

В заключение отметим, что представленные в данной работе результаты могут служить основой дальнейших более детальных (прежде всего низкотемпературных) исследований магнитных свойств этого класса соединений.

Список литературы

- [1] Мельников П.П., Комиссарова Л.Н. Координац. химия **12**, 10, 1299 (1986).
- [2] Ефремов В.А., Мельников П.П., Карильо Эредеро Х.Д., Трунов В.К. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **27**, 1, 88 (1991).
- [3] Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. М. (1953). 456 с.
- [4] Комиссарова Л.Н., Мельников П.П., Ибрагимов Ш.Б., Заугольников Е.Г. ДАН СССР. Физ. химия **295**, 4, 911 (1987).

© *Физика твердого тела*, том 37, № 10, 1995
Solid State Physics, vol. 37, N 10, 1995

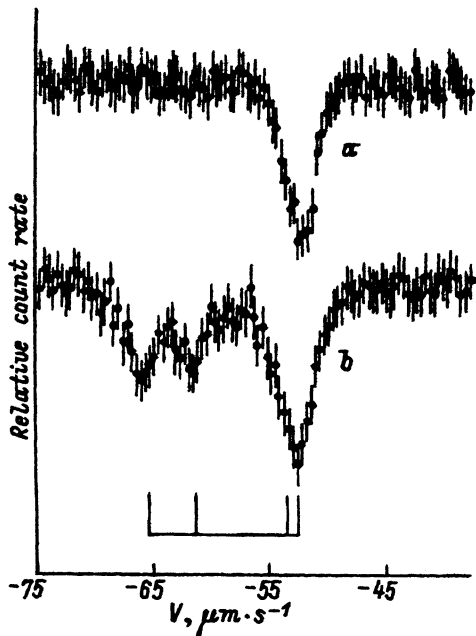
НАБЛЮДЕНИЕ ПЕРЕЗАРЯДКИ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ МЕДИ В AgCl МЕТОДОМ ЭМИССИОННОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ НА ИЗОТОПЕ ^{67}Cu (^{67}Zn)

П.П.Серегин, С.М.Иркаев, А.В.Ермолаев

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251, Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 28 февраля 1995 г.)

Мессбауэровская спектроскопия является эффективным методом исследования состояния примесных атомов в твердых телах. В указанных исследованиях из-за малой растворимости примесных атомов, как правило, используется вариант эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС): в образцы вводится долгоживущий радиоактивный изотоп (материнский изотоп), после распада которого образуется мессбауэровский зонд (дочерний изотоп). В частности, в данной работе в качестве материнского изотопа служил ^{67}Cu (период полураспада 59 часов), бета-распад которого приводит к образованию мессбауэровского зонда ^{67}Zn . Следует иметь в виду, что информация ЭМС относится к материнскому атому, если речь идет о положении примесного атома в решетке и его локальной симметрии, и в то же время эта информация относится к дочернему атому, если речь идет о зарядовом состоянии примесного атома. Однако, как будет продемонстрировано в настоящей работе на примере примесных атомов ^{67}Cu (^{67}Zn) в AgCl, анализ данных ЭМС позволяет сделать вывод не только о положении и локальной симметрии примесных атомов меди в решетке AgCl, но и об их зарядовом состоянии.

Монокристаллы AgCl выращивались методом Стокбаргера из оптически чистого AgCl (содержание примесей не превышало $2 \cdot 10^{-4}$ mol.%). Из выращенного кристалла вырезались диски диаметром 10 и толщиной 5 mm, ориентированные в направлении [100]. Образцы травились в 10% растворе тиосульфата натрия и отжигались при 350°C в течение 4 часов в атмосфере аргона.



Мессбауэровский спектр примесных атомов ^{67}Cu (^{67}Zn) в AgCl при 4.2 К. *a* — отжиг в вакууме, *b* — отжиг в хлоре. Для спектра (*b*) показано положение спектров I (одиночная линия) и II (квадрупольный триплет).

Мессбауэровские источники AgCl : ^{67}Cu готовились путем диффузии ^{67}Cu в монокристаллы AgCl : водный раствор $^{67}\text{CuCl}_2$ наносился на поверхность кристалла и после высушивания кристалл отжигался в течение 1 часа при 440°C либо в вакууме, либо в атмосфере хлора. После окончания отжига поверхность кристалла травилась горячей соляной кислотой, промывалась спиртом, а затем травилась раствором тиосульфата натрия. Если воспользоваться данными [1] по диффузии меди в AgCl , то среднюю глубину проникновения атомов ^{67}Cu (^{67}Zn) в условиях проведенного отжига получаем примерно равной 0.2 см.

Мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) регистрировались на спектрометре электродинамического типа при 4.2 К с поглотителем ZnS (поверхностная плотность составляет 1000 mg/cm^2 по ^{67}Zn). Типичные мессбауэровские спектры приведены на рисунке, а результаты их обработки сведены в таблице.

Параметры мессбауэровских спектров AgCl : ^{67}Cu

Условия диффузионного отжига	Спектр	I.S., $\mu\text{m/s}$ (отн. ZnS)	eQU_{zz} , МГц	Относительная интенсивность, %
Вакуум	I	-52.5 (5)	< 0.5	100
Хлор	I	-52.0 (5)	< 0.5	15 (5)
	II	-60.0 (5)	2.0 (3)	85 (5)

Примечание. I.S. — изомерный сдвиг, eQU_{zz} — постоянная квадрупольного взаимодействия, Q — квадрупольный момент ядра ^{67}Zn , U_{zz} — главная компонента тензора градиента электрического поля на ядре ^{67}Zn .

Спектр образца AgCl: ^{67}Cu , легированного в вакууме, представляет собой одиночную линию, отвечающую единственному состоянию примесных атомов ^{67}Cu (^{67}Zn). Этот спектр мы обозначим I. Изомерный сдвиг спектра I характерен для соединений Zn^{2+} , а отсутствие квадрупольного расщепления указывает на кубическую симметрию локального окружения атомов меди. Если исходить из традиционных представлений о поведении примесных атомов меди в AgCl (см., например, [2]), спектр I следует приписать центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$, образовавшимся в регулярных катионных узлах решетки AgCl после бета-распада ^{67}Cu .

Спектр образца AgCl: ^{67}Cu , легированного в атмосфере хлора, представляет собой суперпозицию уже описанного выше спектра I и квадрупольного триплета (спектр II). Изомерный сдвиг спектра II по-прежнему отвечает Zn^{2+} , а наличие квадрупольного расщепления указывает на понижение локальной симметрии примесных атомов меди. По-видимому, в условиях проведенного отжига значительная часть примесных атомов меди стабилизируется в катионной подрешетке AgCl, но их зарядовое состояние оказывается +2 (см., например, [2]). Для компенсации избыточного заряда примесных атомов в катионной подрешетке AgCl образуются вакансии, связывающиеся с атомами $^{67}\text{Cu}^{2+}$ в ассоциаты. Таким образом, спектр II следует приписать центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$, образовавшимся в катионных узлах решетки AgCl после бета-распада $^{67}\text{Cu}^{2+}$ и имеющим в первой координационной сфере катионную вакансию, приводящую к понижению локальной симметрии и появлению квадрупольного расщепления спектра.

Мы провели расчет тензора градиента электрического поля (ГЭП) в катионном узле решетки AgCl при условии нахождения в первой координационной сфере от него катионной вакансии. Поскольку для мессбауэровского зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ ГЭП на ядрах создается только ионами кристаллической решетки, то расчет тензора ГЭП мы проводили в приближении точечных зарядов для модели Ag^+Cl^- : тензор ГЭП оказался аксиально-симметричным, а главная компонента тензора ГЭП равна $V_{zz} = -0.0330 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Если использовать для ядра ^{67}Zn значение квадрупольного момента $Q = 0.17 \text{ barn}$ и для иона Zn^{2+} значение коэффициента Штернхеймера $\gamma = -12.2$ [3], то получим расчетное значение для постоянной квадрупольного взаимодействия $eQ(1 - \gamma)V_{zz} = -2.6 \text{ MHz}$. Эта величина близка к экспериментальному значению $eQV_{zz} = -2.0 \text{ Hz}$ (см. таблицу), а некоторое расхождение объясняется тем, что в расчетах тензора ГЭП не учитывалось влияние размерных эффектов.

Список литературы

- [1] Suptitz P. Phys. Stat. Sol. 7, 2, 653 (1964).
- [2] Burnham D.C., Moser F. Phys. Rev. 136, 3, 744 (1964).
- [3] Steiner M., Potzel W., Schafer C., Adlassing W., Peter M., Karzel H., Kalvius G.M. Phys. Rev. B41, 2, 1750 (1990).