

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕНЗОРА ГРАДИЕНТА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В РЕШЕТКЕ CuO

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{61}Cu (^{61}Ni) показано, что градиент электрического поля (ГЭП) на ядрах ^{61}Ni создается как ионами кристаллической решетки, так и валентными электронами атома-зонда. При использовании определенного вклада в суммарный ГЭП от валентных электронов оказывается возможным определение кристаллического ГЭП для узлов меди в решетках высокотемпературных сверхпроводников на основе металлоксидов меди. Методом эмиссионной и абсорбционной мессбауэровской спектроскопии идентифицированы центры железа в катионных узлах решетки CuO как в виде изолированных центров $^{57m}\text{Fe}^{3+}$, так и в виде ассоциатов $^{57}\text{Fe}^{3+}$ с катионными вакансиями. Для изолированных центров $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ получено удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных величин квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров в

предположении, что ГЭП создается только ионами решетки. Для случая ассоциатов расчеты параметров тензора ГЭП в указанном приближении оказываются некорректными из-за появления неконтролируемых источников ГЭП.

Ключевые слова: оксид меди, примесные атомы, градиент электрического поля, мессбауэровская спектроскопия.

N. Anisimova, V. Bordovsky, A. Luzhkov, F. Nasredinov

DETERMINATION OF TENSOR PARAMETERS OF THE ELECTRIC FIELD GRADIENT IN CuO LATTICE

By emission Mossbauer spectroscopy method on ^{61}Cu (^{61}Ni) isotope it is shown that electric field gradient (EFG) on ^{61}Ni atomic nuclei is formed by both crystal lattice ions and by valent electrons of the atom-probe. Valent electrons contribution in total EFG makes it is possible to determine crystalline EFG for copper sites in lattices of high-temperature superconductors based on copper metaloxides. Both the isolated $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ centers in cation sites and $^{57}\text{Fe}^{3+}$ associations with cation vacancies have been found in CuO due to emission and absorption Mossbauer spectroscopy methods used. For $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ isolated centers a satisfactory agreement in calculated and measured values of the quadrupole splitting was obtained in terms of the assumption that EFG is formed by lattice ions only. For the associates the carried out EFG calculations in terms of the same assumption proved to be incorrect because of uncontrolled EFG sources.

Keywords: oxide copper, impurity atoms, electric field gradient, Mossbauer spectroscopy.

Мессбауэровская спектроскопия широко используется для исследования высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) [2, с. 171]. Поскольку наиболее перспективные из этих материалов являются металлоксидами меди, то большинство подобных исследований имеет своей целью получение информации о состоянии атомов меди. Однако медь не имеет мессбауэровских изотопов, и поэтому для исследования медных подрешеток ВТСП широкое распространение получила мессбауэровская спектроскопия на примесных атомах ^{57}Fe : 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 [6, с. 1171].

Не касаясь вопроса о правомерности предположения о вхождении примесных атомов железа в узлы меди, следует обратить внимание на более общую проблему: возможно ли вообще корректное сопоставление экспериментальных и расчетных величин квадрупольного расщепления для примесного зонда ^{57}Fe в узлах меди решеток ВТСП? Известно, что теоретический расчет квадрупольного расщепления может быть надежно проведен лишь для случая кристаллического мессбауэровского зонда типа Fe^{3+} , когда градиент электрического поля (ГЭП) на мессбауэровских ядрах 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+} должно приводить к появлению центров, компенсирующих

различие зарядовых состояний замещаемых и замещающих атомов. Центры компенсации могут стабилизироваться вблизи примесного зонда и не очевидно, какое влияние они окажут на величину ГЭП. Возникновения центров компенсации можно избежать, если использовать эмиссионную мессбауэровскую спектроскопию на изотопах ^{57}Co ($^{57\text{m}}\text{Fe}$) и ^{61}Cu (^{61}Ni).

В настоящей работе приводятся наши результаты по сопоставлению экспериментальных и расчетных величин квадрупольного расщепления эмиссионных ^{57}Co ($^{57\text{m}}\text{Fe}$), ^{61}Cu (^{61}Ni) и абсорбционных ^{57}Fe мессбауэровских спектров примесных ионов $^{57\text{m}}\text{Fe}^{3+}$, ^{61}Ni и $^{57}\text{Fe}^{3+}$ в узлах меди решетки CuO . К моменту окончания настоящего исследования в литературе имелись данные по эмиссионным и абсорбционным мессбауэровским спектрам примесных атомов $^{57\text{m}}\text{Fe}$ и ^{57}Fe в CuO [8, с. 214; 9, с. 77], а также данные по исследованию методом мессбауэровской спектроскопии возможных соединений в системе Cu-Fe-O [4, с. 11829; 7, с. 438]. Однако отсутствовало критическое рассмотрение совокупности всех данных с позиции возможностей использования мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах ^{57}Fe и $^{57\text{m}}\text{Fe}$ для получения информации о параметрах тензора ГЭП в решетках металлоксидов меди.

