

ПАРАМЕТРЫ ТЕНЗОРА ГЭП В УЗЛАХ МЕДИ И БАРИЯ РЕШЕТКИ $\text{La}_{1,9}\text{Ba}_{0,1}\text{CuO}_4$, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭМИССИОННОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*В. Ф. Мастеров, Ф. С. Насрединов, П. П. Серегин,
Э. С. Хужакулов, Р. А. Хайдаров*

Антиферромагнетик La_2CuO_4 не является сверхпроводником, однако частичная замена лантана на барий (или стронций) приводит к появлению сверхпроводимости с T_c , зависящей от содержания щелочноземельного металла. По-видимому, нет сомнений в решающей роли в появлении сверхпроводимости керамики типа $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ как центров меди, так и центров бария и лантана. Именно этим объясняется интерес к изучению указанных керамик методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) на изотопах $^{63, 65}\text{Cu}$ [1] и ^{139}La [2], имеющих конечную цель определить параметры тензора градиента электрического поля (ГЭП) в узлах меди

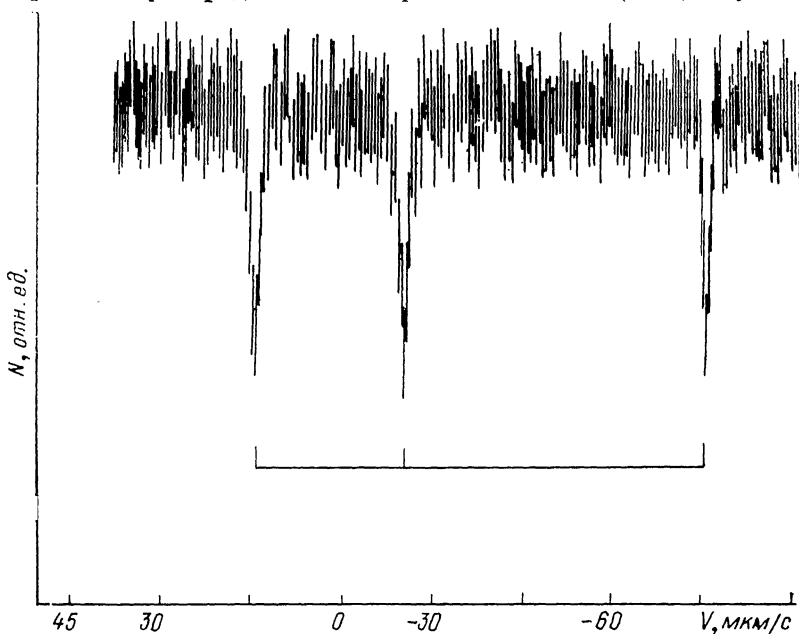


Рис. 1 Эмиссионный мессбауэровский спектр $\text{La}_{1,9}\text{Ba}_{0,1}^{67}\text{CuO}_4$.

и лантана. Основная идея этих работ заключается в принципиальной возможности сравнения экспериментальных значений параметров тензора ГЭП с результатами их теоретического расчета в приближении, когда весь ГЭП на ядрах $^{63, 65}\text{Cu}$ и ^{139}La создается ионами кристаллической решетки, и получении на основе такого сравнения информации о зарядовом состоянии атомных центров в решетке сверхпроводника. Однако центры меди в $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ имеют частично заполненную $3d$ -оболочку, и это не позволяет из экспериментальных данных ЯКР на изотопах $^{63, 65}\text{Cu}$ определить главную компоненту тензора ГЭП, создаваемого в узлах меди ионами кристаллической решетки [3]. В то же время экспериментальные данные ЯКР на изотопе ^{139}La оказываются непригодными для количественного сравнения с результатами расчета тензора ГЭП в узлах лантана [2]. Попытки определить параметры тензора ГЭП в узлах меди с помощью мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах ^{57}Fe [4] и

^{119}Sn [5] также нельзя считать успешными, поскольку остается неопределенным положение примесных атомов в решетке и неочевидно, какому конкретно узлу решетки следует приписать экспериментально определенные параметры тензора ГЭП.

Всех этих недостатков лишена эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{133}Ba (^{133}Cs), впервые предложенная авторами [6] для определения параметров тензора ГЭП в узлах меди и бария решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Для обоих изотопов после распада материнских ядер (^{67}Cu , ^{133}Ba) в соответствующих узлах кристаллической решетки образуются мессбауэровские ядра ^{67}Zn , ^{133}Cs , причем дочерние атомы цинка и цезия имеют замкнутую оболочку, что позволяет из экспериментальных мессбауэровских спектров определять параметры тензора ГЭП, создаваемого в узлах меди и бария ионами кристаллической решетки.

