

УДК 538.945 : 539.166

© 1991

## СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И РАСЧЕТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ТЕНЗОРА ГЭП ДЛЯ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В ОКСИДИ МЕДИ

*В. Ф. Мастеров, Ф. С. Насрединов, Г. Т. Дарибаева, В. Ф. Кобелев,  
П. П. Серегин, Н. Н. Троицкая*

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{57}\text{Fe}$  показано, что примесные атомы железа в форме  $\text{Fe}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в решетке  $\text{CuO}$ , образуя ассоциаты типа « $\text{Fe}^{3+}-\text{V}-\text{Fe}^{3+}$ » ( $\text{V}$  — катионная вакансия). Однако расчеты параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в таких ассоциатах оказываются некорректными из-за появления дополнительных источников ГЭП, существенным образом изменяющих суммарный ГЭП. Отмечаются неустойчивость твердого раствора  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$  и его распад при термической обработке образцов при температуре  $850^\circ\text{C}$ .

Мессбауэровская спектроскопия на примесных атомах  $^{57}\text{Fe}$  широко используется для исследования высокотемпературных сверхпроводников на основе оксидов меди [1]. Предполагается, что примесные атомы железа замещают атомы меди в узлах кристаллической решетки, так что измеренная величина квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров  $\Delta^{\text{э}} = (1/2) e^2qQ (1 + \eta^2/3)^{1/2}$  может быть сопоставлена с результатами теоретического расчета  $\Delta^{\text{т}}$  в рамках модели точечных зарядов, и на основе такого сопоставления делаются выводы о природе локального окружения атомов меди (здесь  $eQ$  — квадрупольный момент ядра  $^{57}\text{Fe}$ ,  $eq$  — главная компонента тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядре  $^{57}\text{Fe}$ ,  $\eta$  — параметр асимметрии). Не касаясь вопроса о правомерности предположения о вхождении примесных атомов железа в узлы меди, следует обратить внимание на более общую проблему: возможно ли корректное сопоставление экспериментальных и расчетных величин параметров тензора ГЭП для примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$ . По-видимому, впервые эта проблема была рассмотрена авторами [2] при сопоставлении экспериментальных и расчетных величин  $e^2qQ$  для примесных центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах меди решетки  $\text{Cu}_2\text{O}$ : оказалось, что совпадение экспериментальных (метод эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ )) и расчетных (модель точечных зарядов для решетки  $\text{Cu}_2\text{O}^{2-}$ ) величин может быть получено лишь при ревизии общепринятого значения коэффициента Штернхеймера  $\gamma$  для ионов  $\text{Zn}^{2+}$  (коэффициент  $\gamma$  учитывает эффекты экранирования (антиэкранирования) ГЭП от ионов решетки электронной оболочкой иона  $\text{Zn}^{2+}$ ). Очевидно, что необходимость такой ревизии коэффициента Штернхеймера  $\gamma$  для ионов железа может привести к потере достоверности информации, полученной при сопоставлении экспериментальных и расчетных величин квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  в решетках высокотемпературных сверхпроводников. Именно поэтому нам казалось целесообразным провести указанное сопоставление для случая примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  в решетке простого оксида меди  $\text{CuO}$ . При выборе условий синтеза образцов особое внимание уделялось возможности стабилизации примесных атомов же-

леза в форме  $\text{Fe}^{3+}$ , поскольку только для этих ионов возможен теоретический расчет параметров тензора ГЭП в рамках модели точечных зарядов. Отметим, что имеющиеся в литературе мессбауэровские исследования примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{CuO}$  относятся к состоянию  $\text{Fe}^{2+}$  [3, 4] и полученные в этих работах данные по величинам  $\Delta^0$  не могут быть сопоставлены с результатами теоретических расчетов из-за вклада в ГЭП на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  от незаполненной  $3d$  оболочки железа. Кроме того, авторы [3, 4] использовали эмиссионный вариант мессбауэровской спектроскопии, когда важными оказываются проблемы учета постэффектов электронного захвата в  $^{57}\text{Co}$  [5].

