text{Fe}^{2+}$  (вблизи примесного атома на расстоянии  $\lambda_0$  не оказывается свободных центров захвата электрона). Повышение температуры как правило смещает уровень Ферми к середине запрещенной зоны, и поэтому часть уровней собственных дефектов оказывается свободной и может служить центрами захвата Оже-электронов. В итоге, атомы железа стабилизируются как в форме  $^{57}\text{Fe}^{2+}$ , так и в форме  $^{57}\text{Fe}^{3+}$ , причем соотношение концентраций этих форм зависит как от температуры измерения спектров (чем выше температура, тем больше доля  $^{57}\text{Fe}^{3+}$ ), так и от концентрации собственных дефектов (при прочих равных условиях концентрация собственных дефектов тем больше, чем выше температура отжига и, следовательно, тем больше концентрация центров  $^{57}\text{Fe}^{3+}$ ). Длительное хранение образцов при комнатной температуре приводит к уменьшению концентрации собственных дефектов и к увеличению в эмиссионных спектрах, измеренных при комнатной температуре, доли  $^{57}\text{Fe}^{2+}$ . Именно это явление и наблюдали авторы [4,6].

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 97-02-16216).

## Список литературы

- [1] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, П.П. Серегин. ФТТ **37**, 5, 1265 (1995).
- [2] P. Boolchand, D. McDaniel. *Hyperfine Interact.* **72**, 125 (1992).
- [3] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, Г.Т. Дарибаева, В.Ф. Кобелев, П.П. Серегин, Н.Н. Троицкая. ФТТ **33**, 9, 2699 (1991).
- [4] Ch. Niedermayer, A. Golnik, E. Recknagel, M. Rossmanith, A. Weidinger, X.S. Chang, A. Kleinhammes, N. Rosov, J. Saylor, R. Schuhmann, L. Takacs, A. Teh, G. Zhang, C. Hohenemser, J.I. Budnick. *Phys. Rev.* **B38**, 2836 (1988).
- [5] M.G. Smith, R.D. Taylor, M.P. Pasternak, H. Oesterreicher. *Phys. Rev.* **B42**, 2188 (1990).
- [6] A. Barcs, L. Bottyan, B. Molnar, D.L. Nagy, N.S. Ovanesyan, H. Spiering. *Hyperfine Interactions* **55**, 1187 (1990).
- [7] F.P. Koffyberg, F.A. Benko. *J. Appl. Phys.* **53**, 1173 (1982).
- [8] A. Gupta, P. Shah. *Phys. Rev.* **B50**, 13 706 (1994).
- [9] S. Asbrink, L.-J. Norrby. *Acta Crystallogr* **B26**, 8 (1970).
- [10] R.E. Gupta, S.K. Sen. *Phys. Rev.* **A8**, 1169 (1973).
- [11] R.M. Sternheimer. *Phys. Rev.* **146**, 140 (1966).
- [12] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП **30**, 5, 884 (1996).