

06.5

Исследование галогенидов натрия и меди методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{67}Zn

© А.В. Марченко¹, Е.И. Теруков^{2,3}, Ф.С. Насрединов⁴, В.С. Киселев¹, П.П. Серегин¹¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия⁴ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ppseregin@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 20 мая 2023 г.

Принято к публикации 23 мая 2023 г.

Определены центральные сдвиги эмиссионных мессбауэровских спектров на примесных атомах ^{67}Cu (^{67}Zn) в кристаллических решетках галогенидов натрия и меди, рассчитаны релятивистские доплеровские сдвиги спектров и, как результат, получены изомерные сдвиги, которые сопоставлены с характером химической связи атомов цинка с атомами галогенов в исследованных кристаллах. Величины постоянных квадрупольного взаимодействия для примесных центров цинка в галогенидах натрия согласуются с результатами расчета этих величин в рамках ионной модели.

Ключевые слова: кристаллы галогенидов щелочных металлов и меди, примесные атомы цинка, мессбауэровская спектроскопия.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.14.55826.19612

Одним из достоинств мессбауэровской спектроскопии (МС) является возможность определения валентного и координационного состояний атома-зонда, а также симметрии его локального окружения исходя из величин изомерного сдвига (IS) и квадрупольного расщепления спектра. Мессбауэровский изотоп ^{67}Zn с энергией изомерного перехода 93.3 keV представляет в этом отношении особый интерес. Во-первых, он обладает наименьшей среди всех изотопов естественной шириной спектральной линии — $0.32 \mu\text{m/s}$ (экспериментально достигнуто значение $3.1 \mu\text{m/s}$). Во-вторых, высокое значение спина его основного состояния $I = 5/2$ позволяет извлечь из экспериментального спектра полную информацию о тензоре квадрупольного взаимодействия ядра, т.е. установить его главное значение и параметр асимметрии [1,2].

Однако при этом следует иметь в виду, что непосредственно из экспериментального мессбауэровского спектра можно найти лишь центральный сдвиг (CS), который представляет собой сумму изомерного сдвига IS и релятивистского доплеровского сдвига (DS):

$$\text{CS} = \text{IS} + \text{DS}. \quad (1)$$

В работах по МС для большинства изотопов было теоретически и экспериментально показано, что, как правило, $\text{IS} \gg \text{DS}$ и последний следует учитывать лишь в случае измерений при высоких температурах. Мессбауэровская спектроскопия на изотопе ^{67}Zn относится к редким случаям, когда величины IS и DS оказываются одного порядка и даже возможно соотношение $\text{IS} < \text{DS}$, что объясняется относительно малой массой атома ^{67}Zn ,

большой энергией резонансного перехода и чрезвычайно узкой шириной спектральной линии.

Таким образом, для определения величин изомерного сдвига мессбауэровских спектров ^{67}Zn , который несет основную информацию об электронной структуре центров цинка, необходим учет DS, что существенно ограничивает практическое использование МС на изотопе ^{67}Zn в физике твердого тела, поскольку вычисление DS требует интегрирования по колебательному спектру зонда Zn. Попытки использовать в теоретических расчетах DS модельные колебательные спектры (например, модель Дебая) не дали удовлетворительных результатов [3], и поэтому авторы [1] при исследовании оксидов, халькогенидов и фторида цинка методом МС на изотопе ^{67}Zn рассчитали величины DS для каждого соединения с помощью сложных решеточно-динамических моделей. Однако такой подход вряд ли может быть использован для рутинной интерпретации спектров. Кроме того, такие расчеты потребуют еще большего усложнения для случая примесных атомов-зондов.

В настоящей работе проведено мессбауэровское исследование примесных атомов ^{67}Zn в кристаллических решетках галогенидов натрия NaHal и одновалентной меди CuHal (где Hal = F, Cl, Br, I) с целью получения информации одновременно о центральных, изомерных и доплеровских сдвигах мессбауэровских спектров ^{67}Zn . Также продемонстрирована принципиальная возможность расчета постоянной квадрупольного взаимодействия для примесных центров ^{67}Zn в галогенидах натрия в рамках ионной модели точечных зарядов.

