

06.5

## Исследование галогенидов натрия и меди методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{67}\text{Zn}$

© А.В. Марченко<sup>1</sup>, Е.И. Теруков<sup>2,3</sup>, Ф.С. Насрединов<sup>4</sup>, В.С. Киселев<sup>1</sup>, П.П. Серегин<sup>1</sup><sup>1</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия<sup>4</sup> 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  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) 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  $^{67}\text{Zn}$  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):

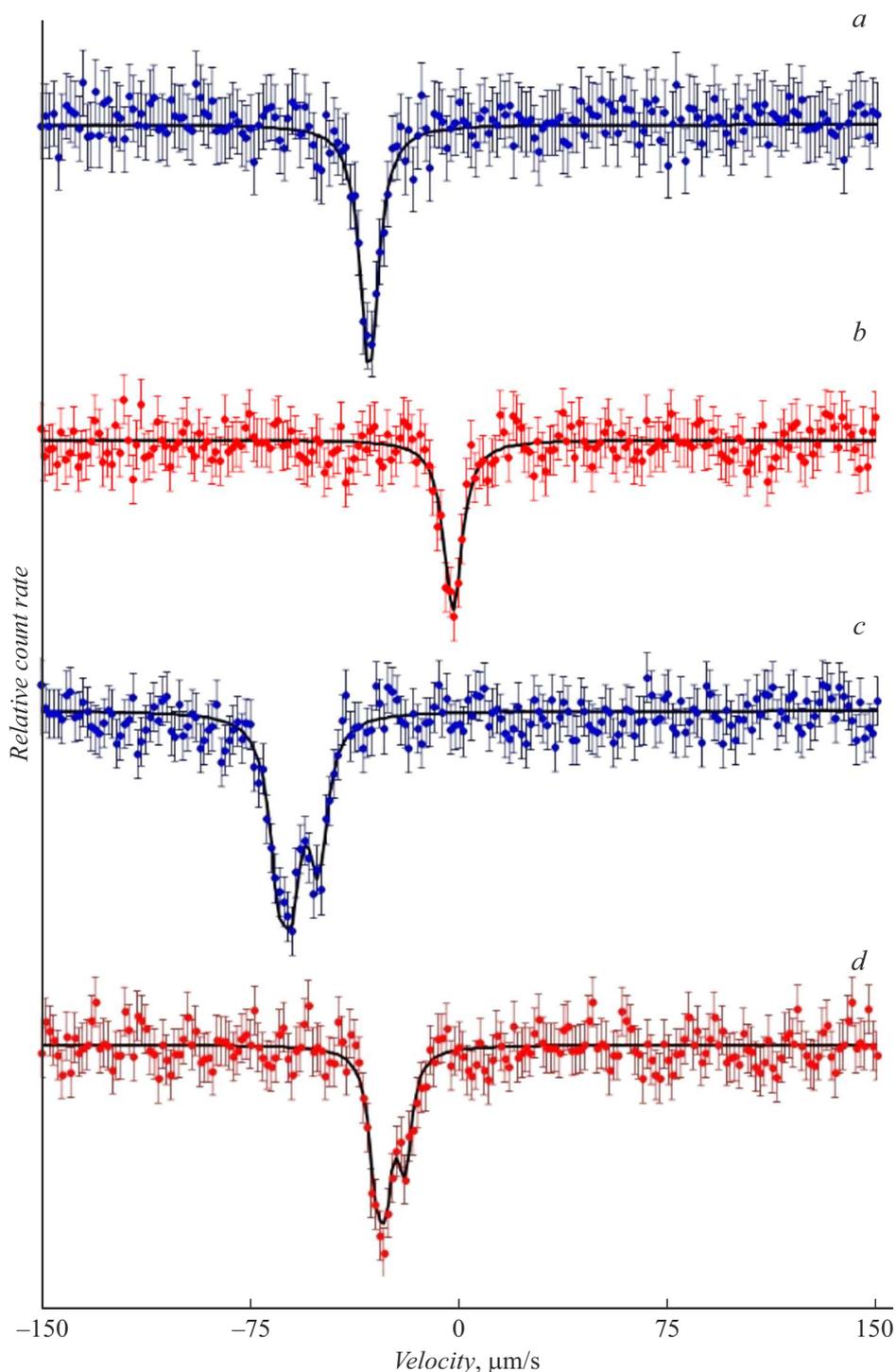
$$\text{CS} = \text{IS} + \text{DS}. \quad (1)$$

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  $^{67}\text{Zn}$  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  $^{67}\text{Zn}$ ,

большой энергией резонансного перехода и чрезвычайно узкой шириной спектральной линии.

