

# Исследование ядерного квадрупольного взаимодействия в ZnO методом возмущенных угловых корреляций ядерных излучений

© Г.А. Денисенко<sup>\*,\*\*</sup>, К.С. Охотников<sup>\*\*\*</sup>

\* Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия

\*\* Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцина Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*\*\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: gaden@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 25 мая 2009 г.)

В окончательной редакции 12 августа 2009 г.)

Показана возможность определения знака и величины ядерного квадрупольного взаимодействия в ZnO с применением возмущенных угловых корреляций ядерных излучений. Информация о величине ядерного квадрупольного взаимодействия для уровня 184 keV  $^{67}\text{Zn}$  может быть получена из наблюдения возмущенной  $\gamma\gamma$ -корреляции направлений на распаде  $^{67}\text{Ga} \rightarrow ^{67}\text{Zn}$ , а о величине и знаке ядерного квадрупольного взаимодействия — из эксперимента по индуцированной  $\beta\gamma$ -корреляции направлений на распаде  $^{67}\text{Cu} \xrightarrow{\beta^-} ^{67}\text{Zn}$ . Для интерпретации результатов измерений проведен расчет градиента электрического поля в кристалле ZnO с использованием полнопотенциального метода линеаризованных присоединенных плоских волн с обобщенной градиентной аппроксимацией обменно-корреляционного потенциала.

## 1. Введение

В последнее время значительное внимание исследователей привлекает ZnO — полупроводник с широкой запрещенной зоной (3.37 eV) и большой энергией связи экситона (60 meV). Его электронные, оптические и пьезоэлектрические свойства позволяют рассматривать его как перспективный материал для оптоэлектронных устройств светодиодов видимого и ультрафиолетового диапазонов, пьезодатчиков, прозрачных транзисторов [1]. Большое внимание в научных публикациях последнего времени уделяется получению наноразмерных образцов ZnO различного типа [2]. В частности, такие образцы могут быть использованы при разработке низкочастотных УФ-лазеров, работающих при комнатной температуре (см., например, [3,4]).

Ввиду этого исследования внутрикристаллических полей в ZnO представляют несомненный интерес. Это связано, в частности, с возможным существованием различных структурных модификаций данного материала. В обычных условиях ZnO кристаллизуется в структурном типе вюрцита ZnS, но существует и метастабильное состояние в структурном типе каменной соли NaCl. Обсуждалась возможность кристаллизации ZnO при значительных давлениях в структурном типе CsCl. В принципе при переходе к наноразмерным образцам можно ожидать и другие структурные типы.

Экспериментальное изучение электронного окружения иона может быть проведено с помощью исследования ядерного квадрупольного взаимодействия (ЯКВ), которое позволит определить константу квадрупольной

связи (ККС)  $\nu_Q = e^2qQ/h$  ( $Q$  — квадрупольный момент ядра,  $eq \equiv V_{zz}$ ,  $V_{zz}$  — наибольшая компонента градиента электрического поля (ГЭП)) и параметр асимметрии  $\eta$ . В исследованиях ЯКВ в твердых телах широко используются радиоспектроскопические методы (ЯМР, ЯКР, ДЭЯР), различные схемы двойных магнитных резонансов (измерения проводятся на основном уровне ядра) и ядерно-спектроскопические методы, такие, например, как эффект Мессбауэра и возмущенные угловые корреляции (ВУК) между направлениями излучения частиц в процессе каскадного распада ядра.

Величина  $V_{zz}$  может быть рассчитана исходя из полученной в эксперименте ККС, если известен соответствующий квадрупольный момент ядра. ГЭП пропорционален отклонению электронного распределения вблизи ядра от сферического. Важной характеристикой ГЭП является его знак, так как он дает возможность судить о том, является это отклонение вытянутым или сжатым.

Получение мессбауэровского спектра на ядре  $^{67}\text{Zn}$  на переходе 93 keV (спин возбужденного состояния 1/2, основного 5/2) существенно затруднено тем, что отношение ширины линии к энергии  $\gamma$ -кванта для ядер  $^{67}\text{Zn} \approx 5 \cdot 10^{-16}$ , что на три порядка меньше, чем для наиболее широко используемого ядра  $^{57}\text{Fe}$ . Поэтому само обнаружение мессбауэровского поглощения потребовало достаточных усилий, и впервые оно было обнаружено в [5–7] по наблюдению изменения в поглощении, вызванного ядерным зеемановским расщеплением уровней под действием магнитного поля.

В дальнейшем использование пьезотехники, дающей возможность достигать в мессбауэровских спектромет-

рах скоростей в  $\mu\text{m/s}$  диапазоне, позволило начать применять мессбауэровское поглощение на ядре  $^{67}\text{Zn}$  как для исследования сверхтонких взаимодействий, так и ряда физических процессов в твердом теле. Тем не менее число таких работ невелико.

