

- [4] Барышников В. И., Мартынович Е. Ф. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1259—1260.  
 [5] Барышников В. И., Мартынович Е. Ф. // Тез. докл. конф. «Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения». Львов, 1989. С. 22.  
 [6] Барышников В. И., Колесникова Т. А., Мартынович Е. Ф., Щелина Л. И. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. № 4. С. 930—932

Научно-исследовательский институт  
 прикладной физики  
 при Иркутском государственном университете

Поступило в Редакцию  
 16 марта 1990 г.  
 В окончательной редакции  
 23 октября 1990 г.

© Физика твердого тела, том 34, № 4, 1992  
 Solid State Physics, vol. 34, N 4, 1992

## ПАРАМЕТРЫ ТЕНЗОРА ГЭП В УЗЛАХ МЕДИ РЕШЕТКИ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Ф. С. Насрединов, В. Ф. Мастеров, П. П. Серегин, П. Алпамиев,  
 Е. Б. Шадрин, О. К. Щербатюк

Аливалентное замещение  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  приводит к появлению сверхпроводящего состояния в кристаллах  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Поэтому представляет интерес выявление роли дырок, возникающих при таком замещении и сопровождающих возникновение сверхпроводящего состояния. Распределение дырок по узлам кристаллической решетки можно установить по данным эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) [1]. После распада ядра  $^{67}\text{Cu}$  дочернее ядро  $^{67}\text{Zn}$  оказывается в узле меди и реализуется изовалентное замещение  $\text{Cu}^{2+}$  на  $\text{Zn}^{2+}$ , причем 3d-оболочка иона цинка оказывается полностью заполненной. Это позволяет из мессбауэровских спектров определить параметры тензора ГЭП, создаваемого в узлах меди ионами кристаллической решетки (главную компоненту  $eq_{\text{кр}}$  и параметр его асимметрии). Эти параметры в свою очередь могут быть рассчитаны в рамках модели точечных зарядов, учитывающей распределение зарядов по узлам кристаллической решетки. В принципе близкая ситуация реализуется при изовалентном замещении  $\text{Cu}^{2+}$  на  $^{57}\text{Co}^{2+}$ : после распада  $^{57}\text{Co}$  в узле меди образуется  $^{57}\text{Mn}^{3+}$ , причем в веществе с дырочной проводимостью, каким является  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , дочерний атом железа с большой вероятностью оказывается в состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ , что позволяет из мессбауэровских спектров определить параметры кристаллического ГЭП.

Были синтезированы образцы  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.1, 0.15, 0.2$ ) и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4 : ^{57}\text{Co}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ , концентрация кобальта не превышала  $10^{18}$  ат./см<sup>3</sup>). Образцы были синтезированы по традиционной керамической технологии. Контрольные образцы были однофазными, имели структуру типа  $\text{K}_2\text{NiFe}_4$  с  $T_c = 25, 37, 27$  и менее 4.2 К для  $x = 0.1, 0.15, 0.2$  и 0.3 соответственно. Мессбауэровские спектры снимались при 295 ( $^{57}\text{Co}$ ) и 4.2 К ( $^{67}\text{Cu}$ ) с поглотителями  $\text{K}_4^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $^{67}\text{ZnS}$ .

Мессбауэровские спектры образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  представляют собой квадрупольные триплеты (рис. 1, табл. 1), отвечающие центрам  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в нормальных узлах меди. Для образца с  $x = 0.2$  в спектре появляется дополнительный триплет (рис. 1, а), и его появление, по-видимому, связано с неоднородным распределением атомов стронция (см., например, [2]). Мессбауэровские спектры образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4 : ^{57}\text{Co}$  представляют собой квадрупольные дублеты (рис. 1, б), параметры которых (табл. 1) близки к параметрам мессбауэровских спектров образцов  $\text{La}_2\text{CuO}_4 : ^{57}\text{Co}$  [3], и по аналогии с авторами [3] спектры образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4 : ^{57}\text{Co}$  следует отнести к центрам  $^{57}\text{Mn}^{3+}$  в нормальных узлах меди.