Для исследований нами была синтезирована керамика состава $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuO}_4$ по традиционной керамической технологии [1, 2]. Контрольные образцы были однофазными, имели структуру типа K_2NiF_4 и $T_c \sim 25$ К. При синтезе использовался либо изотоп ^{63}Cu , либо изотоп ^{133}Ba . Мессбауэровские спектры снимались при 4.2 К с поглотителями ^{67}ZnS и $^{133}\text{CsCl}$.

Мессбауэровский спектр образца $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}^{67}\text{CuO}_4$ представляет собой хорошо разрешенный квадрупольный триплет (рис. 1), отвечающий единственному состоянию центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$, находящихся в узлах меди. Результаты обработки экспериментальных спектров: постоянная квадрупольного взаимодействия $(e^2qQ)_{^{67}\text{Zn}} = +(12.0 \pm 0.5)$ МГц, параметр асимметрии $\eta \leq \leq 0.2$ и главная компонента тензора ГЭП, создаваемая в узлах меди ионами кристаллической решетки, $eq_{\text{кр}}^2(\text{Cu}) = +(0.154 \pm 0.006) e/\text{Å}^3$ (здесь eq — главная компонента тензора ГЭП на ядре ^{67}Zn , eQ — квадрупольный момент ядра ^{67}Zn). Для получения из экспериментального значения $(e^2qQ)_{^{67}\text{Zn}}$ величины $eq_{\text{кр}}^2(\text{Cu})$ мы воспользовались соотношением

$$q = (1 - \gamma) q_{\text{кр}}^2, \quad (1)$$

причем для коэффициента Штернхеймера для ионов Zn^{2+} использовано значение $\gamma(\text{Zn}^{2+}) = -12.2$ [7], а для квадрупольного момента ядра ^{67}Zn $Q(^{67}\text{Zn}) = 0.17$ б [8].

Мессбауэровский спектр образца $\text{La}_{1.9}^{133}\text{Ba}_{0.1}\text{CuO}_4$ (рис. 2) представляет собой одиночную несколько уширенную линию (ширина на полувысоте была $\Gamma_{\text{эсп}} = 1.05 \pm 0.02$ мм/с, тогда как аппаратная ширина спектральной линии для спектра с источником ^{133}BaO и поглотителем $^{133}\text{CsCl}$ была $\Gamma_{\text{апп}} = 0.90 \pm 0.02$ мм/с), отвечающую центрам $^{133}\text{Cs}^+$ в узлах бария. Уширение спектра мы приписали неразрешенному квадрупольному расщеплению. Результаты обработки экспериментальных спектров: $|(e^2qQ)_{^{133}\text{Cs}}| = 65 \pm 2$ МГц и главная компонента тензора ГЭП, создаваемого в узлах бария ионами кристаллической решетки, $|eq_{\text{кр}}^2(\text{Ba})| = = (0.069 \pm 0.002) e/\text{Å}^3$ (здесь eq — главная компонента тензора ГЭП на ядрах ^{133}Cs , eQ — квадрупольный момент ядра ^{133}Cs). Для получения из экспериментального значения $(e^2qQ)_{^{133}\text{Cs}}$ величины $eq_{\text{кр}}^2(\text{Ba})$ мы воспользовались соотношением (1), причем использованы значения $\gamma(\text{Cs}^+) =$

Результаты расчета главной компоненты тензора ГЭП (в единицах $e/\text{Å}^3$), создаваемого ионами кристаллической решетки в узлах меди и бария (лантана) решетки $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuO}_4$

Модель	$eq_{\text{кр}}^2(\text{Cu})$	$eq_{\text{кр}}^2(\text{Ba, La})$
$\text{La}_{1.9}^{3+}\text{Ba}_{0.1}^{2+}\text{Cu}^{2+}\text{O}(1)_{1.9}^{-2}\text{O}(1)_{0.1}^{-1}\text{O}(2)_{\frac{1}{2}}^{-2}$	+0.647	-0.155
$\text{La}_{1.9}^{3+}\text{Ba}_{0.1}^{2+}\text{Cu}^{2+}\text{O}(1)_{\frac{1}{2}}^{-2}\text{O}(2)_{1.9}^{-2}\text{O}(2)_{0.1}^{-1}$	+0.597	-0.149
$\text{La}_{1.9}^{3+}\text{Ba}_{0.1}^{2+}\text{Cu}_{\frac{1}{9}}^{2+}\text{Cu}_{\frac{8}{9}}^{2+}\text{O}(1)_{\frac{1}{2}}^{-2}\text{O}(2)_{\frac{1}{2}}^{-2}$	+0.624	-0.153

$= -121.3$ и $Q(^{133}\text{Cs}) = -0.003 b$ (для основного состояния), $Q(^{133}\text{Cs}) = -0.22 b$ (для возбужденного состояния) [9].