Мессбауэровские источники ^{61}CuO , $\text{CuO} \cdot ^{57}\text{Co}$ и поглотители $\text{CuO} \cdot ^{57}\text{Fe}$ получали осаждением гидроксида меди из водного раствора CuSO_4 щелочью с последующим прокаливанием осадка в атмосфере кислорода. Изотопы ^{61}Cu , ^{67}Co и ^{57}Fe в химических формах $^{61}\text{CuSO}_4$, $^{57}\text{CoSO}_4$ и $^{57}\text{FeSO}_4$ вводились в исходный водный раствор медного купороса. Концентрация кобальта в CuO не превышала 10^{15} см^{-3} , а концентрация железа была 0,6 ат%.

В работе использовались абсорбционный и эмиссионный варианты мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{57}Fe и эмиссионный вариант — на изотопе ^{61}Ni . Мессбауэровские спектры ^{57}Fe снимались в интервале температур 5...300 К. В абсорбционном варианте в качестве стандартного источника гамма-квантов использовался ^{57}Co (в палладии), а в эмиссионном варианте в качестве стандартного поглотителя служил $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Поверхностная плотность поглотителей была 0,1 мг/см² по изотопу ^{57}Fe . Аппаратурная ширина спектральной линии составляла 0,27(1) мм/с. Изомерные сдвиги спектров приводятся относительно спектра $\alpha\text{-Fe}$ при комнатной температуре. Мессбауэровские спектры ^{61}Ni измерялись с поглотителем $\text{Ni}_{0,86}\text{V}_{0,14}$ с поверхностной плотностью 1500 мг/см². Спектры снимались при 80 К.

Использование зонда $^{61}\text{Ni}^{2+}$ для определения параметров тензора ГЭП в CuO

После радиоактивного распада изотопа ^{61}Cu в узлах меди решетки CuO образуется мессбауэровский зонд ^{61}Ni . В магнитном поле вырождение ядерных уровней ^{61}Ni снимается полностью, мессбауэровский спектр ^{61}Ni представляет собой наложение двенадцати линий, и в этом случае возможно определить постоянную квадрупольного взаимодействия $C = eQU_{zz}$, ее знак, значение параметра асимметрии тензора ГЭП $\eta = \frac{U_{yy} - U_{xx}}{U_{zz}}$, величину индукции магнитного поля B на ядре ^{61}Ni и угол между вектором B и главной осью тензора ГЭП (здесь Q — квадрупольный момент мессбауэровского ядра, U_{xx} , U_{yy} , U_{zz} — ком-

поненты диагонализированного тензора ГЭП, для которых выполняется уравнение $U_{xx} + U_{yy} + U_{zz}=0$ и соотношение $|U_{zz}| \geq |U_{yy}| \geq |U_{xx}|$.

Как видно из рис. 1, спектр ^{61}CuO представляет собой магнитный мультиплет с параметрами: $eQU_{zz} = -42(2)$ МГц, $\eta = 0$, $B = 10,0(5)$ Тл.

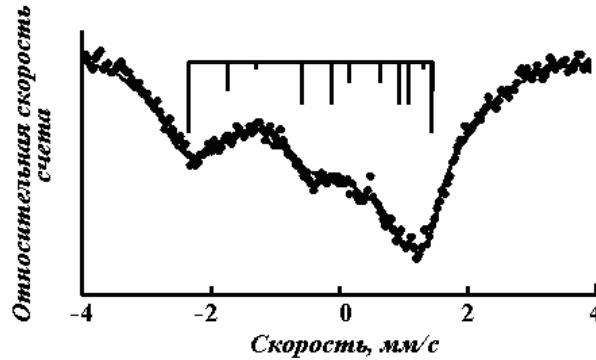


Рис. 1. Эмиссионный мессбауэровский спектр ^{61}CuO при 80 К. Показано положение компонент зеемановского мультиплета

Мы провели расчет тензора ГЭП, создаваемого ионами меди и кислорода в узлах меди решетки CuO . Компоненты тензора кристаллического градиента электрического поля подсчитывались по формулам:

$$U_{pp} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{1}{r_{ki}^3} \left(\frac{3p_{ki}^2}{r_{ki}^2} - 1 \right), \quad U_{pq} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{3p_{ki}q_{ki}}{r_{ki}^5}, \quad (1)$$

где k — индекс суммирования по подрешеткам; i — индекс суммирования по узлам подрешетки; q, p — декартовы координаты; e_k^* — заряды атомов k -подрешетки; r_{ki} — расстояние от ki -иона до рассматриваемого узла.

