

Р. Н. КУЗЬМИН, С. В. НИКИТИНА, О. ХЭРКНЭР

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРНЫХ СДВИГОВ НА ЯДРАХ $\text{Sn}^{119}$ В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ ОЛОВА

Исследованы мёссбауэровские спектры и измерены изомерные сдвиги в сплавах олова с элементами *B*-группы In, Pb, Bi, Te, Zn, Sb, Ag, Au в широкой области концентраций. Наблюдается достаточно четкая корреляция между изомерным сдвигом на примесном ядре  $\text{Sn}^{119}$  и результирующим моментом электронов  $I$  при заполнении электронами *p*-оболочки матрицы.

Изомерный сдвиг (ИС) характеризует плотность *s*-электронов на ядрах мёссбауэровских атомов и содержит информацию об изменении электронной плотности при образовании химических соединений и металлических сплавов. По величине изомерного сдвига можно определить перераспределение валентных электронов в зависимости от атомной концентрации компонентов, образующих сплавы. Систематические исследования ИС проведены для бинарных металлических систем [1—7].

Химическое строение металлических систем очень разнообразно, поэтому величина ИС, определенная как функция атомной концентрации, может характеризовать как непрерывные ряды твердых растворов, так и интерметаллические соединения. В твердых растворах характер химической связи в пределах существования твердого раствора не изменяется, при образовании интерметаллических соединений возможно изменение типа химической связи от металлической до ковалентной. Изучение ИС для твердых растворов бинарных систем возможно разделить на две области: в одной концентрация твердого раствора непрерывна, в другой — образуется ограниченный ряд твердых растворов. При этом следует отметить особое значение малых концентраций мёссбауэровских атомов (менее 1 ат.%), так называемые примесные ядра. Эта область представляет самостоятельное значение для приложения эффекта Мёссбауэра, как для изучения свойств металлических матриц, так и для изучения химических соединений. Роль примесного атома и возможность изучения по его поведению структурных, электронных и магнитных особенностей твердого тела остается открытой [9].

В настоящей работе проведено исследование ИС на ядрах олова в бинарных сплавах олова с *B*-металлами.

**Образцы.** Для исследования мёссбауэровских спектров были приготовлены сплавы олова со следующими элементами *B*-групп: Au, In, Pb, Bi, Te, Zn, Sb, Ag в широкой области концентраций. Для приготовления

сплавов были использованы химически чистые металлы. Плавка проводилась в эвакуированных кварцевых ампулах. Всего было приготовлено по этим системам около восьмидесяти образцов разного состава.

Термическая обработка сплава проводилась в соответствии с диаграммой состояний и состояла в гомогенизирующем отжиге, отжиге при соответствующей температуре и закалке в воду. Для исследования диаграмм состояния в областях с содержанием олова менее 1 ат. % при приготовлении образцов был использован радиоактивный изотоп  $\text{Sn}^{119m}$ .

Все образцы, за исключением содержащих радиоактивное олово, были подвергнуты рентгенографическому фазовому анализу, который показал хорошее соответствие с литературными данными по указанным составам [10].

### Методика мёссбауэровского эксперимента и результаты измерений

В качестве источника резонансного  $\gamma$ -излучения был использован восьмипроцентный твердый раствор Sn в Pd. Источник и поглотитель находились при температуре жидкого азота. Поглотители из сплавов систем Ag—Sn, Au—Sn, Bi—Sn, Pb—Sn, Tl—Sn, Zn—Sn и Sb—Sn были приготовлены в виде порошка, а сплавы Sn с In прокатывались в фольгу. При исследовании источников состава  $\sim 0,25$  ат. % Sn в In, Pb, Zn, Bi, Tl, Te, Sb и Au в качестве поглотителя было использовано белое олово ( $\beta$ -Sn). Измерения проводились на электродинамической установке ЯГР с многоканальным анализатором.

Мёссбауэровские спектры поглощения сплавов, отвечающих однофазным областям, не имели особенностей и представляли собой синглетные линии с шириной, близкой к естественной. Для двухфазных областей наблюдалось уширение линий, а в некоторых случаях проявлялась четкая асимметрия. Такие спектры представляют совокупность двух линий, отвечающих граничным фазам.

Сплавы олова с Cu, Ag и Au. ИС сплавов различных составов олова с Cu, Ag и Au исследовались Чекиным и др. [1], Брюхановым и др. [2, 3]. Если система Cu—Sn была исследована во всей области концентраций, то для сплавов Ag—Sn и Au—Sn такого подробного исследования проведено не было.