В связи с этим в настоящей работе обсуждается возможность применения для исследования ЯКВ в ZnO другого метода ядерной спектроскопии — ВУК ядерных излучений. Наряду с обычными  $\gamma\gamma$ -ВУК рассматривается  $\beta\gamma$ -корреляция направлений для разрешенных  $\beta$ -переходов. Ее особенностью является то, что она сама возникает лишь при наличии определенных видов взаимодействия ядра с внутренними полями в твердых телах [8–10]. В случае радиоактивных ядер диамагнитных кристаллов данная корреляция позволяет определять как величину, так и знак ЯКВ в одном эксперименте. На такую корреляцию впервые было обращено внимание в связи с вопросом об определении знака квадрупольного момента возбужденного состояния ядра в работе [11].

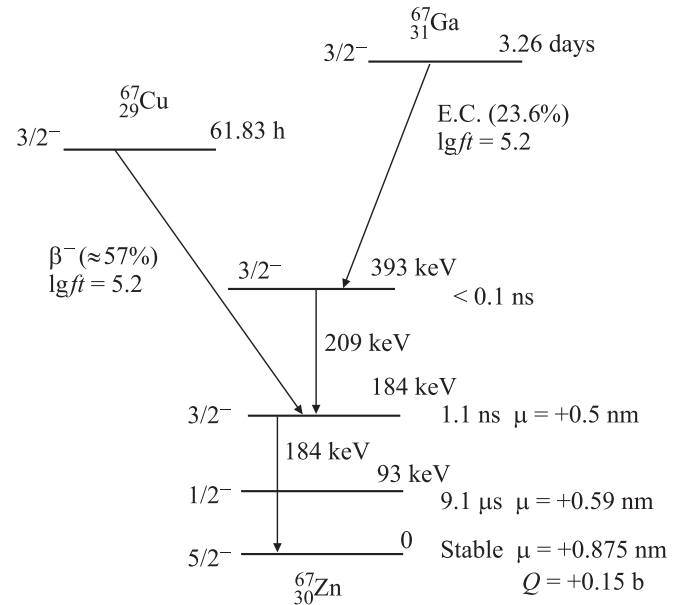
В рассмотрении используются имеющиеся на данный момент экспериментальные данные по эффекту Мессбауэра в металлическом цинке, шпинелях  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnO}$ , а также расчеты ГЭП в этих соединениях, выполненные различными методами. Проводится расчет ГЭП в кристалле  $\text{ZnO}$  с использованием полного потенциального метода линейаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW, код WIEN2k [12]) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала.

## 2. Определение величины и знака ЯКВ ядерно-спектроскопическими методами

Впервые исследование ЯКВ в  $\text{ZnO}$  с использованием эффекта Мессбауэра было проведено в работе [13]. Было получено значение ККС, равное  $2.47 \pm 0.03$  МГц, для основного уровня ядра  $^{67}\text{Zn}$ . Переход к ГЭП, как отмечалось ранее, требует знания величины квадрупольного момента ядра для соответствующего уровня. Было использовано значение  $Q = 0.17$  б [14], что дало для ГЭП абсолютное значение  $|6.0 \cdot 10^{20} \text{V/m}^2|$ .

По мессбауэровскому спектру знак ККС для уровня со спином  $3/2$  ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) может быть определен по асимметрии спектра, возникающей при наложении на образец постоянного магнитного поля [15–18]. Для ядра  $^{67}\text{Zn}$  знак ККС для основного состояния (спин  $5/2$ ) находится из анализа последовательности интенсивностей в спектре в отсутствие магнитного поля. Так, в работе [18] с учетом известного со знаком значения  $Q = +0.16$  б, полученного с помощью техники магнитного резонанса на атомных пучках [19], был сделан вывод о положительном знаке ГЭП в  $\text{ZnO}$ .

Рассмотрим возможности применения к исследованию ЯКВ в  $\text{ZnO}$  другого метода ядерной спектроскопии, а



**Рис. 1.** Фрагмент схемы распада  $^{67}\text{Cu}$ – $^{67}\text{Zn}$  и  $^{67}\text{Ga}$ – $^{67}\text{Zn}$ , построенный на основе базы данных [21]. Указаны энергии уровней (в keV), времена жизни, энергии  $\gamma$ -переходов, экспериментально определенные значения магнитных и квадрупольных моментов. В скобках даны интенсивности переходов процентах.

именно ВУК [20]. Здесь информация о внутренних полях в среде находится из наблюдения за изменением под их действием картины углового распределения радиоактивных излучений ядра в процессе каскадного распада.

Так, например, величина ККС может быть получена из наблюдения  $\gamma\gamma$ -ВУК корреляции на каскаде 209–184 keV. Данный каскад, получаемый при распаде  $^{67}\text{Ga} \rightarrow ^{67}\text{Zn}$  в результате  $K$ -захвата [21] (рис. 1), использовался для определения  $g$ -фактора уровня 184 keV в работах [22,23] по интегральной ВУК и дифференциальной ВУК [24] с применением обычной методики с наложением на образец постоянного магнитного поля [20].

