

Использование мессбауэровского зонда $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ для определения параметров тензора ГЭП в катионных узлах решетки CuO

© В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 18 декабря 1998 г.
В окончательной редакции 2 февраля 1999 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{57}Co (^{57m}Fe) показано, что примесные атомы железа, образующиеся после распада $^{57}\text{Co}^{2+}$ в катионных узлах решетки CuO, являются донорами и могут стабилизироваться в двух зарядовых состояниях $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ и $^{57m}\text{Fe}^{2+}$, причем соотношение концентраций этих состояний зависит от уровня Ферми, положение которого контролируется собственными дефектами решетки CuO. Для центров $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ получено удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных величин квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров. Последнее обстоятельство позволяет рассматривать данные по исследованию металлоксидов меди методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{57}Co (^{57m}Fe) в качестве надежных результатов по экспериментальному определению параметров тензора кристаллического ГЭП в узлах меди.

Мессбауэровская спектроскопия широко используется для исследования высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе металлоксидов меди [1]. Поскольку медь не имеет мессбауэровских изотопов, то для исследования медных подрешеток широкое распространение получила мессбауэровская спектроскопия на примесных атомах ^{57}Fe [2]: предполагается, что зонд ^{57}Fe стабилизируется в медных узлах решеток ВТСП, так что сопоставление измеренных и теоретически рассчитанных величин квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров позволяет делать выводы о природе локального окружения атомов меди.

При этом теоретический расчет квадрупольного расщепления может быть надежно проведен лишь для зонда Fe^{3+} , имеющего сферическую симметричную внешнюю электронную оболочку $3d^5$, когда градиент электрического поля (ГЭП) на ядрах железа создается преимущественно ионами кристаллической решетки (кристаллический ГЭП). Однако стабилизация в узлах двухвалентной меди Cu^{2+} (наиболее вероятное состояние меди в большинстве ВТСП) ионов Fe^{3+} должна приводить к появлению центров, компенсирующих различие зарядов замещаемых и замещающих атомов. Центры компенсации могут находиться вблизи примесного зонда, неочевидным образом влияя на величину ГЭП. Справедливость вышеприведенных соображений была подтверждена нами при исследовании состояния примесных атомов ^{57}Fe в CuO методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии [3]: примесные атомы в форме Fe^{3+} замещают ионы Cu^{2+} в решетке CuO, образуя ассоциаты типа ${}^{\nu}\text{Fe}^{3+}-V-\text{Fe}^{3+}$ (V — катионная вакансия), причем расчеты параметров тензора ГЭП на ядрах ^{57}Fe в таких ассоциатах оказываются затруднительными из-за появления дополнительных источников ГЭП, существенным образом изменяющих суммарный ГЭП.

Однако, как будет показано далее, указанные проблемы могут быть устранены, если использовать эмисси-

онный вариант мессбауэровской спектроскопии. В настоящей работе проведено сопоставление экспериментальных и расчетных величин квадрупольного расщепления эмиссионных ^{57}Co (^{57m}Fe) мессбауэровских спектров примесных ионов $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ в узлах меди решетки CuO. В литературе имеются данные по эмиссионным мессбауэровским спектрам CuO: ^{57}Co [4–6], однако отсутствует рассмотрение всех этих данных с единых позиций.

1. Методика эксперимента и результаты

Окись меди получали осаждением гидроксида меди из водного раствора CuSO_4 щелочью с последующим прокаливанием осадка в атмосфере кислорода. Кобальт в химической форме $^{57}\text{CoSO}_4$ вводился в исходный водный раствор медного купороса, причем концентрация кобальта в CuO не превышала 10^{17} cm^{-3} .

Измерение мессбауэровских спектров проводилось на промышленном спектрометре CM-2201 при температурах от 295 до 5 К. Поглотителем служил $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с поверхностной плотностью $0.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ по ^{57}Fe .

Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров примесных атомов ^{57m}Fe в CuO

Тип спектра	T , К	Ион	Δ , mm/s	I.S., mm/s	Γ , mm/s	B , Г
1	295	Fe^{3+}	2.50(2)	-0.25(1)	0.40(2)	25.5(2)
2	295	Fe^{2+}	1.52(2)	-0.80(1)	0.42(2)	
3	5	Fe^{2+}	1.30(4)	-0.81(2)	0.45(3)	

Примечание. Δ — квадрупольное расщепление, I.S. — изомерный сдвиг, Γ — ширина спектральной линии, B — индукция магнитного поля на ядрах ^{57}Fe .

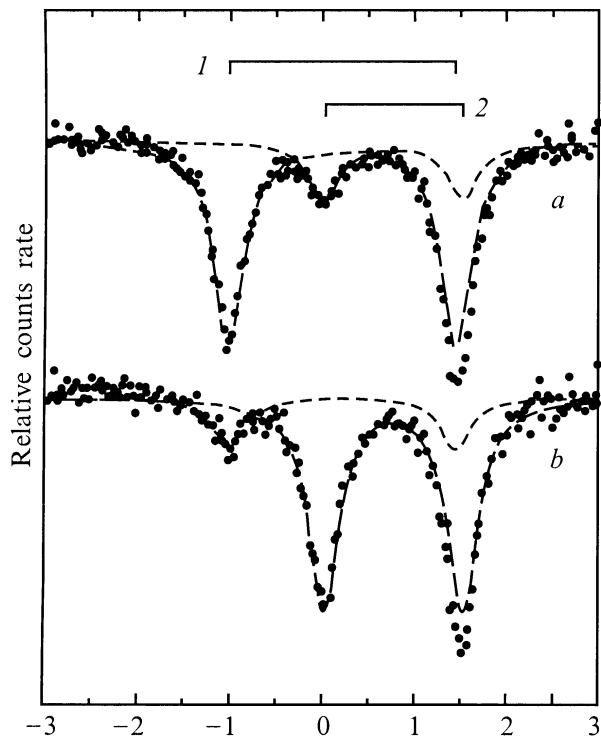


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры $\text{CuO} : ^{57}\text{Co}$ при 295 К для образцов, полученных путем отжига при 920 (а) и 830°С (b). Показано разложение экспериментальных спектров на квадрупольные дублеты (штриховые кривые), а также положение этих квадрупольных дублетов, отвечающих центрам $^{57}\text{Fe}^{3+}$ (1) и $^{57}\text{Fe}^{2+}$ (2).

Если отжиг гидроксида меди проводился в интервале температур 830–920°С (время отжига 2 часа), то мессбауэровские спектры образцов $\text{CuO} : ^{57}\text{Co}$ при 295 К представляли собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов (рис. 1), изомерные сдвиги которых отвечают ионам $^{57}\text{Fe}^{3+}$ (спектр 1) и $^{57}\text{Fe}^{2+}$ (спектр 2), причем доля ионов $^{57}\text{Fe}^{3+}$ составляла 0.79(0.02) при температуре отжига 920°С и 0.19(0.02) при температуре отжига 830°С. Параметры спектров 1 и 2 приведены в таблице. Понижение температуры измерения спектров ниже температуры Нееля сопровождается уширением спектров с постепенным появлением разрешенной сверхтонкой структуры (спектр 3 на рис. 2). Существенно, что даже для образца, содержащего Fe^{3+} и Fe^{2+} в соотношении $\sim 1 : 1$, при 5 К спектр представлял собой магнитный секстет, отвечающий единственному состоянию атомов железа (рис. 2). Параметры этого спектра приведены в таблице. Значения изомерного сдвига и магнитного поля на ядре типичны для двухвалентного железа.

2. Обсуждение результатов

Наличие корреляции между переходом CuO в антиферромагнитное состояние и появление на ядрах ^{57}Fe магнитных полей позволяет заключить, что примесные

атомы кобальта входят в узлы меди решетки CuO , а после радиоактивного распада этих атомов образующиеся дочерние атомы железа ^{57}Fe могут находиться, по крайней мере при комнатной температуре, в различных зарядовых состояниях.