Интерметаллические соединения, образующиеся в указанных системах, представляют собой электронные соединения или так называемые фазы Юм-Розери. Сверхтонкая структура в виде квадрупольного расщепления наблюдалась только у интерметаллических соединений  $\text{AuSn}_2$  и  $\text{AuSn}_4$  системы Au—Sn, для которых  $\Delta E$  оказалось равным 0,6 и 0,4 мВ/сек. Результаты измерения ИС  $\delta$ -сплавов Ag—Sn и Au—Sn приведены на рис. 1. Наблюдается линейная зависимость ИС для составов интерметаллических соединений, которые оказываются размещенными на параллельных прямых равного наклона. Следует отметить, что ИС для системы Au—Sn оказались лежащими между прямыми ИС систем Cu—Sn и Ag—Sn, что не отвечает порядку увеличения атомного номера элементов  $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Au}$ . Известно [8], что способность к образованию твердых растворов между элементами определяет их химическое сходство. Действительно, система Cu—Ag представляет непрерывный ход твердых растворов, а система Cu—Ag — растворов эвтектического типа, т. е. в данном случае ИС отражает более близкое сходство свойств Cu и Au.

Брюхановым и др. [7] была установлена количественная зависимость между ИС и эффективной силовой константой, зависящей как от массы атома, так и от характеристической температуры Дебая (см. [2]).

В этой работе был рассмотрен вопрос только о примесных ядрах  $\text{Sn}^{119}$  в матрицах  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  и др.

Наблюдаемая в настоящей работе зависимость ИС для твердого раствора олова в  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  имеет обратный знак по сравнению с ИС для промежуточных фаз. Можно предполагать, что по мере приближения состава соединения к олову плотность  $s$ -электронов на ядрах олова приближается к металлическому олову, в то время как в области твердых растворов следует ожидать уменьшения плотности на ядрах олова за счет обобществления  $s$ - и  $p$ -электронов олова и включения их в зону проводимости сплава. Наши результаты по ИС для концентраций

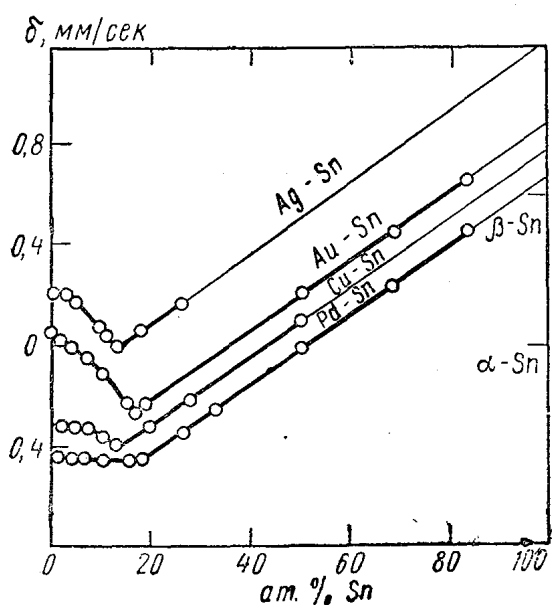


Рис. 1. Зависимость величин изомерного сдвига от атомной концентрации сплавов  $\text{Ag-Sn}$ ,  $\text{Au-Sn}$ ;  $\text{Cu-Sn}$  — по данным работы [1],  $\text{Pd-Sn}$  — по данным [4 и 5]

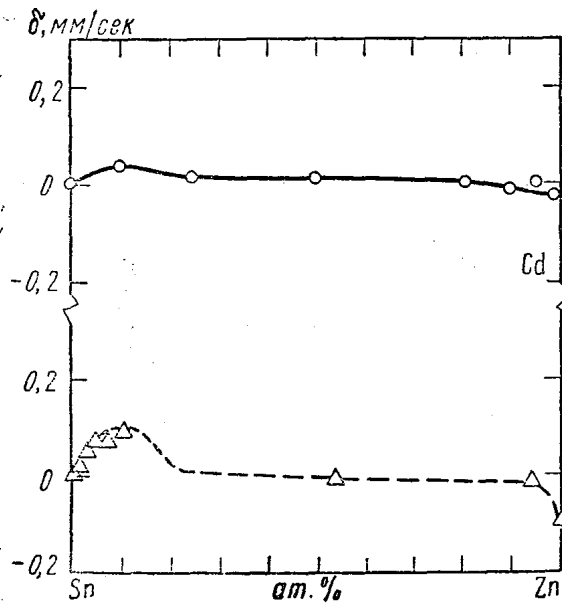


Рис. 2. Зависимость величины изомерного сдвига от атомной концентрации сплавов  $\text{Zn-Sn}$ ,  $\text{Cd-Sn}$

$\sim 1$  ат. %  $\text{Sn}$  удовлетворительно совпадают с данными указанных работ.