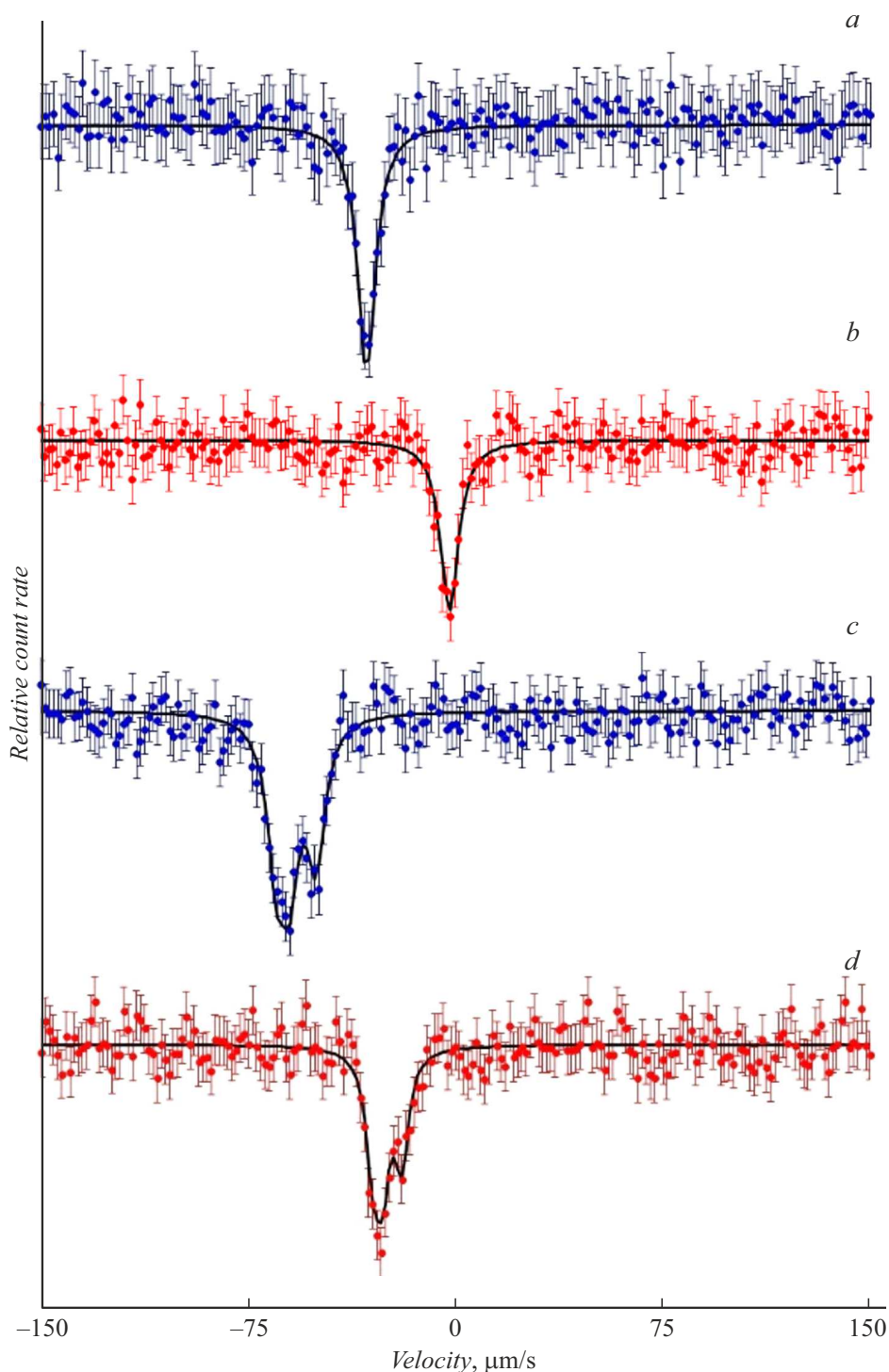


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ в галогенидах натрия и одновалентной меди относительно поглотителя ZnS. Направление шкалы скоростей развернуто относительно естественной шкалы при измерении эмиссионных спектров таким образом, чтобы бóльшим значениям энергии перехода соответствовали бóльшие скорости. *a* — CuCl, *b* — CuI, *c* — NaCl, *d* — NaI.