В схеме проведения экспериментов [22–24] имеют место одновременно как магнитное дипольное, так и электрическое квадрупольное взаимодействие. Однако указанные эксперименты были направлены только на измерение магнитного момента возбужденного состояния. При наложении достаточно сильного магнитного поля  $B$  связь двух взаимодействий может быть разорвана, и в этом случае ЯКВ можно пренебречь. Такая ситуация реализуется уже при выполнении соотношения  $\omega_B \approx 10I^2\omega_Q$  [20], где  $\omega_B = \mu B/\hbar$  — ядерная зеемановская частота,  $\omega_Q = eQV_{zz}[4I(2I-1)\hbar]^{-1}$  — частота ЯКВ,  $\mu$  — магнитный момент,  $I$  — спин ядра. Сделаем оценку величины соответствующего магнитного поля для основного состояния ядра, используя принятые в настоящее время значения  $\mu = 0.875$  нм и  $Q = +0.150(15)$  б [25] (рис. 1) и  $V_{zz} = 6.0 \cdot 10^{20} \text{V/m}^2$ . Этот критерий для  $\text{ZnO}$  выполняется уже для по-

лей  $\approx 2$ Т. В цитируемых работах [22,23] использовались поля именно такого порядка, а именно 3.12 и 1.83 Т соответственно.

Из приведенной оценки можно сделать вывод, что величина квадрупольного момента возбужденного состояния ядра с энергией 184 keV сравнима или меньше, чем для основного состояния. В работе [26] были выполнены расчеты магнитных и квадрупольных моментов основного и первых двух возбужденных состояний ядра  $^{67}\text{Zn}$  в рамках оболочечной модели ядра. Сравнение полученных значений с имеющимися экспериментальными данными (приведены рядом с уровнями на рис. 1) показало хорошее соответствие. Это позволяет использовать и рассчитанное значение квадрупольного момента для уровня 184 keV ( $Q = -0.097$  б) при проведении в дальнейшем оценок в нашем рассмотрении.

Необходимые выражения для описания ВУК  $\gamma$ -квантов для данного случая легко получить, следуя изложению [20]. Отметим, что в данном эксперименте в силу сохранения четности в электромагнитных переходах может быть определена только величина ККС, но не знак.

Как величина, так и знак ККС могут быть получены в одном эксперименте при наблюдении одного из видов ВУК, а именно индуцированной  $\beta\gamma$ -корреляции направлений (ИКН) в случае разрешенных  $\beta$ -переходов. Особенностью ИКН, рассмотренной в [8,9], является то, что угловая зависимость между направлениями излучения  $\beta$ - и  $\gamma$ -частиц появляется сама лишь при наличии ЯКВ. Данная особенность является следствием несохранения четности в  $\beta$ -переходе. Первые наблюдения подобной корреляции были выполнены в работах [27–29]. В рассматриваемом случае можно использовать распад  $^{67}\text{Cu} \xrightarrow{\beta^-} ^{67}\text{Zn}$  [21] (рис. 1).

Для разрешенного  $\beta$ -перехода для спинов  $I$  и четностей  $\pi$  начального и конечного ядерных состояний —  $(I_i^{\pi_i})$  и  $(I_f^{\pi_f})$  соответственно выполняются следующие правила отбора:  $\Delta I = |I_i - I_f| = 1$  (переход Гамова–Теллера) или 0 (смешанный переход Ферми и Гамова–Теллера),  $\pi_i \pi_f = +1$  [20]. Как это следует из рис. 1, в принципе подходящими являются переходы на уровни с энергиями 184 и 393 keV. Однако учет разрешающего времени спектрометра для измерения ВУК предполагает выполнение условия  $\omega_Q \tau_N \geq 0.01$  [20], где  $\tau_N$  — время жизни соответствующего уровня ядра. Это условие заведомо невыполнимо для уровня 393 keV. Для уровня же 184 keV при оценочном значении  $Q \approx 0.1$  б и  $V_{zz}$  для ZnO, равного  $(6.595 \pm 0.020) \cdot 10^{20}$  В/м<sup>2</sup> [30], это условие в принципе выполнимо. Это будет тем более справедливо для других цинксодержащих соединений с большей величиной ГЭП.

Следовательно, уровень с энергией 184 keV может быть использован как промежуточный как в  $\gamma\gamma$ -ВУК, так и  $\beta\gamma$ -ИКН. Это обеспечит возможность взаимной проверки, а также сравнения с экспериментальными

данными по ЯКВ и ГЭП, полученными ранее из эффекта Мессбауэра и различных резонансных экспериментов, выполненных на основном уровне  $^{67}\text{Zn}$ .

Здесь имеем  $I_i = I = 3/2^-$ , т.е. смешанный переход Ферми и Гамова–Теллера,  $\lg ft = 5/2$ . Радиоактивный изотоп  $^{67}_{29}\text{Cu}_{38}$  может быть получен, в частности, по реакции  $^{30}_{30}\text{Zn}(d, 2p)^{67}_{29}\text{Cu}_{38}$ . Полупериод распада  $^{67}_{29}\text{Cu}_{38}$  равен 61.83 h.