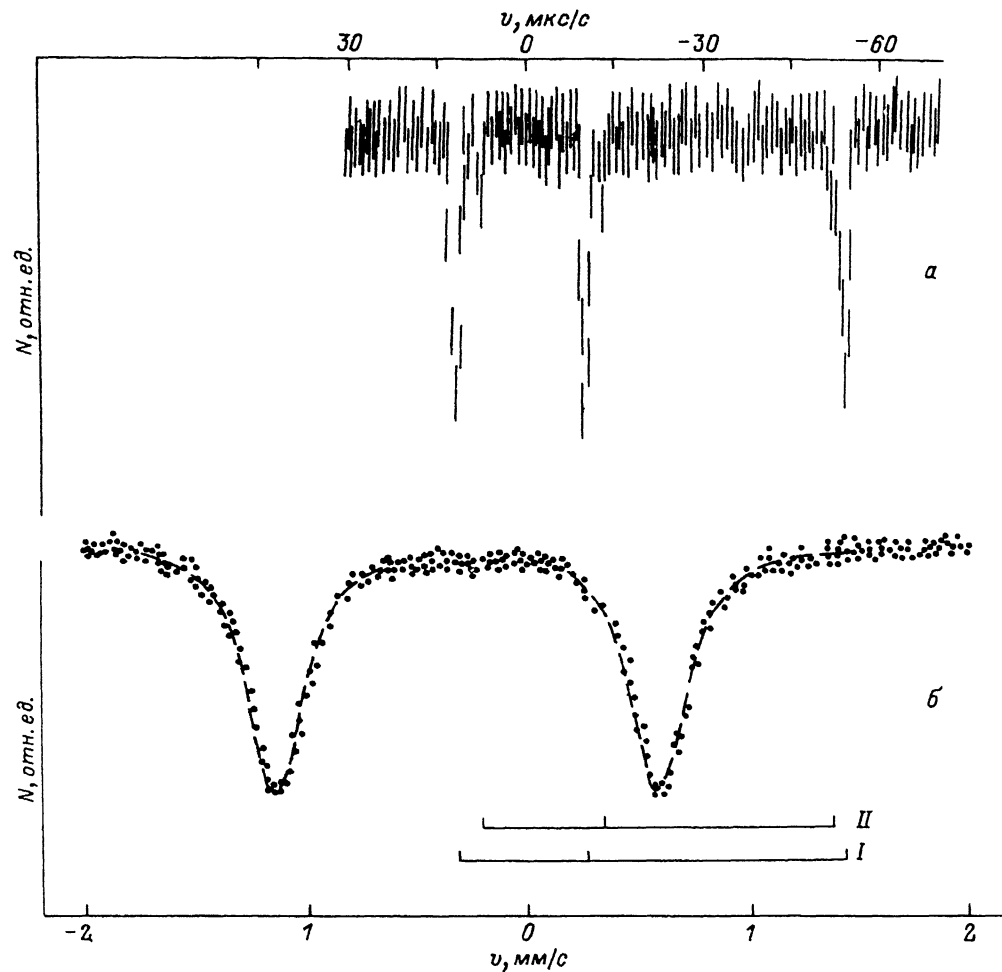


Рис. 1. Мессбауэровские спектры  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}^{67}\text{CuO}_4$  (а) и  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4 : ^{57}\text{Co}$  (б).

Из экспериментальных значений  $e^2qQ$  по соотношению

$$eq = (1 - \gamma)eq_{\text{кр}}^2 \quad (1)$$

определялись экспериментальные величины главной компоненты тензора ГЭП, создаваемого в узлах меди ионами кристаллической решетки  $eq_{\text{кр}}^2$  (для  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  коэффициент Штернхеймера  $\gamma = 12.2$  [4], квадрупольный момент ядра  $Q = 0.176$  [5]; для  $^{57}\text{Fe}$   $\gamma = -7.97$  [6],  $Q = 0.2136$  [7]). Как видно из табл. 1, с ростом  $x$  величины  $e^2qQ$  для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  и  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  уменьшаются.