Исходя из химических свойств кобальта и условий синтеза образцов следует предположить, что примесные атомы кобальта должны образовывать в решетке CuO изовалентные центры замещения Co^{2+} , так что дочерние атомы ^{57}Fe должны оказаться в положении замещения.

Необходимо отметить, что электронный захват в ^{57}Co сопровождается испусканием Оже-электронов и дочерний атом оказывается в многократно ионизованном состоянии $^{57}\text{Fe}^{n+}$ ($n \sim 7$). Такой ион является эффективным центром захвата Оже-электронов, причем нейтрализация иона $^{57}\text{Fe}^{n+}$ до одного из устойчивых валентных состояний происходит за время $\sim 10^{-12}$ с. Однако форма стабилизации дочернего атома ($^{57}\text{Fe}^{2+}$ или $^{57}\text{Fe}^{3+}$) зависит как от природы электрической активности центра железа, так и от природы и концен-

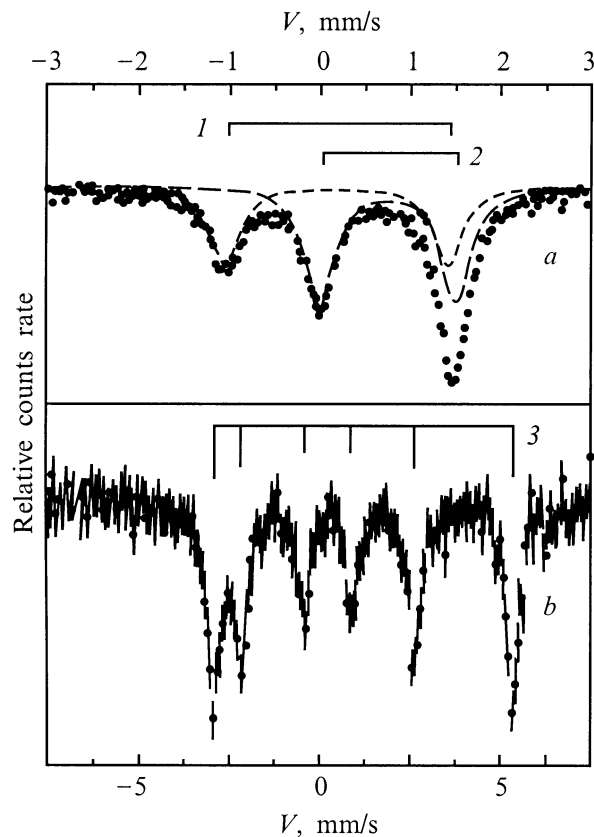


Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры $\text{CuO} : ^{57}\text{Co}$ при 295 (а) и 5 К (b) для образца, полученного путем отжига при 870°С (отношение площадей под спектрами 1 и 2 при 295 К $\sim 0.4 : 0.6$). Для спектра при 295 К показано разложение на два квадрупольных дублета (штриховые кривые) и положение этих квадрупольных дублетов, отвечающих центрам $^{57}\text{Fe}^{3+}$ (1) и $^{57}\text{Fe}^{2+}$ (2). Для спектра при 5 К показано положение компонент зеемановского секстета, отвечающего центрам $^{57}\text{Fe}^{2+}$ (3).

трации электрически активных собственных дефектов решетки CuO.

Оксид меди CuO является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1.35 eV [7]. Согласно данным ЭПР [8], специально нелегированные образцы CuO имеют дефицит по кислороду, причем этот дефицит тем больше, чем выше температуры отжига. Дефицит по кислороду может быть уменьшен путем отжига в атмосфере кислорода [8]. Исходя из этих данных, следовало ожидать, что спектр I соответствует примесным изолированным ионам $^{57}\text{Fe}^{3+}$, образовавшимся после радиоактивного превращения $^{57}\text{Co}^{2+}$ в медных узлах решетки CuO. Иными словами, в процессе нейтрализации иона $^{57}\text{Fe}^{n+}$ один из Оже-электронов оказывается захваченным собственным дефектом решетки.

