1977. 11. С. 1738—1742. [10] Морозова В. А., Остробородова В. В.//Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3, Физ. Астрон. 1986. 27, № 6. С. 88—90. [11] Морозова В. А., Такля Ф., Остробородова В. В.//ФТП. 1980. 14. С. 1785—1787.

Поступила в редакцию
11.02.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 28, № 1

УДК 539.172.3:537.622

О РАЗНОВИДНОСТЯХ МЁССБАУЭРОВСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

А. В. Быков, В. И. Николаев, В. С. Русаков

(кафедра общей физики для физического факультета)

Мёссбауэровский фазовый анализ (МФА) — это, по определению, идентификация фаз, входящих в объект исследования, и изучение их индивидуальных свойств средствами мёссбауэровской спектроскопии.

Еще каких-нибудь десять—пятнадцать лет тому назад по аналогии с рентгеноструктурным анализом было принято различать две основные разновидности МФА — качественный МФА и количественный МФА. Сейчас отчетливо видно, что такая классификация устарела. Произошло это сразу по трем причинам.

Во-первых, сказались особенности самой мёссбауэровской спектроскопии. Мёссбауэровский спектр содержит в себе информацию не только о кооперативных явлениях в кристалле, но также и о локальном окружении ядра, благодаря чему уже сразу после открытия эффекта Мёссбауэра возникло принципиально новое обстоятельство: появилась возможность получения большого объема разнородных данных об исследуемом веществе с помощью одного лишь экспериментального метода.

Во-вторых, существенно иным стало содержание понятия о самом «объекте исследования». Мёссбауэровская спектроскопия может дать богатейшую информацию об особенностях макро- и микроскопического строения вещества, не имеющего регулярной структуры, и вместе с тем это не будет ни качественным, ни количественным фазовым анализом в традиционном смысле слова. Отличительная черта дефектных, аморфных и аналогичных им систем состоит в том, что свойства всего исследуемого объема образца уже не могут быть описаны при помощи дискретного набора из нескольких значений соответствующей физической величины. В соответствии с этим целью МФА в таких случаях является получение качественной или количественной информации о функции распределения величины, характеризующей изучаемое свойство данного вещества.

В-третьих, в последние годы достигли высокого совершенства математические (в том числе вычислительные) средства извлечения физической информации из экспериментального мёссбауэровского спектра. Они дают возможность при наличии достаточной априорной информации об условиях эксперимента и некоторых (обычно немногих) свойствах объекта исследования получить новую информацию, качественную и количественную, о функции распределения параметров спектра — как результат решения задачи реставрации.

Изучение дефектных, аморфных и аналогичных им систем является, по существу, самостоятельным направлением в мёссбауэровской спектроскопии. Для него типичны задачи, которые сочетают в себе характерные особенности задач как качественного, так и количественного фазового анализа регулярных кристаллических структур — двух традиционных его разновидностей. Налицо, как видим, выполнение всех основных условий, в соответствии с которыми может быть выделена еще одна, третья разновидность МФА: наличие новых объектов исследования, наличие новых целей исследования, наличие физических и математических средств достижения этих целей, доказанная эффективность этих средств.

Сказанное выше приводит, таким образом, к необходимости дополнить традиционную классификацию разновидностей МФА, представив ее в следующем виде:

1) качественный МФА регулярных структур;
2) количественный МФА регулярных структур;
3) МФА дефектных, аморфных и аналогичных им систем.

Хотя эта классификация достаточно полно отражает состояние современных средств МФА, нельзя не сказать о некоторой ее условности, поскольку далеко не всегда можно конкретно и однозначно сформулировать задачу МФА, а тем более делать заключения о явной принадлежности объекта исследования к тому или иному классу веществ. Так, спиновые стекла аналогичны аморфным магнетикам с точки зрения их

магнитного упорядочения и вместе с тем аналогичны веществам с регулярным расположением атомов.