Решеточные суммы подсчитывались на ЭВМ по специальной программе, суммирование проводилось внутри сферы радиусом 30 \AA (большой радиус суммирования не давал заметного изменения в результатах расчета). Решетка CuO представлялась в виде Cu_4O_4 . Положение атомов в элементарной ячейке и параметры элементарной ячейки задавались согласно работе [1, с. 8]. В кристаллографических осях тензор кристаллического ГЭП для узлов меди решетки CuO был недиагональным и проводилась его диагонализация.

Если использовать атомные и ядерные параметры зонда $^{61}\text{Ni}^{2+}$, то для центров $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах меди решетки CuO получим, что кристаллический ГЭП для модели $\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}$ должен приводить к $eQ(1 - \gamma)V_{zz} = +37$ МГц. Учитывая, что из экспериментального спектра $eQU_{zz} = -43(2)$ МГц, получаем для вклада валентных электронов иона Ni^{2+} в суммарный ГЭП на ядрах ^{61}Ni : $eQU_{zz} = -80$ МГц.

Таким образом, ГЭП на ядрах ^{61}Ni в узлах меди решетки CuO создается как ионами кристаллической решетки, так и валентными электронами атома-зонда. Используя определенный нами вклад в суммарный ГЭП на ядрах ^{61}Ni от валентных электронов, оказывается возможным определение кристаллического ГЭП для узлов меди в решетках высокотемпературных сверхпроводников на основе металлоксидов меди.

Использование зонда $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ для определения параметров тензора ГЭП в оксидах меди

Если отжиг шихты проводился в интервале температур от 830 °С до 920 °С (время отжига — 2 часа), то мессбауэровские спектры CuO^{57}Co при 295 К представляли собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов (рис. 2), изомерные сдвиги которых отвечают ионам $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ (спектр 1: изомерный сдвиг $\delta_1 = -0,25 \pm 0,01$ мм/с, квадрупольное расщепление $\Delta_1 = 2,50 \pm 0,02$ мм/с, ширина линии на полувысоте $G_1 = 0,40 \pm 0,02$ мм/с) и $^{57m}\text{Fe}^{2+}$ (спектр 2: $\delta_2 = -0,80$ мм/с, $\Delta_2 = 2,50$ мм/с, $G_2 = 0,40$ мм/с), причем доля ионов $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ составляла 0,79, 0,60 и $0,19 \pm 0,02$ для температур отжига 920, 870 и 830 °С.