Проведем необходимое рассмотрение ИКН для данного случая, следуя [9]. Пусть внешнее поле обладает аксиальной симметрией. Тогда вероятность излучения  $\beta$ - и  $\gamma$ -частиц в направлениях  $\mathbf{k}_\beta$  и  $\mathbf{k}_\gamma$  соответственно для каскада  $I_i \xrightarrow{\beta} I \xrightarrow{\gamma} I_f$  для случая разрешенного  $\beta$ -перехода с учетом внешнего возмущения, действующего на ядро в промежуточном состоянии, записанная в нормализованном виде, приводит к следующему выражению для дифференциальной по времени функции ИКН:

$$W(\mathbf{k}_\beta, \mathbf{k}_\gamma, t) = 1 + A_1(\beta) \times \sum_{q=\pm 1; l=2,4,\dots} A_l(\gamma) G_{qq}^{(l)}(t) D_{q0}^{(l)}(\mathbf{k}_\beta) D_{-q0}^{(l)}(\mathbf{k}_\gamma), \quad (1)$$

где  $A_1(\beta)$  — так называемый  $\beta$ -корреляционный фактор, характеризующий  $\beta$ -переход [20],  $A_l(\gamma) = [F_l(LL'I_f I) + 2\delta(\gamma)(-1)^{L-L'} F(LL'I_f I) + \delta^2(\gamma F(L'L'I_f I))][1 + \delta^2]^{-1}$ . Здесь предполагается, что  $\gamma$ -переход представляет смесь мультипольных компонент  $L$  и  $L'$  с отношением смеси  $\delta(\gamma)$ . Явный вид  $F$ -коэффициентов приведен в [20],  $D^{(l)}$  — матрица конечных вращений. Отметим, что обычно достаточно ограничиваться членами с  $l = 2$  и 4. Фактор возмущения  $G_{qq}^{(l)}$  учитывает действие внешнего поля на спиновую систему ядра во время его нахождения на промежуточном уровне каскада. Из выражения (1) ясно видно, что лишь взаимодействия, приводящие к факторам возмущения вида  $G_{qq}^{2n,2}(t)$ , могут вызывать  $\beta\gamma$ -корреляцию направлений в случае разрешенного  $\beta$ -перехода. Именно таким свойством обладает ЯКВ. Фактор возмущения в этом случае приводится к виду

$$G_{qq}^{(l)}(t) = -i\delta_{qq'} \sum_n S_{nq}^{(l)} \sin(n\omega t), \quad (2)$$

где  $\omega = 3\omega_Q$  для целых  $l$ ,  $\omega = 6\omega_Q$  для полуцелых  $l$ , значения коэффициентов  $S_{nq}^{(l)}$  приведены в таблицах [31]. Указанное выражение наглядно показывает, что в данном случае ИКН является результатом наличия ЯКВ: при  $\omega_Q = 0$  фактор возмущения равен нулю, и излучение  $\gamma$ -квантов, согласно (1), становится изотропным. Кроме того, фактор возмущения является нечетной функцией  $\omega_Q$ . Следовательно,  $\beta\gamma$ -ИКН может быть использована для определения в одном эксперименте как величины, так и знака ККС, соответствующих рассматриваемому промежуточному состоянию ядра. Для эксперимента необходим монокристалл, так как усреднение по направлениям осей симметрий индивидуальных микрокристаллов приведет к изотропному  $\gamma$ -излучению.

Интегральная функция ИКН имеет вид

$$W(\mathbf{k}_\beta, \mathbf{k}_\gamma, \infty) = \tau_N^{-1} \int_0^\infty W(\mathbf{k}_\beta, \mathbf{k}_\gamma, t) \exp(-t/\tau_N) dt$$

$$= 1 - iA_1(\beta) \sum_{\substack{n,q=\pm 1 \\ l=2,4,\dots}} \frac{n\omega\tau_N}{1 + (n\omega\tau_N)^2}$$

$$\times S_{nq}^{l1} A_l(\gamma) D_{q0}^1(\mathbf{k}_\beta) D_{-q0}^{(l)}(\mathbf{k}_\gamma). \quad (3)$$

Обычно положение детектора  $\beta$ -частиц бывает фиксированным, а два положения счетчиков  $\gamma$ -квантов выбирают так, чтобы достичь максимального значения параметра анизотропии

$$\delta = [W(\mathbf{k}_\beta, \mathbf{k}_{\gamma_2}, \infty) - W(\mathbf{k}_\beta, \mathbf{k}_{\gamma_1}, \infty)] / W(\mathbf{k}_\beta, \mathbf{k}_{\gamma_2}, \infty), \quad (4)$$