Мы провели расчет параметров тензора ГЭП в катионных узлах решетки $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuO}_4$ в рамках модели точечных зарядов

$$eq_{\text{кр}} = \sum_i e_i^* \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3},$$

$$\eta = \frac{1}{eq_{\text{кр}}} \sum_i e_i^* \frac{3 \sin^2 \theta_i \cos 2\varphi_i}{r_i^3}, \quad (2)$$

где r_i , θ_i , φ_i — полярные координаты зарядов e_i^* .

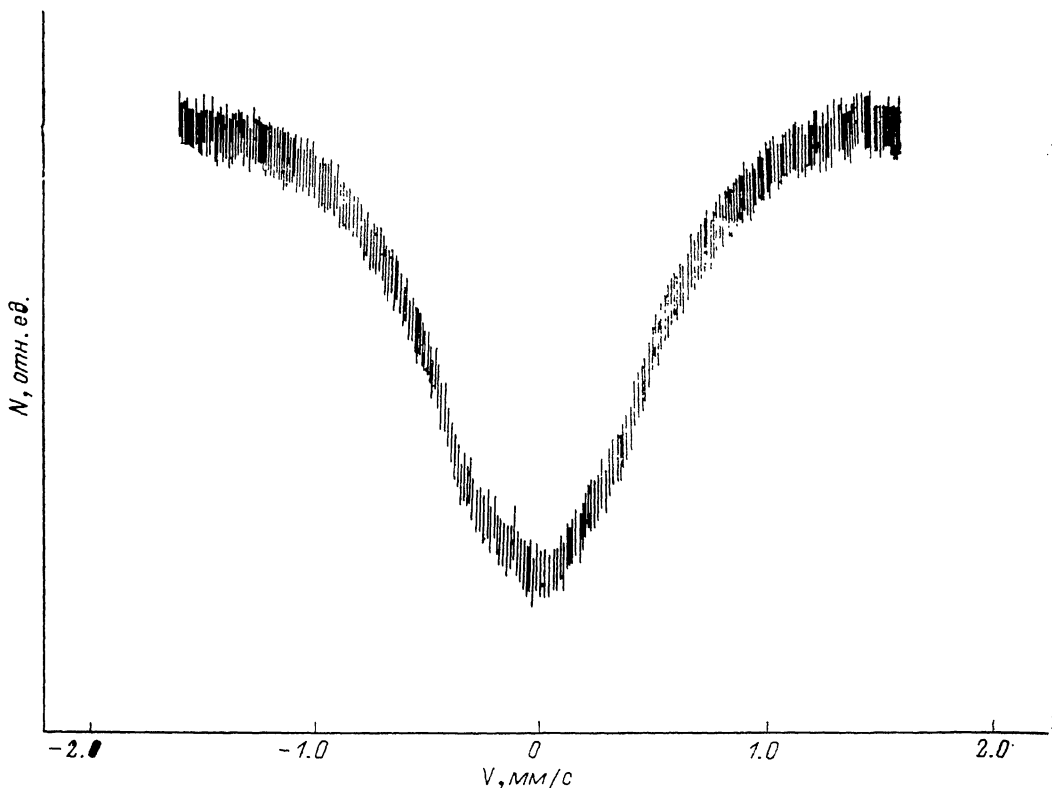


Рис. 2. Эмиссионный мессбауэровский спектр $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuO}_4$.