Окись меди  $\text{CuO}$  получали путем осаждения гидроксида меди из водного раствора медного купороса щелочью с последующим прокаливанием

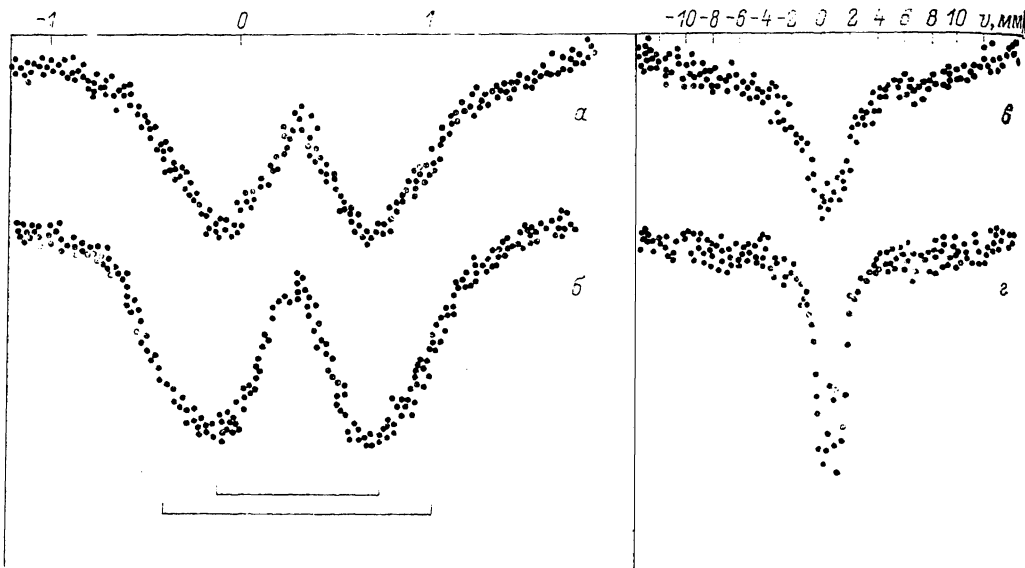


Рис. 1. Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{CuO}$  при 295 (а, б) и 80 К (в, д). Концентрация железа 0.6 (а, в) и 1.2 ат. % (б, д). Показано положение двух дублетов.

осадка при  $450^\circ\text{C}$  на воздухе. Железо в химической форме  $^{57}\text{FeSO}_4$  вводилось в исходный водный раствор медного купороса, и его концентрация в  $\text{CuO}$  была 0.06, 0.1, 0.6 и 1.2 ат. %. Все образцы были однофазными. Попытки ввести железо в решетку  $\text{CuO}$  путем спекания оксидов меди и железа или путем термического разложения нитратов меди и железа не увенчались успехом: мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  таких образцов при 295 К отвечали присутствию железа в магнитоупорядоченных фазах. Это согласуется с данными авторов [6].

Мессбауэровские спектры  $^{57}\text{Fe}$  снимались на спектрометре электродинамического типа в интервале температур 5–295 К с источником  $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$ . Изомерные сдвиги приводятся относительно  $\alpha\text{-Fe}$ . Погрешности в определении изомерного сдвига  $\delta$  составляли  $\pm 0.02$  мм/с, квадрупольного расщепления  $\Delta$ , ширины линии  $\Gamma \pm 0.03$  мм/с, эффективного магнитного поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$   $H_{\text{эфф}} \pm 3$  кЭ.

Окись меди является антиферромагнетиком с температурой Нееля  $T_N = 225$  К [7]. Поэтому ожидалось, что если примесные атомы железа входят в узлы меди, то при  $T < 225$  К мессбауэровский спектр  $^{57}\text{Fe}$  будет представлять собой магнитный секстет (или наложение нескольких секстетов), а при  $T > 225$  К — квадрупольный дублет (или наложение нескольких дублетов). Как видно из рис. 1, 2, в общих чертах наблюдается именно такая картина. Для всех концентраций железа мессбауэровский

спектр  $^{57}\text{Fe}$  при 295 К представляет собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов (рис. 1, а, б), параметры которых лишь незначительно зависят от концентрации железа (при 295 К для  $\text{CuO}$ , содержащего 0.6 ат. %  $\text{Fe}$ :  $\delta_1=0.32$ ,  $\Delta_1^a=1.45$ ,  $\Gamma_1=0.55$ ,  $\delta_2=0.34$ ,  $\Delta_2^a=0.79$ ,  $\Gamma_2=0.47$  мм/с, отношение площадей под дублетами равно  $1.00 \pm 0.02$ ). Понижение температуры измерения спектров ниже 230 К сопровождается уширением мессбауэровских спектров и постепенным проявлением сверхтонкой структуры в виде наложения двух магнитных секстетов (при 5 К для образца  $\text{CuO}$ , содержащего 0.6 ат. %  $\text{Fe}$ :  $H_1=430$ ,  $H_2=502$  кЭ) (рис. 2). Следует отметить, что при данной температуре измерения спектров разрешение сверхтонкой структуры ухудшается с ростом концентрации железа (рис. 1).

