СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Johnston D. C., Fertig W. A. et al. Solid State Comm., 1978, 26, р. 141. [2] Fertig W. A., Johnston D. C., Delong L. E. Solid State Comm., 1977, 39, р. 987. [3] Monston D. E. J. Appl. Phys., 1979, 50, р. 1880. [4] Савченко М. А., Стефанович А. В. Письма в ЖЭТФ, 1979, 29, с. 132. [5] Савченко М. А., Стефанович А. В. Письма в ЖЭТФ, 1979, 29, с. 661. [6] Савченко М. А., Стефанович А. В. Письма в ЖЭТФ, 1979, 29, с. 661. [6] Савченко М. А., Стефанович А. В. Письма в ЖЭТФ, 1979, 29, с. 661. [6] Савченко М. А., Стефанович А. В. Физ. мет. и металловедение, 1980, 47, с. 1011. [7] Woolf L. D., Johnston D. C. et al. J. Low Temp. Phys., 1979, 35, р. 651. [8] Мар-1е М. В., Натакег Н. С. et al. J. Less-Common Met., 1978, 62, р. 251. [9] Yang C. N., Mills R. G. Phys. Rev., 1954, 96, р. 191.

Поступила в редакцию 19.03.81

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1982, Т. 23, № 5

УДК 546.3

ЛОКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ЖЕЛЕЗА В α- И β-МОДИФИКАЦИЯХ МАРГАНЦА

А. С. Илюшин, И. А. Никанорова

(кафедра физики твердого тела)

Среди переходных металлов особое место принадлежит марганцу, который, несмотря на простую электронную конфигурацию наполовину заполненного 3(d)-уровня, может существовать в четырех аллотропных модификациях: α , β , γ н δ . Кристаллические структуры α - и β -модификаций достаточно сложны и не встречаются у других металлов [1, 2]. Согласно [1], кристаллическая структура α -Мп относится к пространственной группе I43*m*—T_d³, и его элементарная ячейка с параметром a=8,912 Å насчитывает 58 атомов, занимающих четыре структурно-неэквивалентных положения: 2Mn⁽¹⁾ в 2(*a*); 8Mn⁽²⁾ в 8(*c*) с x=0,317; 24Mn в 24(g_1) с x=0,356; z=0,042; 24Mn в 24(g_2) с x==0,089, z=0,278. Структура β -Mn характеризуется пр. гр. P4₁3—O_h⁷, и его элементарная ячейка с параметром a=6,303 Å содержит 20 атомов в двух структурно-неэквивалентных положениях: 8Mn⁽¹⁾ в 8(*c*) с x=0,061 и 12Mn⁽²⁾ в 12(*d*) с x=0,206 [2].

Проведенный в работе [3] анализ показал, что α - и β -модификации марганца родственны друг другу в отношении координации атомов, причем для α -Мп характерны координационные числа (к. ч.) 12, 13 и 16, а для β -Мп к. ч. равны 12 и 14. Координационный многогранник для атома с к. ч., равным 12, представляет собой икосаэдр, идентичный для α - и β -модификаций. Можно считать, что в этих модификациях общим является и второй многогранник — четырнадцативершинник в β -Мп и тринадцативершинник с одним дополнительным атомом в структуре α -Мп.

Известно [4], что α - и β -модификации марганца могут растворять до ~33 ат.% железа с образованием непрерывных твердых растворов замещения. Наличие в структурах α - и β -Мп структурно-неэквивалентных положений позволяет предположить неравномерное распределение атомов железа по этим положениям, однако из-за малой разницы в рассенвающих способностях атомов Мп и Fe экспериментальное изучение этого явления традиционными рентгеновскими методами затруднительно. Развитая в работах [5, 6] методика позволяет с помощью ядерного гамма-резонанса (ЯГР) изучать локальное распределение атомов в сплавах, изоструктурных α - и β -Мп. Одновременно с этим, применение метода ЯГР для изучения полиморфных сплавов Мп—Fe позволяет выявить в «чистом виде» влияние координационного окружения атомов на их электронную конфигурацию. Закаливая от соответствующих температур сплавы Мп—Fe, можно зафиксировать в них фазы, изоструктурные либо α -, либо β -модификациям марганца. Состав сплава при этом не изменится, а координационное окружение атомов будет разным в разных модификациях. Резонансные атомы железа при этом будут играть роль «меченых атомов», а величины изомерных сдвигов их ЯГР-спектров будут