Мессбауэровские источники готовились методом диффузионного легирования ^{67}Cu либо в монокристаллы NaCl, NaBr и NaI, либо в прессованные из порошков таблетки NaF, CuCl, CuBr и CuI. С этой целью раствор безносительного $^{67}\text{CuCl}_2$ (т.е. не содержащего

стабильных изотопов меди) в 0.1 N HCl наносился на поверхность кристалла или таблетки, которые затем высушивались и отжигались либо в атмосфере соответствующего галогена (для NaHal), либо в вакууме (для CuHal). Мессбауэровские спектры $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ из-

мерялись при 4.2 К с поглотителем ZnS. Центральные и изомерные сдвиги отнесены к поглотителю ZnO со структурой вюрцита при 4.2 К.

Спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) всех образцов галогенидов меди представляют собой синглетные линии, соответствующие центрам двухвалентного цинка $^{67}\text{Zn}^{2+}$ (единственно возможное валентное состояние цинка), тогда как спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) всех образцов галогенидов натрия, легированных ^{67}Cu , представляют собой квадрупольные триплеты, соответствующие центрам двухвалентного цинка $^{67}\text{Zn}^{2+}$ (рис. 1). Параметр асимметрии всех триплетов оказался близким к нулю ($\eta_{exp} < 0.1$).

Отсутствие квадрупольного расщепления спектров ^{67}Zn для галогенидов меди является следствием тетраэдрического окружения центров цинка, образовавшихся в катионных узлах после β -распада одновалентных тетраэдрически координированных материнских атомов $^{67}\text{Cu}^+$. Отжиг в атмосфере паров галогена образцов NaHal при их легировании медью стабилизирует материнские атомы ^{67}Cu в катионных позициях в двухвалентной шестикоординированной форме, а избыточный заряд ионов $^{67}\text{Cu}^{2+}$ компенсируется катионными вакансиями, образующими ассоциаты с центрами Cu^{2+} . Это приводит к более низкой локальной симметрии центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$ и, как результат, к появлению квадрупольного расщепления спектра.

Зависимость центрального сдвига спектров ^{67}Cu (^{67}Zn) для галогенидов натрия и меди от разности электроотрицательностей Полинга атомов цинка и атомов-лигандов Δx приведена на рис. 2 (для октаэдрически координированных центров цинка эта разность умножается на коэффициент 1.5, чтобы учесть большее количество ближайших соседей атома цинка).

Для нахождения величин релятивистского доплеровского сдвига DS были использованы не расчеты, а эмпирические зависимости $\text{DS} = f(\Delta x)$ для четырех- и шестикоординированных центров цинка, установленные из анализа данных по величинам DS и Δx для оксидов, халькогенидов и фторида цинка [1]. Полученные таким образом величины DS позволяют с помощью соотношения (1) определить изомерные сдвиги IS мессбауэровских спектров примесных атомов ^{67}Zn в галогенидах меди и натрия. Такие оценки IS не претендуют на большую точность, поскольку авторы [1] указывают для рассчитанных ими значений DS погрешности $\pm 8 \mu\text{m/s}$, но позволяют выявить тенденции изменения IS. На рис. 2 представлена зависимость $\text{IS} = f(\Delta x)$, которая свидетельствует о линейной корреляции между изомерными сдвигами мессбауэровских спектров примесных атомов ^{67}Zn в окта- и тетраэдрических позициях кристаллических решеток галогенидов меди и натрия и степенью ионности химической связи атомов цинка и халькогена.