Величины изомерных сдвигов, квадрупольных расщеплений и эффективных магнитных полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{CuO}$  типичны для соединений  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ . В пользу стабилизации железа в  $\text{CuO}$  в форме  $\text{Fe}^{3+}$  свидетельствуют и измеренные нами спектры ЭПР: при 295 К спектр ЭПР образцов  $\text{CuO}$ , содержащих 0.6 ат. %  $\text{Fe}$ , представляет собой широкую бесструктурную линию, отвечающую высокоспиновому состоянию  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ . Наличие очевидной корреляции между переходом  $\text{CuO}$  в антиферромагнитное состояние (при  $T < 225$  К) и появлением на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  магнитного поля позволяет заключить, что примесные атомы железа входят в медные узлы решетки  $\text{CuO}$ , образуя два равнозаселенных состояния  $\text{Fe}^{3+}$ . Для центров  $\text{Fe}^{3+}$  возможен расчет параметров тензора ГЭП в приближении модели точечных зарядов, причем, очевидно, этот расчет должен быть проведен для узлов меди.

Решетка  $\text{CuO}$  состоит из двух подрешеток, и структурная формула записывалась в виде  $\text{Cu}_i^{2+}\text{O}_i^{2-}$ . Положение атомов в элементарной ячейке

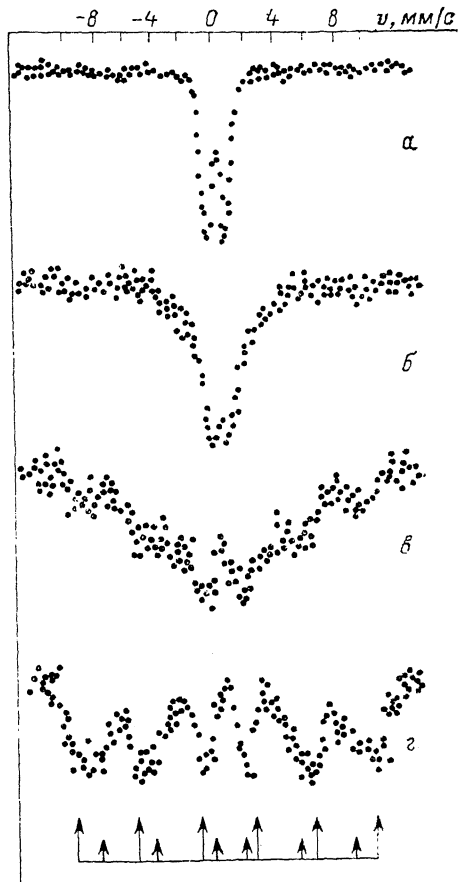


Рис. 2. Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{CuO}$  при 300 (а), 150 (б), 50 (в) и 5 К (г). Для спектра при 5 К показано положение двух магнитных секстетов.

задавалось следующими координатами:  $\text{Cu}$   $(1/4, 1/4, 0)$ ,  $(3/4, 3/4, 0)$ ,  $(1/4, 3/4, 1/2)$ ,  $(3/4, 1/4, 1/2)$ ,  $\text{O}$   $(0, y, 1/4)$ ,  $(1/2, 1/2+y, 1/4)$ ,  $(0, y, 3/4)$ ,  $(1/2, 1/2-y, 3/4)$ , где  $y=0.4184$ . Параметры элементарной ячейки:  $a=4.6837$ ,  $b=3.4226$ ,  $c=5.1288$  Å,  $\beta=99.54^\circ$  [8]. Компоненты тензора ГЭП для катионных узлов решетки  $\text{CuO}$  подсчитывались по формулам

$$V_{\alpha\alpha} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{1}{r_{ki}^3} \left( 3 \frac{z_{ki}^2}{r_{ki}^2} - 1 \right) = \sum_k e_k^* U_{\alpha\alpha k},$$

$$V_{\alpha\beta} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{3\alpha_{ki}\beta_{ki}}{r_{ki}^5} = \sum_k e_k^* U_{\alpha\beta k},$$

где  $k$  — индекс суммирования по подрешеткам;  $i$  — индекс суммирования по узлам подрешеток;  $\alpha, \beta$  — декартовы координаты;  $e_k^*$  — эффективные