что, как это следует из (3), имеет место при  $\omega\tau_N \approx 1$ . В нашем случае  $\omega\tau_N \ll 1$ . Пренебрегая отклонениями от аксиальной симметрии и используя (3), получим

$$W(\mathbf{k}_\beta, \mathbf{k}_\gamma, \infty) = 1 + 0.7A_1(\beta)\omega\tau_N$$

$$\times \sin \vartheta_\beta \sin 2\vartheta_\gamma \sin(\varphi_\beta - \varphi_\gamma), \quad (5)$$

где  $\vartheta_\beta$ ,  $\varphi_\beta$  и  $\vartheta_\gamma$ ,  $\varphi_\gamma$  — углы, определяющие направления излучения  $\beta$ -частицы и  $\gamma$ -кванта соответственно. Значение  $A_2(\gamma)$  согласно экспериментальным данным было принято равным 0.5 [32].

При углах наблюдения частиц:  $\vartheta_\beta = \varphi_{\gamma_1} = \pi/2$ ,  $\vartheta_{\gamma_{1,2}} = \pi/4$ ,  $\varphi_\beta = \varphi_{\gamma_2} = 0$  из выражения (4) имеем  $\delta = 0.7A_1(\beta)\omega_0\tau_N$ . Параметр  $A_1(\beta)$  может быть оценен на основе экспериментальных данных по  $\beta$ -распаду или рассчитан с использованием оболочечной модели соответствующих ядер.

Как отмечалось ранее, величина ГЭП, которая находится из полученных в эксперименте значений ЯКВ, зависит от значения квадрупольного момента ядерного уровня, который используется в эксперименте. Метод функционала плотности позволяет непосредственно рассчитать сами величины ГЭП  $V_{zz}$ . В настоящее время *ab initio* расчеты с использованием кода WIEN2k [12] широко применяются для определения таких важных параметров соединений, как распределение электронной плотности, зонная структура, градиент электрического поля и многих других. Для соединения ZnO были рассчитаны зонная структура, оптические характеристики [33], упругие параметры [34], рассмотрены структурные переходы под давлением [35]. Однако ГЭП на ядре  $^{67}\text{Zn}$  таким способом не вычислялся.

### 3. Расчет ГЭП на ядре ZnO в ZnO с использованием кода WIEN2k

Моноксид цинка имеет структурный тип B4 (вюрцит, пространственная группа  $186-P6_3mc$ ). В элементарной ячейке находятся по два атома Zn

и O, имеющие координаты  $(1/3, 2/3, 0)$ ;  $(1/3, 2/3, 1.2)$  и  $(1/3, 2/3, 0.3825)$ ;  $(1/3, 2/3, 0.8825)$ . Позиция атома цинка обладает аксиальной симметрией ( $3m$ ), поэтому параметр асимметрии градиента электрического поля на этом атоме  $\eta = 0$ . Нами использовались уточненные структурные данные [36].

Расчеты ZnO выполнялись полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW, код WIEN2k [12]) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала. Радиусы атомных сфер составляли 1.026 Å (Zn), 0.910 Å (O). Набор плоских волн  $K_{\text{cut}}$  определялся из соотношения  $\min(R_\alpha) \max(R_\alpha) = 7.0$ . В неприводимой части зоны Бриллюэна для самосогласованных расчетов были использованы 114 точек. Внутренние состояния от валентных были отделены энергией 7 Ry. Градиент электрического поля ГЭП вычислялся непосредственно из электронной плотности. Как было показано в [37], компоненту  $V_{zz}$  тензора ГЭП можно вычислить по формуле

$$V_{zz} = \int \rho(\mathbf{r}) \frac{2P_2(\cos\theta)}{r^3} dV, \quad (6)$$

где  $P_2$  — полином Лежандра второго порядка.

Внутри атомной сферы распределение электронной плотности описывается формулой

$$\rho_{LM}(r) = \sum_{E < E_F} \sum_{l,m} \sum_{l',m'} R_{lm}(r) R_{l'm'}(r) G_{ll'}^{Mmm'}, \quad (7)$$

где  $R_{lm}(r)$  — радиальные функции с угловым моментом  $l$  или  $l'$ ;  $G_{ll'}^{Mmm'}$  — коэффициенты Гонта.

Так как  $P_2$  пропорционален  $Y_{20}$ , в выражении для  $V_{zz}$  следует учитывать только  $\rho_{20}(r)$ . Числа Гонта также вносят ограничения на возможные вклады в электронную плотность: для  $L = 2$  и  $M = 0$  только  $l = l' = 1$  и  $l = l' = 2$  (и в меньшей степени  $l = 0$ ,  $l' = 2$  и  $l = 1$ ,  $l' = 3$ ) дают отличные от нуля коэффициенты Гонта.