В нашей работе концентрации менее 1 ат. % были исследованы только в матрице  $\text{Au}$  и был получен ИС  $\delta = 0,53$  мм/сек, однако имеется указание [9] на отличное поведение ИС, который, кстати, сильно зависит от режимов термической обработки (времени выдержки в расплаве, времени отжига, температуры отжига и т. д.).

Сплавы олова с  $\text{Cd}$  и  $\text{Zn}$ . До настоящей работы систематических исследований ИС в системе  $\text{Zn-Sn}$  не проводилось. ИС системы  $\text{Cd-Sn}$  исследованы в работе Побэлла [6]. Результаты наших исследований ИС по системе  $\text{Cd-Sn}$  и данных [6] по системе  $\text{Cd-Sn}$  приведены на рис. 2. Значения ИС в статье даны относительно  $\beta\text{-Sn}$ . Обе системы имеют эвтектический характер с небольшой растворимостью компонентов друг в друге.

Как видно из рис. 2, изменение ИС от атомного состава  $\text{Zn}$  или  $\text{Cd}$  носит аналогичный характер. ИС на примесном ядре  $\text{Sn}^{119}$  в  $\text{Zn}$  после закалки образца с температуры  $200^\circ\text{C}$  оказался равным —  $0,10$  мм/сек. К сожалению, мы не могли провести измерения на примесном ядре  $\text{Sn}^{119}$  в системе  $\text{Cd-Sn}$ .

Сплавы олова с  $\text{In}$ ,  $\text{Tl}$  и  $\text{Pb}$ . ИС сплавов олова с  $\text{In}$ ,  $\text{Tl}$  и  $\text{Pb}$  исследовались в работе [6]. Нами были вновь исследованы ИС на указанных сплавах, которые удовлетворительно совпадают с данными рабо-

ты [6] (рис. 3). Некоторые расхождения имеются в системе In—Sn для сплава, отвечающего составу промежуточной  $\gamma$ -фазы, а также нами дополнительно получено значение ИС на примесном ядре  $\text{Sn}^{119}$  в In (+0,33 мм/сек).

В системе Tl—Sn зависимость ИС доведена до малых концентраций олова — ИС на примесном ядре  $\text{Sn}^{119}$  равен +0,47 мм/сек.

В системе Pb—Sn намечается отличие в величине ИС для твердого раствора олова в свинце по сравнению с данными Ф. Побэлла. Для ИС на примесном ядре  $\text{Sn}^{119}$  в свинце получено значение +0,48 мм/сек, которое остается постоянным и не зависит от состава сплава, вплоть до 10 ат. % Sn. Вероятно, величина ИС сохранится постоянной и до предельной концентрации твердого раствора олова в свинце.

Сплавы олова с Sb и Bi. ИС на сплавах олова с Sb и Bi исследовались в работах [6] и [7]. Наши результаты приведены на рис. 4.

Для системы Sb—Sn нами были измерены ИС на примесном ядре  $\text{Sn}^{119}$  ( $\delta = +0,1$  мм/сек) и для промежуточной фазы в обеих модификациях: низкотемпературная фаза  $\beta'$  имеет  $\delta = +0,16$  мм/сек, а высокотемпературная  $\beta$ -фаза имеет сдвиг  $\delta = +0,08$  мм/сек, что хорошо согласуется с данными работы [7], где была исследована высокотемпературная модификация. Кристаллическая структура модификаций этой фазы различна:  $\beta$ -фаза имеет решетку типа NaCl, а  $\beta'$ -фаза — моноклинная, поэтому и наблюдается такое различие в ИС.