Для идентификации компенсирующих центров, возникающих в решетке  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , мы провели расчет компонент тензора ГЭП  $V_{aa}$  в медных узлах решетки в рамках модели точечных зарядов, причем результаты представлены в виде суммы вкладов от отдельных подрешеток  $U_{aak}$

$$V_{aa} = \sum_k e_k^* U_{aak}, \quad (2)$$

где  $k$  — индекс суммирования по подрешеткам,  $e_k^*$  — заряд атомов  $k$ -подрешетки.

Таблица 1  
 Параметры мессбауэровских спектров  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

$x$	$e^2qQ$ , МГц	$^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) $\eta_{\text{кр}}$	$eq_{\text{кр}}^3$ , $e/\text{Å}^3$
0.1	$11.8 \pm 0.3$	$\leq 0.2$	$0.150 \pm 0.004$
0.15	$11.4 \pm 0.3$	$\leq 0.2$	$0.146 \pm 0.004$
0.2	$11.1 \pm 0.3$	$\leq 0.2$	$0.142 \pm 0.004$
0.3	$9.7 \pm 0.3$	$\leq 0.2$	$0.124 \pm 0.004$

Продолжение

$x$	$^{57}\text{Co}$ ( $^{57}\text{Fe}$ ) $e^2qQ$ , МГц	Изомерный сдвиг, относительно $\alpha\text{-Fe}$ , мм/с	$eq_{\text{кр}}^3$ , $e/\text{Å}^3$
0.1	$42.06 \pm 0.22$	$-0.27 \pm 0.02$	$0.633 \pm 0.007$
0.15			
0.2	$40.20 \pm 0.22$	$-0.26 \pm 0.02$	$0.605 \pm 0.007$
0.3	$39.50 \pm 0.22$	$-0.25 \pm 0.02$	$0.594 \pm 0.007$

Примечание. Знак  $e^2qQ$  для центров  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  брались положительным согласно [3].

Таблица 2  
 Вклады в ГЭП в узлах меди решетки  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  от различных подрешеток (в ед.  $e/\text{Å}^3$ )

Подрешетка	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=0.4$
(La, Sr)	-0.0775	-0.0784	-0.0790	-0.0796
Cu	0.0157	0.0164	0.0188	0.0174
O(1)	0.3142	0.3138	0.3128	0.3146
O(2)	-0.6840	-0.6894	-0.6950	-0.6978

Решетка  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  состоит из четырех подрешеток, что описывается структурной формулой  $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}(1)_2\text{O}(2)_2$ . Положение атомов в элементарной ячейке задавалось согласно [8], зависимость параметров элементарной ячейки от  $x$  взята из [9]. Главная ось диагонализированного тензора ГЭП совпадает с кристаллографической осью  $c$ , а сам тензор аксиально-симметричен. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Ни для одной комбинации ионов  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}^-$  в решетке  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  не удастся достичь согласия расчетных  $eq_{\text{кр}}$  и экспериментальных  $eq_{\text{кр}}^3$  значений для узлов меди: расчетные значения для случая  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  больше экспериментальных, а для случая  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  наблюдается обратная картина. Устранение указанного несогласования возможно путем либо ревизии общепринятых значений  $\gamma$  для ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , либо изменением

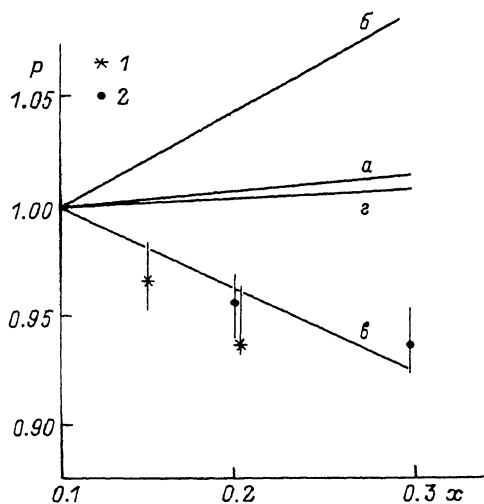


Рис. 2. Зависимости  $P$  от  $x$  для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  для узлов меди.