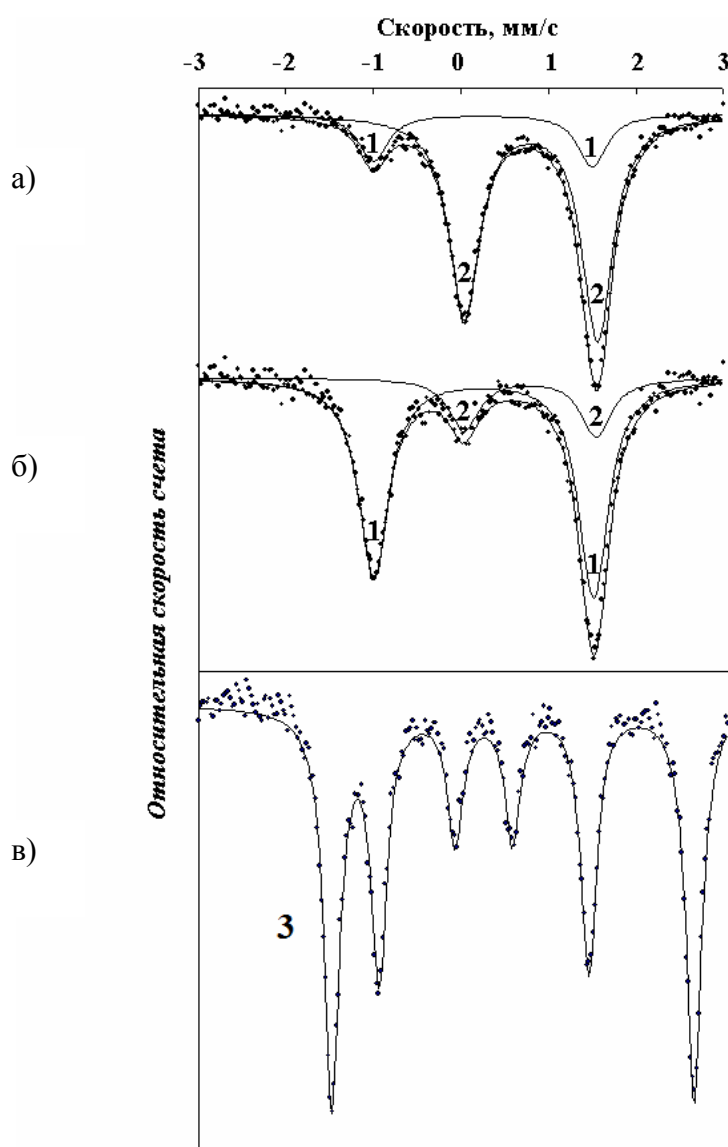


Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры CuO^{57}Co : *а, б* — при 295 К и *в* — при 5 К. Образцы получены путем отжига: *а* — при 830 °С и *б, в* — при 920 °С. Показано разложение спектров (*а, б*) на два квадрупольных дублета, отвечающих центрам $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ (спектр 1) и $^{57m}\text{Fe}^{2+}$ (спектр 2)

Понижение температуры измерения спектров ниже температуры Неля T_N для CuO сопровождается появлением сверхтонкой структуры, отвечающей единственному состоянию железа: даже для образца, содержащего $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ и $^{57m}\text{Fe}^{2+}$ при 295 К в соотношении 0,8 : 0,2. При 5 К спектр представлял собой магнитный секстет, отвечающий единственному состоянию атомов железа (спектр 3; рис. 2, в). Изомерный сдвиг этого спектра ($\delta_3 = -0,81 \pm 0,03$ мм/с) типичен для $^{57m}\text{Fe}^{2+}$. Если $gBm \gg eQU_{zz}$ и $\eta \sim 0$, то энергия расщепленных ядерных уровней может быть выражена формулой

$$E_m^I = -gBm + (-1)^m eQU_{zz} \frac{[3m^2 - I(I-1)] 3\cos^2\theta}{4I(2I+1) 2}, \quad (2)$$

где I — спин ядра; m — магнитное квантовое число; g — ядерное гиромагнитное отношение; B — индукция магнитного поля на ядре; θ — угол между главной осью тензора ГЭП и направлением вектора магнитной индукции. Мессбауэровские спектры ^{57m}Fe позволяют определить величины eQU_{zz} , B , знак eQU_{zz} и ориентацию вектора магнитной индукции в главных осях тензора ГЭП. Для спектра 3 получены следующие параметры: $\Delta_3 = 1,30$ мм/с, $B_3 = 25,5 \pm 0,05$ Тл, $\theta_3 = 0^\circ$, $G_3 = 0,40$ мм/с.

Наличие корреляции между переходом CuO в антиферромагнитное состояние и появлением на ядрах ^{57m}Fe магнитных полей позволяет заключить, что примесные атомы кобальта входят в медные узлы решетки CuO, а после радиоактивного распада этих атомов образуются два состояния дочерних атомов железа ^{57m}Fe , различающихся при комнатной температуре зарядовым состоянием ($^{57m}\text{Fe}^{3+}$ и $^{57m}\text{Fe}^{2+}$). При более низкой температуре обнаруживается единственное состояние железа ($^{57m}\text{Fe}^{2+}$).

Исходя из химических свойств кобальта и условий синтеза образцов CuO: ^{57}Co , следует предположить, что примесные атомы кобальта должны образовывать в решетке CuO изолированные изовалентные центры замещения Co^{2+} , так что и дочерние атомы ^{57m}Fe должны образовывать в CuO изолированные центры замещения. Однако следует иметь в виду, что электронный захват в ^{57}Co сопровождается испусканием оже-электронов, и атом железа оказывается многократно ионизованным $^{57m}\text{Fe}^{n+}$. Такой ион является эффективным центром захвата электронов, причем нейтрализация иона $^{57m}\text{Fe}^{n+}$ до стабильных зарядовых состояний происходит за время $\sim 10^{-12}$ с, однако форма стабилизации дочернего атома ($^{57m}\text{Fe}^{2+}$ или $^{57m}\text{Fe}^{3+}$) зависит как от природы электрической активности центра железа, так и от природы и концентрации электрически активных собственных дефектов решетки CuO.