жерных сдвигов их лг г-спектров будуг характеризовать электронные конфигурации атомов, располагающихся в структурно-неэквивалентных положениях α- и β-модификаций.





Рис. 1. ЯГР-спектры поглощения сплавов Мп---Fe, изоструктурных α-Mn (a, б) и β-Mn (s, г) при концентрации Fe 5 (a, в) и 25 (б, г) ат. %. Нуль скорости соответствует центру ЯГР-спектра α-Fe при комнатной температуре

Цель настоящей работы состоит в изучении локального распределения атомов в сплавах марганец — железо, изоструктурных α - и β -Мп. По методике, подробно описанной в работе [6], были приготовлены сплавы, содержащие 5, 15, 20, 25 и 32 ат. % железа. Для получения фаз, изоструктурных α - и β -Мп, сплавы выдерживались при температурах 600 и 800° С соответственно с последующей закалкой в воду. ЯГР-спектры поглощения получали при комнатной температуре на установке типа «Эльрон» с источником ⁵⁷Со (Pd). Калибровка спектров осуществлялась по карбонильному α -Fe. Рентгеновское исследование проводилось на дифрактометре УРС-50 ИМ.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Рентгеноструктурный анализ показал, что все полученные сплавы Мп—Fe однофазны и изоструктурны после отпуска при 600° α-, а после отпуска при 800° — β-модификациям марганца. С помощью магнитных измерений установлено, что при комнатной температуре сплавы Mn—Fe всех изученных составов в α- и β-модификациях парамагнитны.

На рис. 1 приведены типичные ЯГР-спектры поглощения сплавов Mn—Fe различной концентрации, изоструктурные α- и β-модификации марганца. Видно, что все спектры обладают сверхтонкой структурой (СТС), причем СТС спектров сплавов, изоструктурных α-Mn, существенно отличается от СТС спектров, характерных для сплавов на основе β-Mn. Отметим при этом, что увеличение концентрации железа в сплавах не влияет сколько-нибудь заметным образом на форму, положение и вид СТС ЯГР-спектров, характерных для α - и β -модификаций (ср. рис. 1, $a \in \delta$ и $b \in c$).

Расчет СТС ЯГР-спектров сплавов, изоструктурных α- и β-Мп, проводился по методике, описанной в работе [6]. При расчете учитывали, что резонансные атомы железа в структурно-неэквивалентных положениях будут давать различные ЯГР-спектры, отличающиеся величинами б, а отсутствие сферической симметрии в координационных окружениях резонансных атомов будет приводить к квадрупольным расщеплениям этих спектров. В работе [5] было показано, что в сплавах Mn--Fe, изоструктурных α-Mn, атомы железа могут занимать только положения $24(g_1)$ и $24(g_2)$ с к. ч., равными 13 и 12, поэтому в настоящей работе при расчете СТС ЯГР-спектров сплавов на основе α-Мп предполагали, что в экспериментальных спектрах могут быть только два спектральных дублета, отличающихся друг от друга величинами δ и ΔE , а также отношениями интегральных интенсивностей При расчете СТС ЯГР-спектров сплавов на основе β-Мп In. /In. предполагали, что резонансные атомы железа занимают как положения 8(c), так и положения 12(d) [6].