Таким образом, для определения величин изомерного сдвига мессбауэровских спектров  $^{67}\text{Zn}$ , который несет основную информацию об электронной структуре центров цинка, необходим учет DS, что существенно ограничивает практическое использование МС на изотопе  $^{67}\text{Zn}$  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  $^{67}\text{Zn}$  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  $^{67}\text{Zn}$  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  $^{67}\text{Zn}$ . Также продемонстрирована принципиальная возможность расчета постоянной квадрупольного взаимодействия для примесных центров  $^{67}\text{Zn}$  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  $^{67}\text{Cu}$  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.

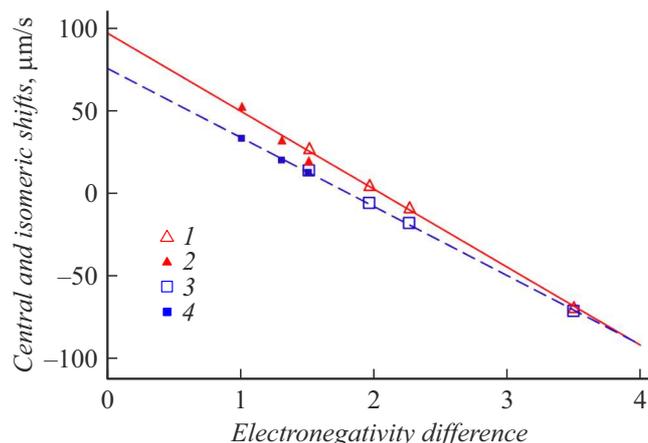
Спектры  $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) всех образцов галогенидов меди представляют собой синглетные линии, соответствующие центрам двухвалентного цинка  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  (единственно возможное валентное состояние цинка), тогда как спектры  $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) всех образцов галогенидов натрия, легированных  $^{67}\text{Cu}$ , 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  $^{67}\text{Zn}$  для галогенидов меди является следствием тетраэдрического окружения центров цинка, образовавшихся в катионных узлах после  $\beta$ -распада одновалентных тетраэдрически координированных материнских атомов  $^{67}\text{Cu}^+$ . Отжиг в атмосфере паров галогена образцов NaHal при их легировании медью стабилизирует материнские атомы  $^{67}\text{Cu}$  в катионных позициях в двухвалентной шестикоординированной форме, а избыточный заряд ионов  $^{67}\text{Cu}^{2+}$  компенсируется катионными вакансиями, образующими ассоциаты с центрами  $\text{Cu}^{2+}$ . Это приводит к более низкой локальной симметрии центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  и, как результат, к появлению квадрупольного расщепления спектра.

Зависимость центрального сдвига спектров  $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) для галогенидов натрия и меди от разности электроотрицательностей Полинга атомов цинка и атомов-лигандов  $\Delta x$  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  $\Delta x$  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  $^{67}\text{Zn}$  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  $^{67}\text{Zn}$  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  $^{67}\text{Zn}$ , 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).

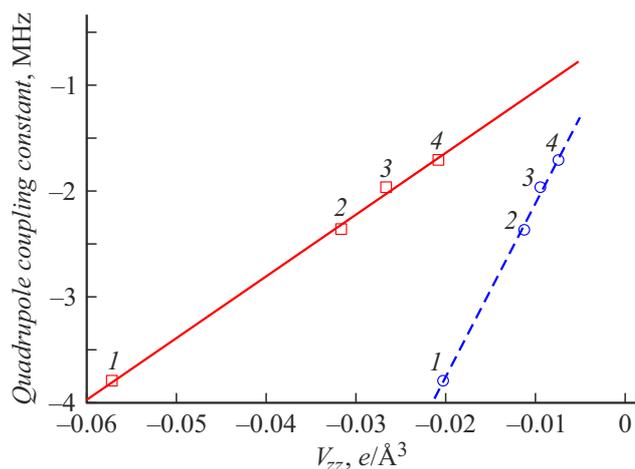
тензора градиента электрического поля (ГЭП), рассчитанных в рамках модели точечных зарядов. Параметрами ЯКВ являются постоянная квадрупольного взаимодействия  $C_{exp} = eQU_{zz}$  (здесь  $eQ$  — квадрупольный момент ядра-зонда) и параметр асимметрии  $\eta_{exp}$ , а параметрами диагонализированного 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,  $\gamma$  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  $^{67}\text{Zn}$  в  $\text{NaF}$  (1),  $\text{NaCl}$  (2),  $\text{NaBr}$  (3) и  $\text{NaI}$  (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  $\text{Zn}^{2+}$  в решетках  $\text{NaHal}$ , а также экспериментальные значения  $C$ .

Обе зависимости линейны, и возможно определение их угловых коэффициентов  $\alpha$ . 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  $^{67}\text{Zn}$  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  $\text{Zn}$ –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  $\text{Zn}$ .

Таким образом, определены изомерные сдвиги эмиссионных мессбаэровских спектров примесных атомов  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) 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