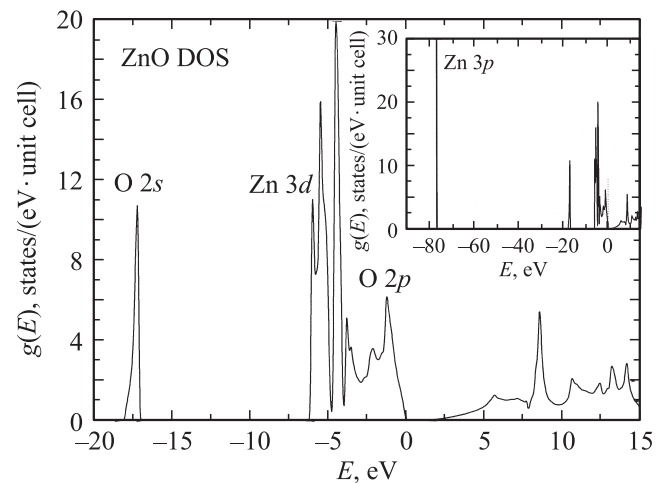
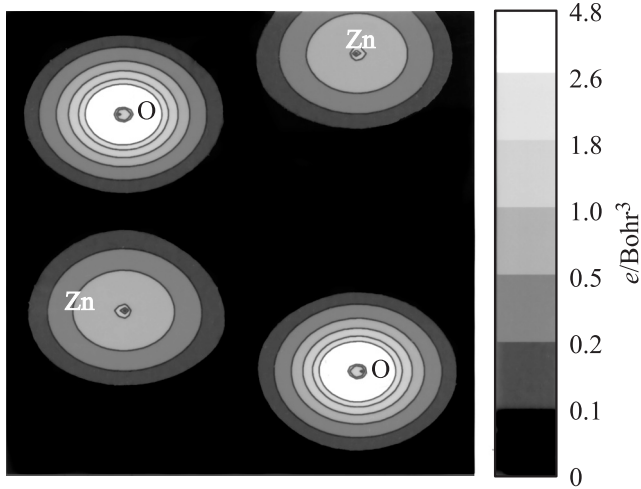


Рис. 2. Плотность электронных состояний в ZnO.



**Рис. 3.** Распределение электронной плотности в ZnO в плоскости, проходящей через позиции атомов O и Zn.

Используем далее общепринятое название для этих вкладов —  $p-p$ ,  $d-d$  ( $s-d$  и  $p-f$ ) соответственно.

Рассчитанный график плотности состояний в ZnO представлен на рис. 2. Данный график показывает энергию различных зон. В работах [33,35] расчет плотности состояний был проведен до O  $2s$ -уровня. В этой области наши расчеты дают такие же зависимости. Учитывая, что градиент электрического поля очень чувствителен к малейшим изменениям электронной плотности, для аккуратного расчета ГЭП мы учли вклад не только Zn  $3d$ - и  $4s$ -, но и Zn  $3p$ -уровней.

Сравнение различных вкладов в ГЭП

Вклад внутри атомной сферы, $10^{21}$ V/m <sup>2</sup>		Межатомный вклад, $10^{21}$ V/m <sup>2</sup>
$p-p$	$d-d$	-0.002
+0.833	+0.013	
Общий вклад +0.846		
Суммарный вклад		+0.844

В таблице приведены численные значения различных вкладов в общий градиент электрического поля. Основной вклад в ГЭП обусловлен анизотропией распределения заряда внутри атомных сфер. Из рис. 3 хорошо видно, что электронная плотность в межатомном регионе мала и для исследуемого соединения вклад в ГЭП от электронной плотности, находящейся в промежуточном регионе, составляет  $\sim 0.3\%$  (см. таблицу). В принципе, учитывая большую ширину запрещенной зоны, низкую плотность электронов в межатомном пространстве нужно было ожидать. Тем не менее небольшая деформация электронных облаков, обусловленная ковалентной связью, имеет место. Вклад валентных состояний внутри атомной сферы может быть представлен в виде  $p-p$ -

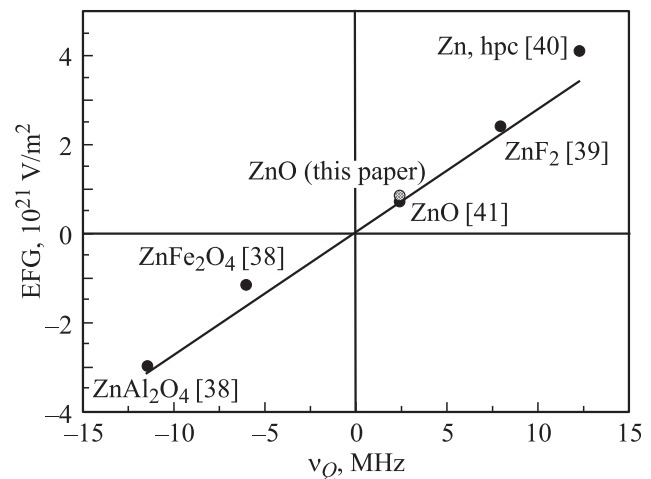
и  $d-d$ -вкладов (остальные вклады незначительны). Как следует из таблицы,  $p-p$ -вклад более чем в 60 раз превышает  $d-d$ -вклад. Это связано с гораздо большей асимметрией распределения заряда по различным  $p$ -базисным функциям, чем по  $d$ -функциям.