Пространственную локализацию катионной вакансии в локальном окружении центра $^{67}\text{Zn}^{2+}$ можно установить путем сравнения экспериментальных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия (ЯКВ), определенных методом МС на изотопе ^{67}Zn , и параметров

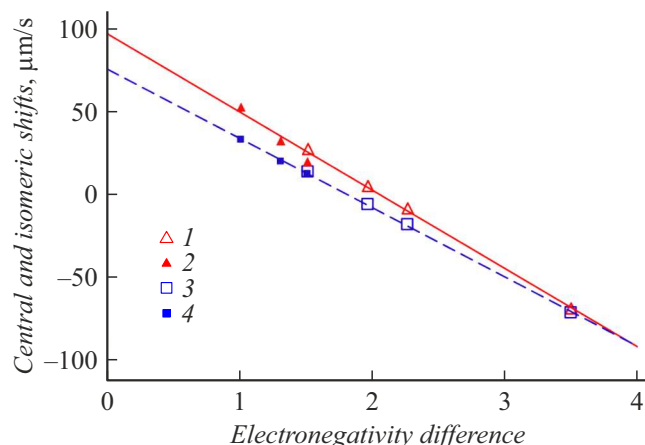


Рис. 2. Зависимости центрального сдвига CS (1, 2) и изомерного сдвига IS (3, 4) относительно ZnO (вюрцит) от разности электроотрицательностей атомов для галогенидов натрия (1, 3) и меди (2, 4).

тензора градиента электрического поля (ГЭП), рассчитанных в рамках модели точечных зарядов. Параметрами ЯКВ являются постоянная квадрупольного взаимодействия $C_{exp} = eQU_{zz}$ (здесь eQ — квадрупольный момент ядра-зонда) и параметр асимметрии η_{exp} , а параметрами диагонализированного тензора ГЭП на ядрах-зондах $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в кристаллической решетке — главная компонента U_{zz} и параметр асимметрии $\eta = (U_{xx} - U_{yy})/U_{zz}$, где компоненты тензора ГЭП U_{xx} , U_{yy} , U_{zz} связаны соотношениями $U_{xx} + U_{yy} + U_{zz} = 0$ и $|U_{xx}| \leq |U_{yy}| \leq |U_{zz}|$, причем в общем случае

$$eQU_{zz} = eQ(1 - \gamma)V_{zz} + eQ(1 - R)W_{zz},$$

$$\eta = (1/U_{zz})[(1 - \gamma)V_{zz}\eta_{lat} + (1 - R)W_{zz}\eta_{val}], \quad (2)$$

где V_{zz} , W_{zz} , U_{zz} — главные компоненты тензоров решеточного, валентного и суммарного ГЭП, $\eta_{lat} = (V_x - V_y)/V_{zz}$, $\eta_{val} = (W_{xx} - W_{yy})/W_{zz}$ — параметры асимметрии тензоров решеточного и валентного ГЭП, γ и R — коэффициенты Штернхеймера, которые учитывают соответственно антиэкранирование и экранирование ГЭП, создаваемого внешними зарядами, внутренними электронными оболочками атома-зонда.

Для зондов с полностью (или наполовину) заполненной валентной оболочкой $W_{zz} \approx 0$, а расчет тензора решеточного ГЭП можно провести в рамках модели точечных зарядов. Поскольку регулярная решетка типа NaCl не создает в своих узлах ГЭП, единственным источником ГЭП считалась катионная вакансия в ближайшем окружении центра $^{67}\text{Zn}^{2+}$. Значения главной компоненты тензора решеточного ГЭП на ядрах цинка вычислялись согласно соотношению $V_{zz} = 2e^*/r^3$, где r — расстояние Zn-вакансия, равное $r_1 = a/2^{1/2}$ или $r_2 = a$ для первой и второй координационных оболочек соответственно, a — постоянная решетки. Заряд вакансии e^* считался отрицательным и равным по модулю