Наилучшее согласие между теоретическими и экспериментальными спектрами было достигнуто при следующих параметрам спектральных дублетов (табл. 1):

Таблица 1 👘

| Сплав на основе | Положения | Координаци- онное число | 8, мм/с | Δ Е, мм/с | |
|-----------------|---|----------------------------|--------------|--------------|--|
| a-Mn | $\begin{array}{c} 24 \ (g_1) \\ 24 \ (g_2) \end{array}$ | 13 12 | 0,26 0,10 | 0,33 0,24 | |
| β-Mn | 8 (c) 12 (d) | 12 14 | 0,07 0,27 | 0,71 0,04 | |

Параметры спектральных дублетов

Отношения интегральных интенсивностей спектральных дублетов $I_{(q_1)}/I_{(g_2)}$ и $I_{(d_1)}/I_{(c)}$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость отношений интегральных интенсивностей спектральных дублетов ЯГР-спектров сплавов Мп — Fe от состава

| | Содержание железа в сплаве, ат. % | | | | | |
|---|-----------------------------------|-----|-----|------------|------------|--|
| Отношение интенсивностей | 5 | 15 | 20 | 25 | 32 | |
| $I_{(g_1)}/I_{(g_2)}, \ \alpha$ -Mn $I_{(d)}/I_{(c)}, \ \beta$ -Mn | 1,2 10 | 2,8 | 1,1 | 1,1 2,0 | 1,0 1,5 | |

На рис. 1 спектральные дублеты, показанные пунктиром, отвечают резонансным атомам железа в положениях $24(g_1)$ и $24(g_2)$ структуры α -Мп и в положениях 8(c) и 12(d) структуры β -Мп соответственно. Теоретические ЯГР-спектры даны сплошными линиями, а экспериментальные значения показаны точками. Видно, что имеется хорошее согласие расчета с экспериментом.

Полученные данные свидетельствуют о том, что величины изомерных сдвигов δ и квадрупольных расщеплений ΔE практически не зависят от концентрации железа, растворенного в α - и β -модификациях марганца. Однако электронные конфигурации атомов железа в различных положениях структур α - и β -Mn отличаются как друг от друга (ср. величины соответствующих изомерных сдвигов в табл. 1), так и от электронной конфигурации чистого α -Fe. Это указывает на то, что электронные конфигурации атомов железа, а следовательно, и атомов марганца в α - и β -модификациях, определяются главным образом координационными характеристиками ближайшего окружения. Вместе с тем различие в величинах изомерных сдвигов дает прямое экспериментальное подтверждение тому, что в сложных структурах α - и β -Mn атомы имеют различные валентности [7].

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что наиболее чувствительными к изменению концентрации железа в сплавах являются такие параметры ЯГР-спектров, как отношения интегральных интенсивностей спектральных дублетов $I_{(q_3)}/I_{(g_2)}$ и $I_{(d)}/I_{(c)}$. Полагая, что интегральные интенсивности дублетов пропорциональны заселенностям резонансными атомами соответствующих положений структур α - и β -Мп, можно определить концентрации атомов железа в структурнонеэквивалентных положениях $24(g_1)$ и $24(g_2)$ структуры сплава на основе α -Мп и 8(c) и 12(d) структуры сплава на основе β -Мп, т. е. определить локальное распределение атомов в этих сплавах.

В структуре α -Мп количество положений 24 (g_1) и 24 (g_2) одинаково, поэтому при статистическом распределении атомов в сплавах железа по этим положениям отношение интегральных интенсивностей спектральных дублетов $I_{(q_1)}/I_{(g_2)}$ должно быть равным единице для сплавов всех составов. Однако экспериментальные величины, приве-



Рис. 2. Концентрационные зависимости распределения атомов железа $C_{\rm Fe}$ по положениям 24 (g₁) и 24 (g₂) (a) в структуре α -Mn, 8 (c) и 12 (d) (б) в структуре β -Mn, сплавов Mn—Fe денные в таблице, отличаются от этого значения. Это свидетельствует о том, что в сплавах на основе *а*-Мп атомы железа преимущественно положения занимают 24 (g_1) , т. е. наблюдается явление упорядочения атомов. На рис. 2 а приведены кривые, характеризующие распределение по структуре α -Мп атомов железа в Прямая сплавах различного состава. линия соответствует статистическому распределению атомов железа по положениям 24 (g_1) и 24 (g_2) , а точки показывают экспериментальные значения концентраций железа в этих положениях. Видно, что во всей однофазной области твердого раствора Fe в α-Мп концентрация железа в положениях 24 (g1) выше среднестатистической, а в положениях 24 (g₂) — ниже. Лишь

на границе однофазной области локальное распределение атомов железа по структуре α-Mn соответствует среднестатистическому.