Окись меди CuO является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,35 эВ [10, с. 67]. Исследованные нами образцы CuO были электронными, что, согласно данным ЭПР, связано с дефицитом по кислороду, причем этот дефицит тем больше, чем выше температуры отжига [5, с. 13706]. Исходя из этого, следовало ожидать, что спектры 1 и 2 соответствуют изолированным донорным центрам железа, образовавшимся после радиоактивного превращения $^{57}\text{Co}^{2+}$ в медных узлах решетки CuO, причем спектр 1 отвечает однократно ионизованным донорным центрам $^{57m}\text{Fe}^{3+}$, а спектр 2 — нейтральным центрам

$^{57m}\text{Fe}^{2+}$. Отличие локальной симметрии узлов меди в решетке CuO от кубической должно приводить к появлению квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра ^{57m}Fe , причем для центров $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ градиент электрического поля на ядрах железа создается ионами кристаллической решетки, и он может быть рассчитан в рамках модели точечных зарядов.

В таблице приведены параметры диагонализированного тензора центра $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ в узлах меди, рассчитанного в рамках модели точечных зарядов. Величина квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра $^{57}\text{Fe}^{3+}$ определялась согласно соотношению

$$\Delta = \frac{1}{2} eQ U_{zz} (1 - \gamma) \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где Q — квадрупольный момент ядра ^{57m}Fe ; γ — коэффициент Штернхеймера для иона Fe^{3+} ($\gamma = -(7,97 \dots 9,14)$ [2, с. 171]); η — параметр асимметрии тензора ГЭП.

Расчетные параметры тензора кристаллического ГЭП в узлах меди решетки CuO

Модель	Конфигурационное положение иона Fe^{3+}	U_{zz} , $e/\text{Å}^3$	η	Δ , мм/с
1	Катионный узел	+0,738	0,29	2,1÷2,4
2	+ V^- (рис. 4 а)	+0,820	0,57	2,4÷2,8
3	+ V^- (рис. 4 б)	+0,610	0,36	1,8÷2,0
4	+ V^- (рис. 4 а)*	+0,899	0,25	2,6÷2,9
5	+ V^- (рис. 4 б)*	+0,509	0,43	1,5÷1,7

* В этих моделях учтен сдвиг ионов Fe^{3+} в сторону катионной вакансии на 0,3 Å.

Сравнение данных таблицы и экспериментального значения Δ_1 показывает, что наблюдается удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных величин квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра I в предположении, что он отвечает изолированным ионам $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ в медных узлах решетки CuO.

Тонкая структура эмиссионного мессбауэровского спектра $\text{CuO}:^{57}\text{Co}$ 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 . Если $\tau \ll \tau_0$, то спектр будет отвечать усредненному состоянию атомов железа, возникающего за счет быстрого электронного обмена между центрами $^{57m}\text{Fe}^{2+}$ и $^{57m}\text{Fe}^{3+}$. Если $\tau \gg \tau_0$, то спектр будет отвечать суперпозиции спектров $^{57m}\text{Fe}^{2+}$ и $^{57m}\text{Fe}^{3+}$, а доля $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ в спектре соответствует доле атомов ^{57}Co , имеющих в ближайшем окружении (на расстоянии среднего пробега оже-электронов λ_0) центры захвата электронов.

Учитывая, что в спектрах образцов $\text{CuO}:^{57}\text{Co}$ при 295 К присутствуют оба состояния железа, следует сделать вывод, что эмиссионные спектры $\text{CuO}:^{57}\text{Co}$ демонстрируют неравновесную ситуацию ($\tau \gg \tau_0$), возникающую в процессе нейтрализации состояний атомов $^{57m}\text{Fe}^{n+}$ в решетке CuO, а доля $^{57m}\text{Fe}^{3+}$ в спек-

рах соответствует доле атомов $^{57}\text{Co}^{2+}$, имеющих в ближайшем окружении (на расстоянии λ_0) центры захвата электрона.

Понижение температуры измерения спектров от 295 К до 5 К приводит к стабилизации всех дочерних атомов железа только в нейтральном состоянии $^{57m}\text{Fe}^{2+}$ (спектр 3 на рис. 2, в). Для объяснения этого факта следует иметь в виду, что уровень Ферми для исследованных нами электронных образцов в области низких температур находится вблизи дна зоны проводимости и все уровни собственных дефектов оказываются занятыми электронами. Поэтому оже-электроны захватываются дочерними атомами железа $^{57m}\text{Fe}^{n+}$ и все атомы железа стабилизируются в виде $^{57m}\text{Fe}^{2+}$ (вблизи примесного атома на расстоянии λ_0 не оказывается свободных центров захвата электрона). Повышение температуры приводит к сдвигу уровня Ферми в глубь запрещенной зоны, часть уровней собственных дефектов оказываются свободными и могут служить центрами захвата оже-электронов. В итоге атомы железа стабилизируются как в форме $^{57m}\text{Fe}^{2+}$? так и в форме $^{57m}\text{Fe}^{3+}$, причем соотношение концентраций этих форм зависит как от температуры измерения спектров (чем выше температура, тем больше доля $^{57m}\text{Fe}^{3+}$), 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 $^{57m}\text{Fe}^{3+}$).