Мы провели расчет тензора кристаллического ГЭП для катионного узла решетки CuO в приближении модели точечных зарядов (решетка представлялась в виде $\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}$). Параметры элементарной ячейки были взяты из [9]. В кристаллографических осях тензор кристаллического ГЭП был недиагональным, а его диагонализация дает $V_{zz} = 0.738 \text{ e}/\text{\AA}^3$ и $\eta = 0.29$, где $\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz}$ — параметр асимметрии тензора кристаллического ГЭП; V_{xx} , V_{yy} и V_{zz} — компоненты тензора кристаллического ГЭП, причем $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$.

Величина квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра $^{57}\text{Fe}^{3+}$ рассчитывалась согласно соотношению

$$\Delta_c = (1/2)eQV_{zz}(1 - \gamma)(1 + \eta^2/3)^{1/2},$$

где γ — коэффициент Штернхеймера (для иона Fe^{3+} $\gamma = -(7.97-9.14)$ [10,11]) и ожидаемое значение Δ_c лежит в пределах от 2.14 до 2.42 mm/s.

Таким образом, наблюдается удовлетворительное согласие экспериментальных Δ и расчетных Δ_c величин квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра I в предположении, что он отвечает изолированным ионам $^{57}\text{Fe}^{3+}$ в медных узлах решетки CuO.

Природа состояния $^{57}\text{Fe}^{2+}$, представленного спектром 2, может быть понята при учете экспериментального факта: при измерении эмиссионных спектров образцов, содержащих соизмеримые количества $^{57}\text{Fe}^{2+}$ и $^{57}\text{Fe}^{3+}$, в области температур, ниже температуры Нееля, остается лишь состояние $^{57}\text{Fe}^{2+}$. Очевидно, что переход из состояния $^{57}\text{Fe}^{3+}$ в состояние $^{57}\text{Fe}^{2+}$ связан с электронными процессами. Иными словами, ион $^{57}\text{Fe}^{2+}$ следует рассматривать в качестве нейтрального донорного центра, тогда как ион $^{57}\text{Fe}^{3+}$ представляет собой однократно ионизованное состояние этого центра. Тонкая структура эмиссионного мессбауэровского спектра зависит от соотношения между временем установления термодинамического равновесия между нейтральными и ионизованными центрами железа τ и временем жизни мессбауэровского уровня τ_0 ядра ^{57}Fe [12]: если $\tau \ll \tau_0$, то экспериментальный спектр будет отвечать усредненному состоянию атомов железа, возникающему за счет быстрого электронного обмена между центрами

$^{57}\text{Fe}^{2+}$ и $^{57}\text{Fe}^{3+}$; если $\tau \ll \tau_0$, то экспериментальный спектр будет отвечать суперпозиции спектров $^{57}\text{Fe}^{2+}$ и $^{57}\text{Fe}^{3+}$, а доля $^{57}\text{Fe}^{3+}$ в спектре соответствует доле атомов ^{57}Co , имеющих на расстоянии средней длины пробега Оже-электронов λ_0 центры захвата электронов.

Учитывая, что в спектрах образцов CuO: ^{57}Co , измеренных при комнатной температуре, присутствуют оба состояния железа, следует сделать вывод, что эмиссионные спектры CuO: ^{57}Co демонстрируют неравновесную ситуацию ($\tau \gg \tau_0$), возникающую в процессе нейтрализации высокозаряженных состояний атомов $^{57}\text{Fe}^{n+}$ в решетке CuO, а доля $^{57}\text{Fe}^{3+}$ в спектрах соответствует доле атомов $^{57}\text{Co}^{2+}$, имеющих в ближайшем окружении (на расстоянии λ_0) центры захвата электрона.