ИС сплавов Bi—Sn практически полностью совпадает с данными работы [6] (рис. 4, б). Некоторые особенности этой системы проявились для сплавов с примесными ядрами  $\text{Sn}^{119}$ . В висмут вводилось радиоактивное олово в количестве 0,25 ат. % и проводилась закалка с температуры 140°С. ИС оказался равным —0,36 мм/сек. При этом мёссбауэровский спектр имел дублетный характер (рис. 5, а), один из максимумов принадлежал по сдвигу  $\beta$ —Sn, второй — твердому раствору олова в Bi. Появление максимума, отвечающего чистому олову, говорит о том, что область твердого раствора олова в Bi чрезвычайно мала. В дальнейшем эксперименте температура закалки изменялась в сторону ее повышения. Так как нагревание сплава проводилось в открытой ампуле (на воздухе), то оставалась возможность окисления сплава. На рис. 5, б показан спектр, отвечающий закалке того же самого образца с температуры ~220°С, после выдержки в печи в течение десяти часов. Мёссбауэровский спектр состоял из двух линий, одна из которых отвечала положению ИС олова в Bi, а другая соответствовала по положению ИС  $\text{SnO}_2$ . Таким образом, произошло избирательное окисление  $\beta$ —Sn. Этот эксперимент косвенно указывает на то, что в работе [9] второе значение ИС в сплавах олова с В-металлами может относиться к  $\text{SnO}_2$ .

Результаты настоящей работы показывают различное поведение ИС от атомного состава сплавов олова с В-металлами. Если для систем Sn с Ag, Au наблюдается линейная зависимость ИС от состава, несмотря на различную атомную структуру промежуточных фаз, то для сплавов с другими В-металлами зависимости ИС от концентрации В-элементов носят более сложный характер и определяются в основном взаимодействием В-элементов в твердых растворах с Sn или при малых концентрациях — взаимодействием примесного атома олова с матрицей элемента растворителя.

В настоящее время еще не построена теория, объясняющая поведение ИС от атомной (электронной) концентрации сплава, поэтому часто предполагаются эмпирические зависимости ИС от параметров твердого тела. В связи с тем что в настоящей работе получены новые данные по ИС для достаточно большого числа сплавов В-металлов с примесными

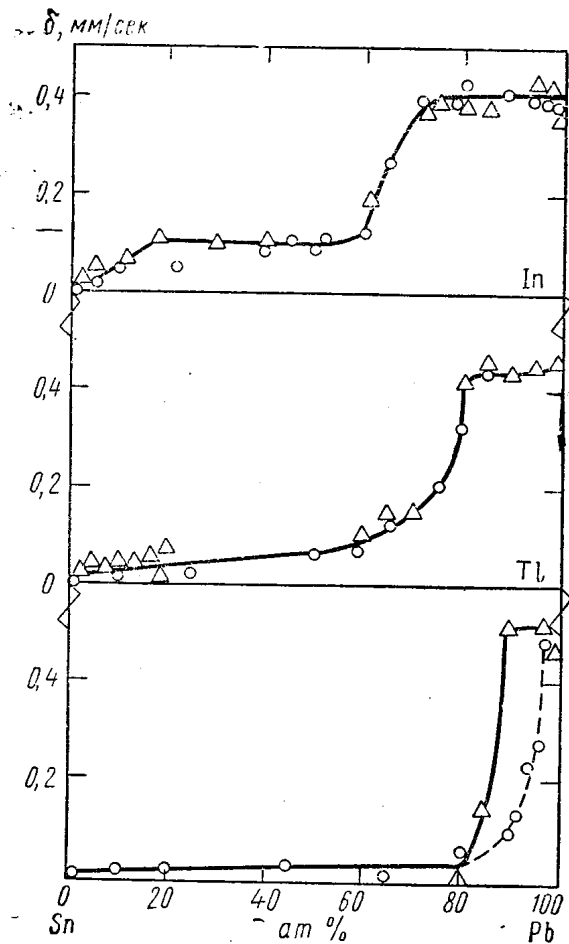


Рис. 3. Зависимость величины изомерного сдвига от атомной концентрации сплавов Pb—Sn, Tl—Sn, In—Sn

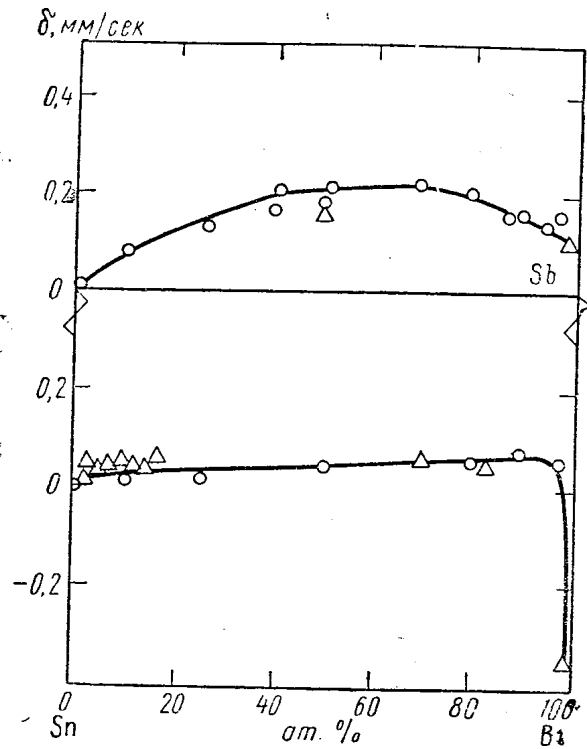


Рис. 4. Зависимость величины изомерного сдвига от атомной концентрации сплавов Bi—Sn, Sb—Sn