Предложенная модель позволяет объяснить экспериментальное наблюдение авторов [3, с. 1187], заключающееся в увеличении доли $^{57m}\text{Fe}^{2+}$ в эмиссионных спектрах образцов, хранившихся при комнатной температуре и измеренных при комнатной температуре: длительное хранение образцов приводит к уменьшению концентрации собственных дефектов и к увеличению в эмиссионных спектрах доли $^{57m}\text{Fe}^{2+}$.

Использование зонда $^{57}\text{Fe}^{3+}$ для определения параметров тензора ГЭП в оксидах меди

Мессбауэровский спектр CuO^{57}Fe при 295 К представлял собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов (спектр 4 с квадрупольным расщеплением $\Delta_4 = 1,45$ мм/с и спектр 5 с квадрупольным расщеплением $\Delta_5 = 0,79$ мм/с — рис. 3, а). Спектры имели одинаковую интенсивность и близкие значения изомерных сдвигов ($\delta_4 = -0,32$ мм/с, $\delta_5 = 0,34$ мм/с), которые отвечали ионам $^{57}\text{Fe}^{3+}$ (рис. 3, а). При температурах ниже T_N наблюдалось уширение спектров 4 и 5 с постепенным появлением сверхтонкой структуры для каждого спектра. При 5 К оба спектра имели одинаковую интенсивность и близкие значения изомерных сдвигов ($\delta_4 = -0,33$ мм/с, $\delta_5 = 0,36$ мм/с). Для спектра 4 было получено: $\Delta_4 = 2,90$ мм/с, $B_4 = 47,0$ Тл, $\theta_4 = 60^\circ$ и для спектра 5: $\Delta_5 = 1,60$ мм/с, $B_5 = 50,0$ Тл, $\theta_5 = 90^\circ$. Параметры спектров 4 и 5 отличаются от параметров спектров смешанных оксидов меди и железа [7, с. 438].

Наличие корреляции между переходом CuO в антиферромагнитное состояние и появлением на ядрах ^{57}Fe магнитных полей позволяет заключить, что примесные атомы железа входят в медные узлы решетки CuO , образуя два равно заселенных состояния $^{57}\text{Fe}^{3+}$, различающихся симметрией локального окружения.

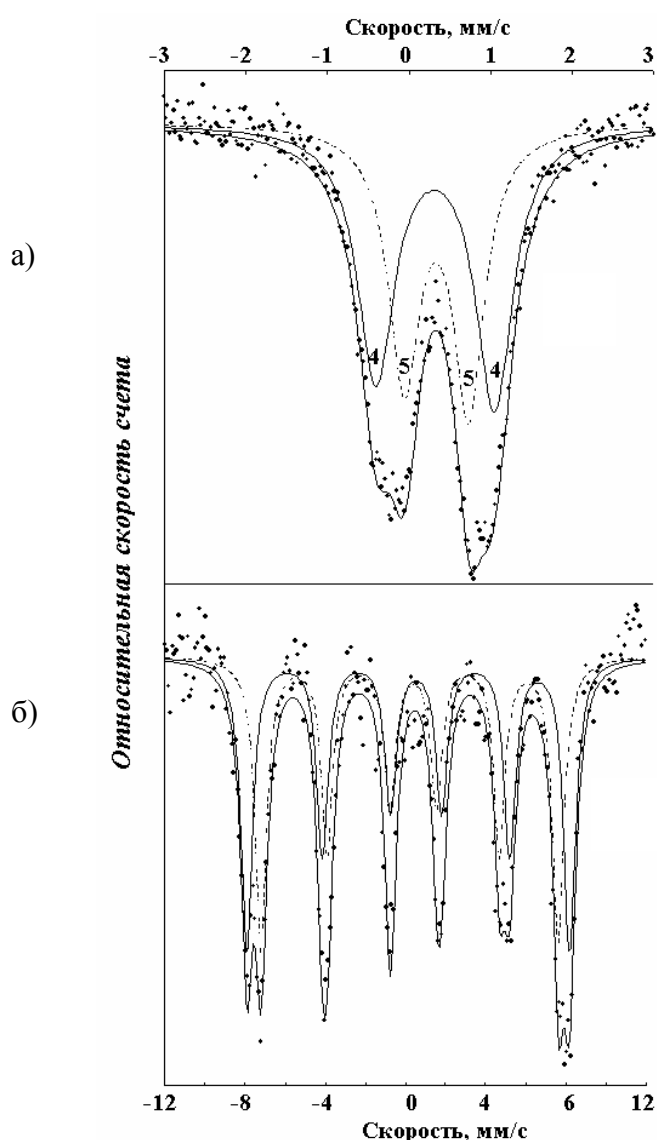


Рис. 3. Абсорбционные мессбауэровские спектры $\text{CuO}:\text{}^{57}\text{Fe}$ при 295.
Показано положение спектров 4 и 5