Конфигурационное положение Fe <sup>3+</sup>	$eq_{kr} \cdot e^2 \text{Å}^3$	$\tau_i$	$\Delta^p$ , ммгс
Катионный узел	+0.738	0.29	2.14
+ катионная вакансия (рис. 3, а)	+0.820	0.57	2.46
+ катионная вакансия (рис. 3, б)	+0.610	0.36	1.78

заряды атомов  $k$ -подрешетки (для ионов кислорода  $e^* = -2e$ , для ионов меди  $e^* = +2e$ );  $r_{ki}$  — расстояние от  $ki$ -иона до рассматриваемого узла.

Решеточные суммы  $U_{\alpha\alpha}$  и  $U_{\alpha\beta}$  подсчитывались на ЭВМ, суммирование проводилось внутри сферы радиуса 30 Å. В кристаллографических осях тензор ГЭП был недиагональным. В таблице приведены параметры диагонализированного тензора ГЭП ( $eq_{kr}$  — главная компонента тензора ГЭП, создаваемого в узлах меди ионами кристаллической решетки;  $\tau_i$  — параметр асимметрии) и рассчитанные на их основе величины квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров <sup>57</sup>Fe<sup>3+</sup>:  $\Delta^p = (1/2) e^2 q_{kr} (1 - \gamma) Q \times (1 + \gamma^2/3)^{1/2}$ , причем принималось  $Q = 0.213 b$  [9] и  $\gamma (\text{Fe}^{3+}) = -7.97$  [10].

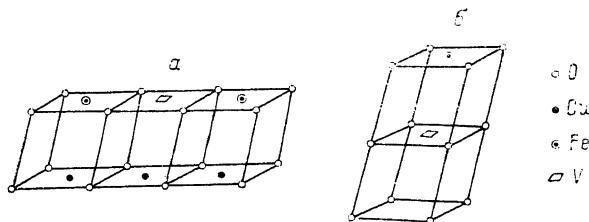


Рис. 3. Расположение ассоциатов «Fe<sup>3+</sup>—V—Fe<sup>3+</sup>» в решетке CuO.

Из таблицы видно, что отсутствует согласие экспериментальных  $\Delta^p$  и расчетных  $\Delta^p$  величин квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров примесных атомов <sup>57</sup>Fe<sup>3+</sup> в CuO. Расхождение этих величин может быть следствием эквивалентного замещения: примесный ион Fe<sup>3+</sup> замещает ион Cu<sup>2+</sup>, и это должно сопровождаться появлением в решетке компенсирующих центров (катионных вакансий), которые будут локализоваться вблизи примесного атома и изменять параметры тензора ГЭП. Экспериментальные мессбауэровские спектры примесных атомов <sup>57</sup>Fe в CuO отвечают стабилизации ионов Fe<sup>3+</sup> в двух структурно-неэквивалентных позициях, одна из которых может отвечать изолированным центрам Fe<sup>3+</sup> в катионных узлах, а вторая — ассоциатам типа «Fe<sup>3+</sup>—V» (здесь V — катионная вакансия).

Мы провели расчет тензора ГЭП в узлах меди для различных вариантов расположения вакансий в ближайшем окружении примесного центра Fe<sup>3+</sup>. Окружение примесных ионов Fe<sup>3+</sup> в решетке показано на рис. 3. В первой координационной сфере на расстоянии 2.2 Å находятся четыре иона кислорода. Ближайших катионных узлов также четыре (на расстоянии 2.9 Å): два из них находятся в кислородной плоскости, а два вне ее. Поэтому ближайшая катионная вакансия в зависимости от ее ориентации относительно кислородной плоскости (и, следовательно, относительно главных осей тензора ГЭП невозмущенной решетки) должна приводить к двум существенно различающимся значениям квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра <sup>57</sup>Fe<sup>3+</sup> (см. таблицу). Отсюда следует, что экспериментальные мессбауэровские спектры примесных атомов <sup>57</sup>Fe в CuO нельзя интерпретировать как наложение спектров от изолированных центров