#### 4. Обсуждение результатов

Между величиной ГЭП и  $\nu_Q$  имеет место прямо пропорциональная зависимость ( $V_{zz} \propto \nu_Q/Q$ ). На рис. 4 построена соответствующая прямая с использованием принятого на настоящий момент значения квадрупольного момента основного состояния ядра цинка  $^{67}\text{Zn}$   $Q(0) = +0.150(15)$  б [25]. В работах [37–41] приведены экспериментально полученные из мессбауэровских спектров значения ККС  $\nu_Q$  для ряда цинксодержащих соединений и металлического цинка. Расчет соответствующих ГЭП с использованием различных методов был выполнен в [38–41].

В работе [41] расчеты ГЭП были проведены для кластера  $(\text{ZnO}_4)^{6-}$  с ионом цинка в центре с учетом дальнего окружения. Пересчет приведенного значения для  $e^2qQ/h$ , равного  $2.57(7)$  МГц, при использованном в работе значении  $Q = 0.150$  б дает для ГЭП величину  $0.71 \cdot 10^{21}$  V/m<sup>2</sup>. Наш расчет дал  $Q = +0.84 \cdot 10^{21}$  V/m<sup>2</sup>. Как и следовало ожидать, в силу большой ионности ZnO наши результаты близки. На рис. 4 все полученные значения  $V_{zz}$  сопоставлены с экспериментальными значениями  $\nu_Q$ .

ККС, полученная с применением рассмотренных ранее ВУК, содержит как твердотельную характеристику (ГЭП) —  $V_{zz}$ , так и величину, характеризующую промежуточное состояние ядра с энергией  $E = 184$  keV, — квадрупольный момент  $Q$  (184 keV). Поэтому с учетом величины ККС для основного уровня ядра в ZnO из отношения этих значений находится величина  $Q$  (184 keV),



**Рис. 4.** Зависимость ГЭП от ККС для цинксодержащих соединений. Точками отмечены результаты расчета ГЭП, проведенные различными методами.

которая может в дальнейшем использоваться при исследовании и других цинксодержащих соединений методом ВУК. Это же позволит провести проверку расчетов по оболочечной теории ядра и даст определенную информацию об имеющем здесь место  $\beta$ -распаде.

Как показали сделанные ранее оценки, эксперимент с применением ВУК и ИКН на ZnO возможен. Для этого требуется хороший образец монокристалла, так как дефекты из-за неоднородного уширения могут не позволить определить ККС. Поскольку разработка технологии выращивания совершенных монокристаллов ZnO для технических применений в настоящее время хорошо развита [42], представляется, что данный вопрос может быть решен.

## 5. Заключение

Показано, что метод ВУК ядерных излучений наравне с методом Мессбауэра может быть применен к исследованию ЯКВ в ZnO. Использование  $\gamma\gamma$ -ВУК и  $\beta\gamma$ -ИКН позволит определить как величину, так и знак квадрупольного момента возбужденного уровня ядра  $^{67}\text{Zn}$  с энергией 184 keV. Проведен расчет ГЭП на ядре Zn в ZnO с применением полнопотенциального метода линеаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW, код WIEN2k) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала. Применение рассмотренных в работе методов ядерной спектроскопии к исследованию других цинксодержащих соединений с большим, чем в случае ZnO, ГЭП (примеры даны на рис. 4) будет более простым.