Предполагалось, что решетка состоит из четырех подрешеток, и структурная формула записывалась в виде $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}(1)_2\text{O}(2)_2$. Положение атомов в элементарной ячейке и постоянные решетки брались согласно [10]. Результаты расчетов для различных моделей распределения зарядов атомных центров по узлам решетки $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuO}_4$ с учетом электронейтральности решетки приведены в таблице. Тензоры ГЭП для узлов меди и бария (лантана) диагональны в кристаллографических осях, тензоры аксиально симметричны, и главная ось тензоров совпадает с кристаллографической осью c . Видно, что ни для одной комбинации ионов, имеющих эффективные заряды, близкие к их формальным валентностям, не удается достичь согласия расчетных $eq_{\text{кр}}$ и экспериментальных $eq_{\text{кр}}^{\text{экс}}$ значений как для узлов меди, так и для узлов бария. По-видимому, это расхождение связано как с неопределенностью значений $\gamma(\text{Zn}^{2+})$, $\gamma(\text{Cs}^+)$, использованных нами при переходе от экспериментальных значений $(e^2qQ)^{\text{экс}}_{\text{Zn}}$, $(e^2qQ)^{\text{экс}}_{\text{Cs}}$ к $eq_{\text{кр}}^{\text{теор}}(\text{Cu})$, $eq_{\text{кр}}^{\text{теор}}(\text{Ba})$, так и с неправомерностью использования при расчетах тензора ГЭП зарядов атомных центров, близких к валентностям соответствующих атомов.

- [1] Yashimura K., Imai T., Shimizu T. et al. // J. Phys. Soc. Jap. 1989. V. 58. P. 3057—3060.
 [2] Tan Z., Budnick J. I., Zhang Y. D. et al. // Physica C. 1988. V. 156. P. 137—142.
 [3] Garcia M. E., Bennemann K. H. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 8809—8813.
 [4] Kimball C. W., Matykiewicz J. L., Giapintzakis J. et al. // Physica C. 1987. V. 148. P. 309—311.
 [5] Giapintzakis J., Matykiewicz J., Kimball C. W. et al. // Phys. Lett. A. 1987. V. 121. P. 307—310.
 [6] Серегин П. П., Насрединов Ф. С., Мастеров В. Ф., Дарилбаева Г. Т. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. N 11. С. 593—597.
 [7] Sternheimer R. M. // Phys. Rev. 1966. V. 146. P. 140—160.
 [8] Fuller G. H., Cohen V. W. // Nucl. Data A. 1969. V. 5. P. 433—467.
 [9] Dezsi I. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 6321—6324.
 [10] Yvon K., Francois M. // Z. Phys. B. 1989. V. 76. P. 413—444.

Ленинградский государственный
 технический университет
 Физико-технический институт
 им. А. Ф. Иоффе АН СССР
 Ленинград

Поступило в Редакцию
 2 января 1991 г.

УДК 537.533

© Физика твердого тела, том 33, № 6, 1991
 Solid State Physics, vol. 33, N 6, 1991

О РОЛИ ЭЛЕКТРОННЫХ И ДЫРОЧНЫХ ЦЕНТРОВ В ЭКЗОЭМИССИИ ОКСИДА МАГНИЯ

А. В. Монахов, В. С. Кортов, А. И. Слесарев

Термостимулированную экзоэлектронную эмиссию (ТСЭЭ) кристаллов MgO в температурном диапазоне 300—450 К обычно связывают с Оже-рекомбинационными переходами между зонными дырками и электронными центрами окраски [1, 2]. Однако авторы [3, 4] полагают, что в оксиде магния в указанном температурном интервале распадаются не только дырочные, но и электронные центры.

Целью настоящей работы является экспериментальное обоснование вклада дырочных и электронных центров захвата в ТСЭЭ оксида магния в интервале 300—400 К.

Поскольку энергии активации для делокализации носителей с электронных и дырочных центров в этом относительно нешироком температурном диапазоне могут быть близки, то измерения ТСЭЭ были проведены в режиме фракционного нагрева [5]. Параллельно исследовалась термостимулированная люминесценция (ТСЛ) кристаллов MgO. Экзоэмиссия и люминесценция регистрировались синхронно в вакууме 10^{-6} Па в камере экзоэмиссионного спектрометра [6]. Параметры фракционного нагрева: средняя скорость 0.03 К/с, приращения температуры внутри цикла 6 К, от цикла к циклу 2 К.

Исследуемые образцы выкалывались на воздухе из исходного монокристалла MgO, выращенного методом дуговой плавки, в виде пластин, плоскости которых параллельны главным осям. По данным химического анализа, кристаллы содержали примеси Al, Si, Ca, Fe, Cr, Mn, суммарная концентрация которых составляла ~ 0.8 вес.%. Непосредственно перед измерениями образцы отжигались в вакуумной камере установки до 570 К и после охлаждения возбуждались при комнатной температуре рентгеновским излучением (трубка БСВ-2, Со-анод, 35 кВ, 10 мА) в течение 5 ч.

Дополнительно исследовались изменения в спектрах ЭПР и оптического поглощения при изохронном отжиге рентгенизированных кристал-