Понижение температуры измерения спектров от 295 до 5 К приводит к стабилизации всех дочерних атомов железа только в нейтральном состоянии $^{57}\text{Fe}^{2+}$. Для объяснения этого факта следует иметь в виду, что, как уже отмечалось, специально нелегированная окись меди CuO имеет дефицит по кислороду и является материалом n -типа. Изовалентная примесь $^{57}\text{Co}^{2+}$ в решетке CuO — электрически неактивна и ее присутствие не сказывается на положении уровня Ферми. Концентрация электрически активных центров железа ^{57}Fe в CuO столь мала, что присутствие железа также не сказывается на положении уровня Ферми. Таким образом, положение уровня Ферми контролируется только собственными дефектами структуры CuO. Уровень Ферми в области низких температур находится вблизи дна зоны проводимости и все уровни собственных дефектов оказываются занятыми электронами. Поэтому Оже-электроны, образующиеся в процессе радиоактивного превращения материнских атомов $^{57}\text{Co}^{2+}$, захватываются дочерними атомами железа и все атомы железа стабилизируются в виде $^{57}\text{Fe}^{2+}$ (вблизи примесного атома на расстоянии λ_0 не оказывается свободных центров захвата электрона). Повышение температуры как правило смещает уровень Ферми к середине запрещенной зоны, и поэтому часть уровней собственных дефектов оказывается свободной и может служить центрами захвата Оже-электронов. В итоге, атомы железа стабилизируются как в форме $^{57}\text{Fe}^{2+}$, так и в форме $^{57}\text{Fe}^{3+}$, причем соотношение концентраций этих форм зависит как от температуры измерения спектров (чем выше температура, тем больше доля $^{57}\text{Fe}^{3+}$), так и от концентрации собственных дефектов (при прочих равных условиях концентрация собственных дефектов тем больше, чем выше температура отжига и, следовательно, тем больше концентрация центров $^{57}\text{Fe}^{3+}$). Длительное хранение образцов при комнатной температуре приводит к уменьшению концентрации собственных дефектов и к увеличению в эмиссионных спектрах, измеренных при комнатной температуре, доли $^{57}\text{Fe}^{2+}$. Именно это явление и наблюдали авторы [4,6].

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 97-02-16216).

Список литературы

- [1] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, П.П. Серегин. ФТТ **37**, 5, 1265 (1995).
- [2] P. Boolchand, D. McDaniel. *Hyperfine Interact.* **72**, 125 (1992).
- [3] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, Г.Т. Дарибаева, В.Ф. Кобелев, П.П. Серегин, Н.Н. Троицкая. ФТТ **33**, 9, 2699 (1991).
- [4] Ch. Niedermayer, A. Golnik, E. Recknagel, M. Rossmanith, A. Weidinger, X.S. Chang, A. Kleinhammes, N. Rosov, J. Saylor, R. Schuhmann, L. Takacs, A. Teh, G. Zhang, C. Hohenemser, J.I. Budnick. *Phys. Rev.* **B38**, 2836 (1988).
- [5] M.G. Smith, R.D. Taylor, M.P. Pasternak, H. Oesterreicher. *Phys. Rev.* **B42**, 2188 (1990).
- [6] A. Barcs, L. Bottyan, B. Molnar, D.L. Nagy, N.S. Ovanesyan, H. Spiering. *Hyperfine Interactions* **55**, 1187 (1990).
- [7] F.P. Koffyberg, F.A. Benko. *J. Appl. Phys.* **53**, 1173 (1982).
- [8] A. Gupta, P. Shah. *Phys. Rev.* **B50**, 13 706 (1994).
- [9] S. Asbrink, L.-J. Norrby. *Acta Crystallogr* **B26**, 8 (1970).
- [10] R.E. Gupta, S.K. Sen. *Phys. Rev.* **A8**, 1169 (1973).
- [11] R.M. Sternheimer. *Phys. Rev.* **146**, 140 (1966).
- [12] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП **30**, 5, 884 (1996).