железа и ассоциатов «железо—вакансия», поскольку в этом случае должны наблюдаться три квадрупольных дублета. Из-за отсутствия изолированных центров железа и для соблюдения электрической нейтральности решетки все примесные ионы железа должны входить в ассоциаты « $\text{Fe}^{3+}-\text{V}-\text{Fe}^{3+}$ », а два структурно-неэквивалентных положения  $\text{Fe}^{3+}$  должны быть связаны с различной ориентацией этих ассоциатов относительно кислородной плоскости. На рис. 3 изображены эти два типа ассоциатов, причем когда центры железа и вакансии принадлежат одному кислородному слою (рис. 3, а), то реализуется максимальное квадрупольное расщепление, а когда центры железа и вакансии принадлежат трем различным кислородным слоям (рис. 3, б), то реализуется минимальное квадрупольное расщепление. Очевидно, заселенности указанных состояний должны быть равны из-за равенства их электростатической энергии, и это объясняет экспериментальный факт равенства площадей под двумя квадрупольными дублетами в мессбауэровских спектрах. Уширение квадрупольных дублетов объясняется разбросом величин главной компоненты тензора ГЭП в узлах меди, появляющимся из-за заметного различия размеров ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (0.67 Å) и  $\text{Cu}^{2+}$  (0.80 Å).

Существование двух структурно-неэквивалентных ассоциатов « $\text{Fe}^{3+}-\text{V}-\text{Fe}^{3+}$ » должно привести к появлению в мессбауэровском спектре  $\text{CuO}$ :

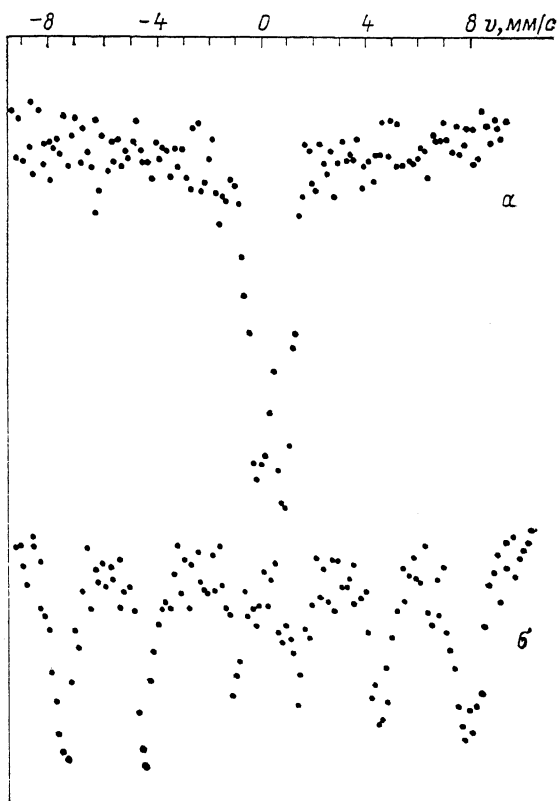


Рис. 4. Мессбауэровские спектры атомов  $^{57}\text{Fe}$  в образцах  $\text{CuO} + 0.6$  ат. % Fe после термической обработки при  $850^\circ\text{C}$ .

а — промывка гидроксидов меди проводилась водой, б — раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

$^{57}\text{Fe}$  при  $T < T_N$  двух магнитно-расщепленных секстетов с различающимися величинами  $H_{\text{эфф}}$ , что и наблюдается в экспериментальных спектрах. Тот факт, что разрешение сверхтонкой структуры двух магнитных секстетов при данной температуре зависит от концентрации железа, указывает на существование спин-спинового взаимодействия между центрами железа.

Однако и для такой модели отсутствует согласие экспериментальных и расчетных величин квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{CuO}$ . В принципе согласование указанных величин может быть достигнуто либо путем ревизии общепринятого значения  $\gamma$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ), либо путем понижения в одинаковое число раз зарядов  $e_k^*$  всех ионов решетки. Конечно, проблема варьирования  $\gamma$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) и  $e_k^*$  может быть исключена, если провести сравнение расчетного  $p^v = \Delta_1^v / \Delta_2^v$  и экспериментального  $p^v = \Delta_1^v / \Delta_2^v$  отношений квадрупольного расщепления для двух центров железа, поскольку эти отношения не зависят ни от выбора ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (они должны быть одинаковыми для  $\text{Fe}^{3+}$  в двух типах ассоциатов), ни от величин  $e_k^*$  (они должны быть одинаковыми при расчете параметров тензора ГЭП для двух типов ассоциатов). Однако отсутствует согласие и

между величинами  $p^p$  и  $p^s$ . Это указывает, что при расчетах тензора ГЭП в узлах меди не были учтены дополнительные источники ГЭП, приводящие к уменьшению результирующего ГЭП (разница между расчетными и экспериментальными значениями квадрупольного расщепления для обоих состояний железа составляет  $\sim 1$  мм/с). Природа этих дополнительных источников ГЭП может быть двух видов.