Аналогичное поведение атомов железа было обнаружено в сплавах на основе β -Mn. При статистическом распределении атомов железа по положениям 8(c) и 12(d) отношение интегральных интенсивностей $I_{(d)}/I_{(c)}$ должно быть равным 1,5 и также не должно зависеть от состава сплава. Однако экспериментальные значения $I_{(d)}/I_{(c)}$, приведенные в табл. 2, заметно отличаются от этой величины. На рис. 2, б прямые линии соответствуют концентрационным зависимостям, характеризующим статистическое распределение атомов железа по положениям 8(c) и 12(d) в сплавах на основе β -Mn. Эксперименталь-

же значения концентраций, показанные на графике точками, ные отличаются от среднестатистических и свидетельствуют о том, что атомы железа преимущественно сосредоточиваются в положениях 12(d) структуры β-Мп. Как и в случае сплавов на основе α -Mn. B твердых растворах железа в β-Мп среднестатистическое распределение атомов сплава по узлам решетки в-Мп достигается только на границе однофазной области. В пределах однофазных областей твердых растворов железа в α- и β-Мп наблюдается упорядоченное расположение атомов железа, т. е. в этих сплавах имеет место явление избирательного взаимозамещения компонентов. Тот факт, что статистическое распределение атомов железа по узлам кристаллических решеток α- и β-Mn реализуется лишь на границах однофазных α и 2-твердых растворов, свидетельствует о том, что решающую роль в устойчивости α- и β-модификаций в сплавах Mn-Fe по отношению к концентрационным воздействиям (т. е. к легированию марганца железом) играет вклад конфигурационной энергии в общей энергетический баланс сплава.

Выводы.

1. Экспериментально установлено упорядоченное распределение атомов железа по узлам кристаллических решеток α- и β-модификаций марганца в сплавах Mn—Fe.

2. Каждая из структур α- и β-Мп содержит атомы в различных валентных состояниях, причем электронная конфигурация атомов определяется в первую очередь координационными характеристиками ближайшего окружения.

3. Устойчивость кристаллических структур α- и β-Мп в сплавах Мп—Fe по отношению к концентрационным воздействиям в значительной мере определяется конфигурационной энергией сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Preston G. D. Phil. Mag., 1928, 5, р. 1198. [2] Preston G. D. Phil. Mag., 1928, 5, р. 1207. [3] Крипякевич П. И. Кристаллография, 1960, 5, с. 273. [4] Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962, т. 2, с. 708. [5] Кітваі С. W. et al. Phys. Rev., 1966, 146, р. 375. [6] Илюшин А. С., Корчажкин В. В. Физ. мет. и металловедение, 1980, 49, № 6, с. 1323. [7] Юм-Розери В., Рейнор Г. В. Структура металлов и сплавов. М.: Металлургиздат, 1959.

Поступила в редакцию 18.03.81

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1982, Т. 23, № 5

УДК 621.372:539.219.3

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗБЫТОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА ОТРАЖЕНИЕ СВЧ-ВОЛНЫ ОТ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СЛОЯ В ВОЛНОВОДЕ

А. В. Козарь, Ю. А. Пирогов, А. Н. Сандалов

(кафедра радиофизики СВЧ)

В последнее время все большее применение находят бесконтактные СВЧ-методы исследования полупроводников и диэлектриков, основанные на измерении коэффициента отражения СВЧ-волны от образца исследуемого материала в волноводе. Особенно удобным для таких измерений является балансный метод, основанный на использовании двойного волноводного Т-моста и позволяющий с высокой