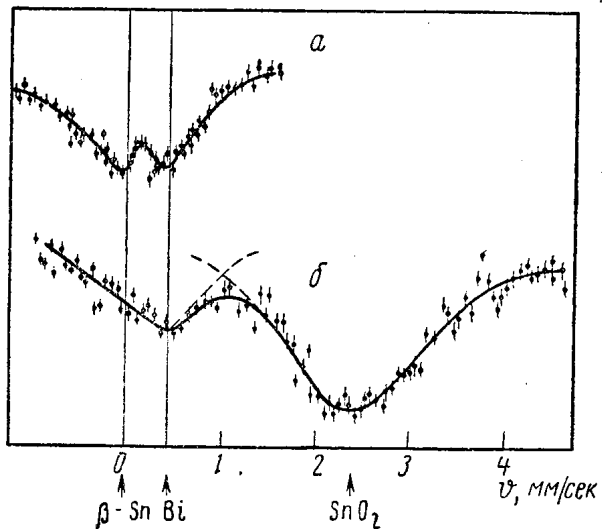


Рис. 5. Мёссбауэровские спектры сплавов Sn—Bi до отжига (а) и после отжига на воздухе (б)

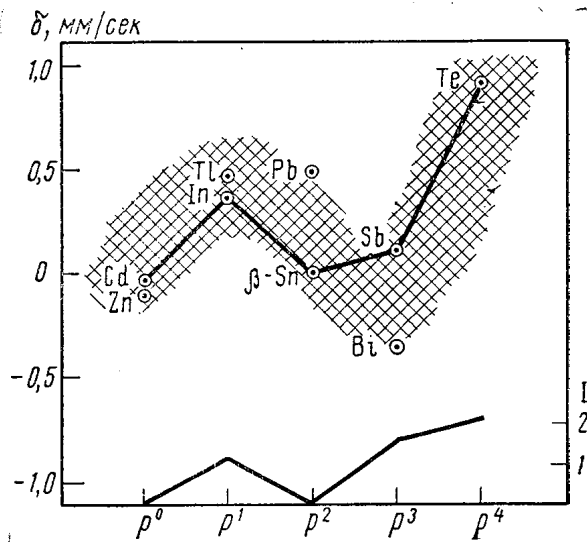


Рис. 6. Зависимость  $\delta$  от заполнения  $p$ -оболочки электронов матрицы

атомами олова, можно рассмотреть зависимость ИС для примесных ядер олова от заполнения электронами  $p$ -оболочки матрицы (рис. 6). Наблюдается достаточно четкая корреляция между ИС ( $\delta$ ) и результирующим моментом электронов, что позволяет сделать предположение о вкладе  $p$ -электронов (электронов проводимости) матрицы в  $|\psi_5(0)|^2$  атомов олова.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чекин В. В., Наумов В. Г. ЖЭТФ, **50**, вып. 3, 534, 1966.
2. Брюханов В. А., Делягин Н. Н., Шпинель В. С. ЖЭТФ, **47**, вып. 1, 80, 1964.
3. Брюханов В. А., Делягин Н. Н., Каган Ю. ЖЭТФ, **46**, вып. 3, 1964.
4. Cordeu M. Hayes, Haggis J. R. Phys. Lett., **24**, 2, 1967.
5. Ибраимов Н. С., Кузьмин Р. Н. ЖЭТФ, **48**, вып. 1, 103, 1965.
6. Robell F. Phys. Stat. Sol., **13**, 509, 1966.
7. Брюханов В. А., Делягин Н. Н., Кузьмин Р. Н., Шпинель В. С. ЖЭТФ, **46**, вып. 6, 1996, 1964.
8. Юм-Розери В., Рейнер Г. В. Структура металлов и сплавов. М., ИЛ, 1959.
9. Чекин В. В., Винников А. П., Афанасьев В. И. Письма в ЖЭТФ, **6**, вып. 7, 743, 1967.
10. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М., Металлургиздат, 1962.

Поступила в редакцию  
25.8 1968 г.

Кафедра  
физики твердого тела