1) Сильное искажение октаэдрического окружения центров  $Fe^{3+}$  в катионных узлах решетки  $CuO$  может привести к реализации низкоспинового состояния  $Fe^{3+}$ , когда имеется дырка на  $3d$  оболочке железа. Это приводит к появлению валентной составляющей ГЭП  $eq_{вал}$ , так что суммарный ГЭП есть сумма двух членов

$$e^2qQ = e^2q_{кр}(1 - \gamma)Q + e^2q_{вал}(1 - R)Q,$$

причем знаки кристаллической и валентной составляющих ГЭП противоположны (здесь  $R$  — коэффициент Штернхеймера, учитывающий эффекты экранирования ГЭП от валентных электронов электронной оболочкой иона  $Fe^{3+}$ ). Расчет величины  $e^2q_{вал}(1 - R)Q$  для конкретной ситуации в рамках существующих представлений оказывается невозможным. Однако требуемая величина  $e^2q_{вал}(1 - R)Q \sim 1$  мм/с может быть сравнима с экспериментально определенной величиной вклада в ГЭП на ядрах  $^{57}Fe$  от незаполненной  $3d$  оболочки железа. Согласно [11], этот вклад приводит к квадрупольному расщеплению мессбауэровских спектров  $^{57}Fe \sim 3.7$  мм/с. Эта величина намного превышает требуемое значение  $\sim 1$  мм/с. Кроме того, наличие для образцов  $CuO$ :  $Fe$  спектров ЭПР, отвечающих высокоспиновому состоянию  $Fe^{3+}$ , также противоречит предположению о стабилизации  $Fe^{3+}$  в решетке  $CuO$  в низкоспиновом состоянии.

2) Присутствие в ближайшем окружении атомов железа катионной вакансии и различные заряды катионов решетки ( $Cu^{2+}$ ) и примесных атомов ( $Fe^{3+}$ ). За счет этого происходит перестроение ионов кислорода в первой координационной сфере примесных атомов и качественно очевидно, что это перестроение должно привести к уменьшению абсолютного значения главной компоненты тензора ГЭП на ядрах  $^{57}Fe$ . Однако количественный расчет значений  $eq_{кр}$  в этом случае вряд ли возможен.

Итак, для случая ионов  $Fe^{3+}$ , заведомо входящих в катионные узлы решетки  $CuO$  и образующих ассоциаты типа « $Fe^{3+}-V-Fe^{3+}$ », оказываются некорректными расчеты кристаллического тензора ГЭП на ядрах  $^{57}Fe$  из-за появления дополнительного источника ГЭП, существенным образом изменяющего суммарный ГЭП.

В заключение отметим, что твердый раствор замещения  $Cu_{1-x}Fe_xO$  оказывается неустойчивым и термическая обработка образцов  $CuO$ :  $Fe$  при температуре  $850^\circ C$  сопровождается выделением железосодержащей фазы. Как видно из рис. 4, в зависимости от деталей технологии получения образцов эта фаза при комнатной температуре может быть либо парамагнитной, либо магнитно-упорядоченной.

#### Список литературы

- [1] Bottyan L. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 11373.
- [2] Насрединов Ф. С., Мастеров В. Ф., Серегин П. П., Серегин Н. П. // ЖЭТФ. 1991. Т. 99. № 5. С. 1026.
- [3] Niedermayer Ch. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 2836.
- [4] Smith M. G. e. a. Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 2188.
- [5] Seregin P. P., Nasredinov F. S., Vasilev L. N. // Phys. Stat. Sol. (a). 1978. V. 45.
- [6] Bhandari S. S. et al. // Proc. Nucl. Phys. Solid State Phys. Symp. 1975. V. 18C.
- [7] Yang B. X. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 174.
- [8] Asbrink S., Norrby L.-J. // Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26. P. 8.
- [9] McNab T. K., Barrett P. H. // Mössbauer Effect Methodology / Ed. I. J. Gruverman. N. Y., 1971. V. 7. P. 59.
- [10] Gupta R. E., Sen S. K. // Phys. Rev. A. 1973. V. 8. P. 1169.
- [11] Ingalls R. // Phys. Rev. 1964. V. 133. P. A787.