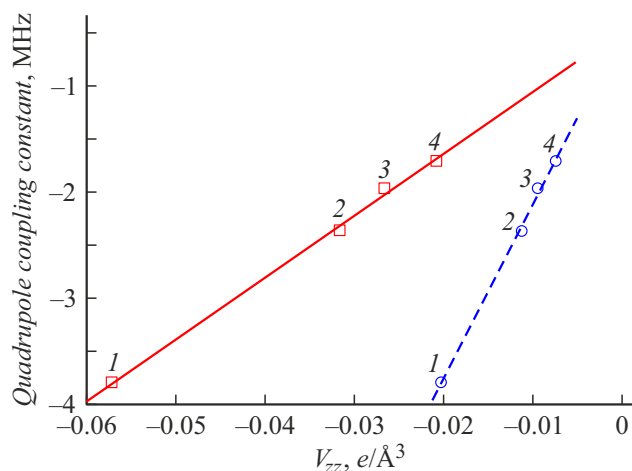


Рис. 3. Зависимости постоянной квадрупольного взаимодействия от главной компоненты тензора решеточного ГЭП V_{zz} для примесных атомов ^{67}Zn в NaF (1), NaCl (2), NaBr (3) и NaI (4). Квадраты и кружки отвечают вакансиям в первой и второй координационных оболочках соответственно.

заряду электрона. Параметр асимметрии тензора ГЭП в согласии с экспериментальными спектрами был принят равным нулю из-за аксиальной симметрии тензора ГЭП. Далее экспериментальные величины постоянной квадрупольного взаимодействия сопоставлялись с вкладом решеточного ГЭП $C = \alpha V_{zz}$, где $\alpha = eQ(1 - \gamma)$. На рис. 3 приведены расчетные зависимости $C = f(V_{zz})$ для центров Zn^{2+} в решетках NaHal , а также экспериментальные значения C .

Обе зависимости линейны, и возможно определение их угловых коэффициентов α . Для вакансии в первой координационной оболочке $\alpha = 58.2 \pm 0.5 \text{ MHz} \cdot \text{Å}^{-3}/e$. Если принять для коэффициента Штернхеймера значение $\gamma = -12.2$ [2], то для квадрупольного момента ядра ^{67}Zn имеем $Q = 0.13(2)b$, что находится в согласии с данными авторов [4,5]. Для вакансии во второй координационной оболочке $\alpha = 164.7 \pm 1.4 \text{ MHz} \cdot \text{Å}^{-3}/e$, что приводит к значению $Q = 0.37b$, которое резко отличается от общепринятых значений. Видимо, разность электростатических энергий пары Zn –вакансия $e^2/4\pi\epsilon_0 r$, которая для r_1 и r_2 имеет значения 1–1.5 eV (или 0.16–0.25 eV, если учитывать поляризацию среды с помощью статической диэлектрической проницаемости), оказывается достаточной для захвата вакансии в процессе отжига на минимальное расстояние от центра Zn .

Таким образом, определены изомерные сдвиги эмиссионных мессбауэровских спектров примесных атомов ^{67}Cu (^{67}Zn) в галогенидах меди и натрия и показано их соответствие характеру химической связи атомов цинка с атомами галогенов в исследованных кристаллах. Сравнение экспериментальных и расчетных величин постоянных квадрупольного взаимодействия для примесных центров цинка в галогенидах натрия продемонстрировало их согласие и позволило заключить, что вакансии,

образующаяся в результате замещения центрами цинка ионов щелочных металлов, находится в первой координационной сфере атомов щелочных металлов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.W. Mitchell, T.P. Das, W. Potzel, G.M. Kalvius, H. Karzel, W. Schiessl, M. Steiner, M. Köfferlein, *Phys. Rev. B*, **48** (22), 1649 (1993). DOI: 10.1103/physrevb.48.16449
- [2] Е.И. Теруков, А.В. Марченко, П.П. Серегин, В.С. Киселев, К.Б. Шахович, *ФТТ*, **60** (10), 1866 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46510.091 [E.I. Terukov, A.V. Marchenko, P.P. Seregin, V.S. Kiselev, K.B. Shakhovich, *Phys. Solid State*, **60** (10), 1908 (2018). DOI: 10.1134/S106378341810027X].
- [3] A. Forster, W. Potzel, G.M. Kalvius, *Z. Phys.*, **37** (3), 209 (1980). DOI: 10.1007/BF01323034
- [4] P. Pyykkö, *Mol. Phys.*, **106** (16-18), 1965 (2008). DOI: 10.1080/00268970802018367
- [5] J. Bieroń, L. Filippin, G. Gaigalas, M. Godefroid, P. Jönsson, P. Pyykkö, *Phys. Rev. A*, **97** (6), 062505 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevA.97.062505