$a$  — дырка локализована в медной подрешетке;  $б, в, г$  — в подрешетках O(1), O(2) и одновременно в подрешетках O(1) и O(2) соответственно.

в одинаковое число раз зарядов всех атомов решетки (изменения зарядовой контрастности решетки). Однако это приводит к очевидной неоднозначности трактовки, и поэтому для определения места локализации дырки мы решили воспользоваться сравнением отношений  $P^3 = (e^2 q Q)_x / (e^2 q Q)_{x=0.1}$  и  $P = (q_{xp})_x / (q_{xp})_{x=0.1}$ , поскольку указанные отношения не должны зависеть ни от выбора  $\gamma$ , ни от зарядовой контрастности решетки. На рис. 2 приведены зависимости  $P(x)$  для узлов меди, причем расчет проведен для четырех моделей: дырка находится в подрешетке Cu, в подрешетке O(1), в подрешетке O(2) и одновременно в подрешетках O(1), O(2). Как видно из рис. 2, уменьшение  $e^2 q Q$  с ростом  $x$  для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  и  $^{57}\text{MFe}^{3+}$  может быть количественно объяснено, если дырка локализуется в подрешетке O(2) (или преимущественно в этой подрешетке).

#### Список литературы

- [1] Seregin P. P., Nasredinov F. S., Masterov V. F., Daribaeva G. T. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V. 159. P. K97—K101.
- [2] Yoshimura K., Imai T., Shimizu T., Ueda Y., Kosuge K., Yasuoka H. // J. Phys. Soc. Jap. 1989. V. 58. P. 3057—3060.
- [3] Jha S., Mitros C., Lahamer A., Yehia S., Julian M., Dunlap K. A., Stroink G., Stadnik Z. M. // Hyperfine Interact. 1989. V. 50. P. 607—612.
- [4] Sternheimer R. M. // Phys. Rev. 1966. V. 146. P. 140—160.
- [5] Fuller G. H., Cohen V. W. // Nucl. Data V. 1969. V. A5. P. 433—467.
- [6] Gupta R. P., Sen S. K. // Phys. Rev. A. 1973. V. 8. P. 1169—1172.
- [7] McNab T. K., Barrett P. H. Mössbauer Effect Methodology. 1971. V. 7. P. 59—78.
- [8] Yvon K., Francois M. // Z. Phys. B. 1989. V. 76. P. 413—444.
- [9] Tarascon J. M., Grene L. H., McKinnen W. P., Hull G. W., Geballe T. H. // Science 1987. V. 235. P. 1373—1376.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
1 ноября 1991 г.

УДК 536.424.1

© Физика твердого тела, том 34, № 4, 1992  
Solid State Physics, vol. 34, N 4, 1992

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$ СТАДИИ 2

А. Н. Титов, Х. М. Биккин

Настоящая работа посвящена изучению фазовых переходов в  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$  ( $0.19 < x < 0.23$ ) стадии 2 в интервале температур 300—880 К. С этой целью были проведены исследования температурной зависимости эдс ( $E$ ) электрохимической ячейки  $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Ag}_x\text{TiS}_2/\text{Pt}$ , электропроводности на постоянном токе  $\sigma$ , коэффициента Зеебека  $\alpha$ . Использовались также методы дериватографии и рентгенографии.

Методика получения материала и контроля его состава описана в [1]. Измерения проводили стандартными методами в атмосфере очищенного азота. Дериватографические исследования были выполнены на модернизированном дериватографе Q-1500P [2]. Для исследований применяли образцы, запаянные в откачанные до  $10^{-5}$  мм рт. ст. пирексовые ампулы. По результатам измерений обнаружены 2 фазовых перехода, не описанных ранее в литературе

Особенности на кривой  $I$  рис. 1 при 420 и 540 К, указывающие на скачкообразное уменьшение теплоемкости образца, могут рассматриваться как свидетельство фазовых переходов при этих температурах. На зависимостях  $E(T)$  (рис. 1) вблизи 540 К также наблюдаются характерные изломы, которые можно