Исходя из условий синтеза образцов (высокая температура и окислительная атмосфера), наиболее вероятным зарядовым состоянием атомов железа в CuO должно быть $\text{}^{57}\text{Fe}^{3+}$, что подтверждается и величиной изомерного сдвига спектров 4 и 5. Внедрение примесных атомов $\text{}^{57}\text{Fe}^{3+}$ в катионные узлы решетки CuO должно сопровождаться появлением двукратно отрицательно заряженных катионных вакансий V^- , нейтрализующих избыточный заряд ионов $\text{}^{57}\text{Fe}^{3+}$ (избыточный по сравнению с зарядом атомов меди Cu^{2+}), причем вакансия в силу электростатического притяжения должна находиться вблизи примесного иона, образуя ассоциаты типа $[\text{}^{57}\text{Fe}^{3+} - \text{V}^-]$. Исходя из этого, следовало ожидать, что спектры 4 и 5 соответствуют примесным ионам $\text{}^{57}\text{Fe}^{3+}$ в медных узлах решетки CuO , причем вблизи иона железа находится катионная вакансия. Поскольку в экспериментальном спектре на рис. 3 отсутствует спектр от изолированных центров железа, а также для соблюдения электрической нейтральности решетки

ки, следует предположить, что все примесные ионы железа должны входить в ассоциаты $[\text{Fe}^{3+} - \text{V}^- - \text{Fe}^{3+}]$, а два структурно-неэквивалентных положения иона Fe^{3+} , проявляющиеся в экспериментальном спектре на рис. 2, связаны с различной ориентацией этих ассоциатов относительно кислородной плоскости.

На рис. 4 изображены эти два типа ассоциатов, причем, когда центры железа и вакансия принадлежат одному кислородному слою (рис. 4, а), то реализуется максимальное квадрупольное расщепление, а когда центры железа и вакансия принадлежат трем различным кислородным слоям (рис. 4, б), то реализуется минимальное квадрупольное расщепление. Заселенности указанных состояний должны быть равны из-за равенства их электростатической энергии, и это объясняет экспериментальный факт равенства площадей под двумя квадрупольными дублетами 4 и 5 в мессбауэровских спектрах.

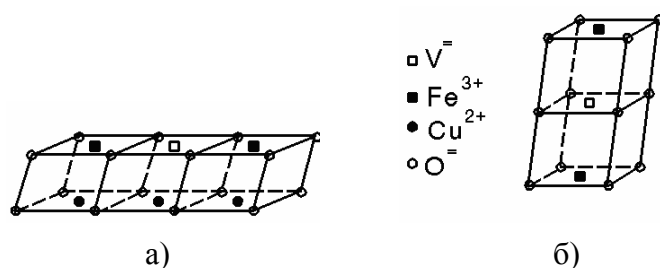


Рис. 4. Расположение ассоциатов $[\text{Fe}^{3+} - \text{V}^- - \text{Fe}^{3+}]$ в решетке CuO

Однако, как видно из приведенной выше таблицы, для такой модели отсутствует согласие экспериментальных и расчетных величин квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров 4 и 5. В принципе согласование указанных величин может быть достигнуто либо ревизией общепринятых значений Q и γ , либо путем понижения в одинаковое число раз зарядов меди и кислорода (понижения зарядовой контрастности решетки). Для исключения из рассмотрения указанных величин можно провести сравнение отношения расчетных значений квадрупольных расщеплений для моделей 2 и 3 (оно равно $k = 1,38 \pm 0,25$) и отношения экспериментальных значений квадрупольных расщеплений спектров 4 и 5 (оно равно $K = 1,84 \pm 0,11$), поскольку эти отношения не зависят от выбора Q , γ и зарядовой контрастности решетки. Однако отсутствует согласие и между этими величинами. Это указывает, что при расчетах тензора ГЭП для зонда $^{57}\text{Fe}^{3+}$ в узлах меди не были учтены дополнительные источники ГЭП. В частности, присутствие в ближайшем окружении примесного иона катионной вакансии может привести к смещению ионов Fe^{3+} в сторону вакансии. Если такое смещение составляет $0,3\text{Å}$, то, как видно из таблицы, это приводит к величине отношения расчетных значений квадрупольных расщеплений для моделей 4 и 5 равному $k = 1,76 \pm 0,25$. Это находится в согласии с экспериментальным значением $K = 1,84$. Однако в общем случае количественный расчет для сложных кристаллических решеток оказывается невозможным. Иными словами, для зонда $^{57}\text{Fe}^{3+}$, заведомо входящего в медные узлы решетки CuO и образующего ассоциаты с катионными вакансиями, оказываются некорректными расчеты тензора ГЭП на ядрах ^{57}Fe из-за появления дополнительных источников ГЭП, неконтролируемым образом изменяющих суммарный ГЭП.