Авторы выражают благодарность С.Н. Годовикову, А.А. Сорокину за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] C. Klingshirn. Phys. Status Solidi B **244**, 3027 (2007).
- [2] B. Nikoobakht. Chem. Mater. **19**, 22, 5279 (2007).
- [3] Л.Е. Ли, Л.Н. Демьянец, С.И. Никитин, А.С. Лавриков. Квантовая электрон. **36**, 233 (2006).
- [4] Л.Н. Демьянец, Л.Е. Ли, Т.Г. Уварова, Ю.М. Мининзон. Неорган. материалы **44**, 45 (2008).
- [5] P.P. Craig, D.E. Nagle, D.R.F. Cochran. Phys. Rev. Lett. **4**, 561 (1960).
- [6] D.E. Nagle, P.P. Craig, W.E. Keller. Nature **186**, 707 (1960).
- [7] С.И. Аксенов, В.П. Алфименко, В.И. Лушиков, Ю.М. Остаевич, Ф.Л. Шапино, Янь У-гуан. ЖЭТФ **40**, 88 (1961).
- [8] Г.А. Денисенко, Е.П. Хаймович. Письма в ЖЭТФ **17**, 667 (1973).
- [9] Г.А. Денисенко, Е.П. Хаймович. ФТТ **16**, 419 (1974).
- [10] Г.А. Денисенко, А.А. Сорокин. Изв. АН СССР. Сер. физ. **44**, 2274 (1980).
- [11] S.M. Harris. Nucl. Phys. **11**, 387 (1959).
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k. An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties / Karlheinz Schwarz. Techn. Universität Wien, Austria (2001).
- [13] H. de Waard, G.J. Perlow. Phys. Rev. Lett. **24**, 566 (1970).
- [14] G.H. Fuller, V.W. Cohen. Nucl. Data A **5**, 433 (1969).
- [15] Г.А. Быков, Г.К. Рясный, В.С. Шпинель. ФТТ **7**, 1957 (1965).
- [16] R.L. Collins. J. Chem. Phys. **42**, 1072 (1965).
- [17] P.G. Appleyard, J.A. Johnson, C.E. Johnson, M.F. Thomas, D. Holland, A. Sears. J. Phys.: Cond. Matter **9**, 7477 (1977).
- [18] O.C. Kistner, A.H. Lumkin. Phys. Rev. C **13**, 1132 (1976).
- [19] A. Lurio. Phys. Rev. **126**, 1768 (1962).
- [20] H. Frauenfelder, R.M. Steffen. In: Alpha-, beta- and gamma-ray spectroscopy. V. 3 / Ed. K. Siegbahn. North-Holland Publ. Comp., Amsterdam (1965). [Г. Фрауэнфельдер, Р. Стеффен. В сб.: Альфа-, бета- и гамма-спектроскопия / Под ред. К. Зигбана. Атомиздат, М. (1969). В. 3. С. 124].
- [21]  $^{67}\text{Zn}$ . In: Nucl. Data sheets. Evaluated nuclear structure data file (ENSDF). National Nuclear Data Centre, Brookhaven National Laboratory. Brookhaven, USA. <http://www.nndc.bnl.gov/nds>.
- [22] R.M. Lieder, M. Fleck, K. Killig, M. Forker, K.-H. Speidel, E. Bodenstedt. Nucl. Phys. A **106**, 389 (1968).
- [23] E. Bozek, R. Broda, J. Golchewski, A.Z. Hryniewicz, R. Kulesa, M. Rybicka, S. Szymczyk, W. Walus. Acta Phys. Pol. **36**, 1065 (1969).
- [24] B. Reuse. Nucl. Phys. A **160**, 363 (1971).
- [25] N.J. Stone. Atom. Data Nucl. Data Tabl. **90**, 75 (2005).
- [26] Y. Shikata, M. Sakakura, T. Sebe. Z. Phys. A: Atom and Nuclei **300**, 217 (1981).
- [27] R.S. Raghavan, P. Raghavan, E.N. Kaufmann. Phys. Rev. Lett. **31**, 111 (1973).
- [28] P. Raghavan, R.S. Raghavan, E.N. Kaufmann. Phys. Lett. A **48**, 131 (1974).
- [29] R.S. Raghavan, P. Raghavan, E.N. Kaufmann. Phys. Rev. C **12**, 2022 (1975).
- [30] G. Denninger, D. Reiser. Phys. Rev. B **55**, 5073 (1997).
- [31] А.З. Долгинов. В сб.: Гамма-лучи / Под ред. Л.А. Слива. Изд-во АН СССР, М. (1961).
- [32] M.S. Fridman, F.T. Porter, F. Wagner. Phys. Rev. **151**, 886 (1966).
- [33] Z. Charifi, H. Baaziz, A.H. Reshak. Phys. Status Solidi B **244**, 3154 (2007).
- [34] И.Р. Шенин, В.С. Кийко, Ю.Н. Макурин, М.А. Горбунова, А.Л. Ивановский. ФТТ **49**, 1015 (2007).
- [35] Y. Azzaz, S. Kacimi, A. Zaoui, B. Bouhafis. Physica B **403**, 3154 (2008).
- [36] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. Acta Cryst. B **25**, 1233 (1969).
- [37] E.N. Kaufmann, R.J. Viaden. Rev. Mod. Phys. **51**, 161 (1979).
- [38] D.W. Mitchell, T.P. Das, W. Potzel, W. Schiessl, H. Karzel, M. Steiner, M. Kofferlein, U. Hiller, G.M. Kalvius, A. Martin, W. Schafer, G. Will, I. Halevy, J. Gal. Phys. Rev. B **53**, 7684 (1996).
- [39] M. Steiner, W. Potzel, M. Köfferlein, H. Karzel, W. Schiessel, G.M. Kalvius, D.W. Mitchell, N. Sahoo, H.N. Klauss, T.P. Das, R.S. Feigelson, G. Schmidt. Phys. Rev. B **50**, 13 355 (1994).
- [40] E. Bodenstedt, D. Perscheid, S. Nagel. Z. Phys. B: Cond. Matter **63**, 9 (1986).
- [41] D.W. Mitchell, S.B. Sulaiman, N. Sahoo, T.P. Das, W. Potzel, G.M. Kalvius. Phys. Rev. B **44**, 6728 (1991).
- [42] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. Окись цинка. Получение и оптические свойства. Наука, М. (1984). 166 с.