В ы в о д ы . Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{61}Cu (^{61}Ni) показано, что ГЭП на ядрах ^{61}Ni создается как ионами кристаллической решетки, так и валентными электронами атома-зонда. Используя определенный нами вклад в суммарный ГЭП на ядрах ^{61}Ni от валентных электронов, оказывается возможным определить кристаллический ГЭП для узлов меди в решетках высокотемпературных сверхпроводников на основе металлооксидов меди.

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{57}Co ($^{57\text{m}}\text{Fe}$) идентифицированы центры $^{57\text{m}}\text{Fe}^{3+}$ в катионных узлах решетки CuO в виде изолированных центров, причем получено удовлетворительное согласие расчетных (модель точечных зарядов) и экспериментальных величин квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров. Для эмиссионных спектров при комнатной температуре наряду с центрами $^{57\text{m}}\text{Fe}^{3+}$ обнаружены также центры $^{57\text{m}}\text{Fe}^{2+}$. Указанные центры представляют собой ионизованное ($^{57\text{m}}\text{Fe}^{3+}$) и нейтральное ($^{57\text{m}}\text{Fe}^{2+}$) состояния донорного центра железа, причем отношение концентраций центров $^{57\text{m}}\text{Fe}^{3+}$ и $^{57\text{m}}\text{Fe}^{2+}$ зависит от положения уровня Ферми, которое контролируется концентрацией собственных дефектов решетки CuO и температурой.

Методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{57}Fe обнаружены ассоциаты примесных атомов железа с катионными вакансиями [$^{57}\text{Fe}^{3+} - \text{V}^- - ^{57}\text{Fe}^{3+}$]. Для ассоциатов расчеты параметров тензора кристаллического ГЭП оказываются некорректными из-за появления дополнительных источников ГЭП, неконтролируемым образом изменяющих суммарный ГЭП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ REFERENCES

1. *Asbrink S., Norrby L.-J.* A refinement of the crystal structure of CuO // *Acta Crystallogr.* 1970. В. 26. P. 8–15.
2. *Bandyopadhyay D.* Study of materials using Mossbauer spectroscopy // *International Materials Reviews.* 2006. 51. P. 171–208.
3. *Barcs A., Bottyan L., Molnar B., Nagy D. L., Ovanesyan N. S., Spiering H.* ^{57}Co Emission studies of cupric oxide // *Hyperfine Interactions.* 1990. 55. P. 1187–1194.
4. *Goya, G. F.; Rechenberg, H. R.* Reversibility of the synthesis-decomposition reaction in the ball-milled Cu-Fe-O system // *J. Phys.: Condensed Matter.* 1998. 10. P. 11829–11840.
5. *Gupta A., Shah P.* Effect of oxygen stoichiometry in CuO // *Phys. Rev.* 1994. В. 50. P. 13706–13708.
6. *Hikosaka Kazuhiro, Arai Juichiro.* Mossbauer study of 1/8 anomaly in $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$. *Hyperfine Interactions.* 2006. 168. P. 1171–1174.
7. *Liberman A. B., Zakirov L. L., Nazipov R. A.* Line form of Mossbauer spectra in system CuFe_2O_3 . *Proceedings of the SPIE — The International Society for Optical Engineering* 3239. 1997. P. 438–440.
8. *Nasredinov F. S., Masterov V. F., Seregin N. P.* Investigations of the quadrupole interactions in the CuO cation sites by means of the $^{57}\text{Fe}^{3+}$ and $^{57\text{m}}\text{Fe}^{3+}$ Mossbauer probes // *Phys. stat. sol. (b).* 1999. 214. P. 97–105.
9. *Stewart S. J., Borzi R. A., Mercader R. C.* Magnetic disorder in the $\text{Cu}_{0,995}\text{Fe}_{0,005}\text{O}$ solid solution // *J. Magn. and Magn. Mater.* 1999. 192. P. 77–82.
10. *Zheng X. G., Tsutsumi N., Tanaka S., Suzuki M.* Electric and magnetic anomaly in single crystalline CuO // *Physica C.* 1999. 321. P. 67–73.