Такая условность находит отражение и в том, что для различных разновидностей МФА могут быть использованы одинаковые математические методы. Проиллюстрируем это на примере «метода невязки» в применении к различным задачам МФА для двух различных по своему строению магнитоупорядоченных систем.

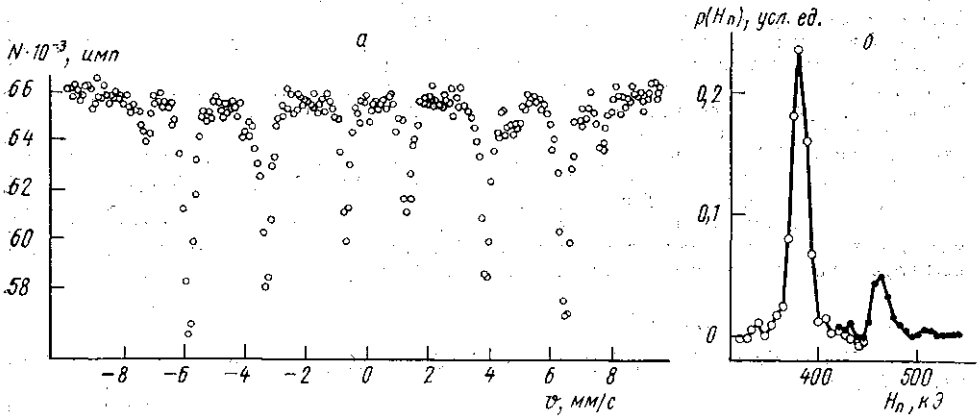

Рис. 1. Качественный и количественный МФА ортоферрита $SmFeO_3$ на одном из этапов синтеза

На рис. 1, *а* показан мёссбауэровский спектр ортоферрита $SmFeO_3$ (при $T=523$ К) на одном из технологических этапов его приготовления. Характер спектра указывает на то, что твердофазная химическая реакция ферритообразования еще не завершилась. На рис. 1, *б* показан результат реставрации функции распределения

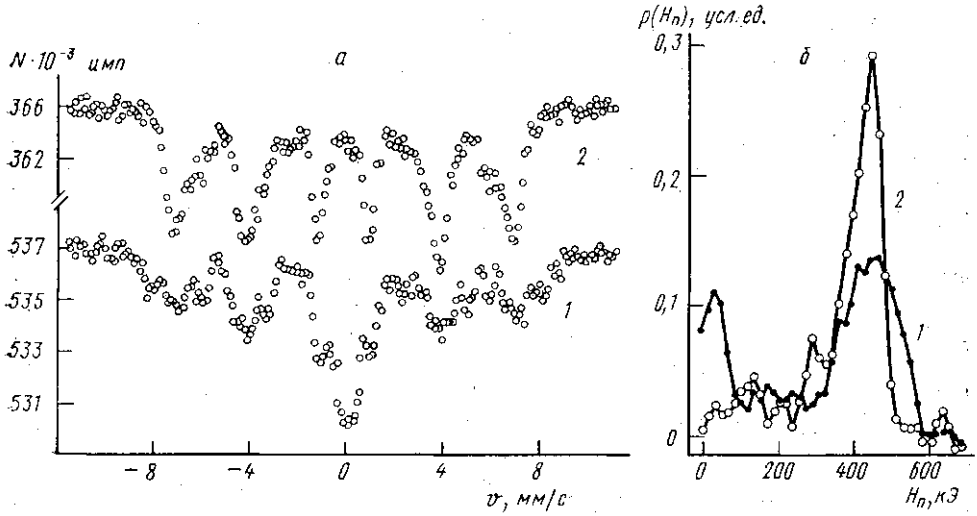

Рис. 2. МФА одной из фаз переменного состава системы $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0{,}5$): $T_{гом}=800$ (*1*) и 1000° С (*2*)

локальных магнитных полей $p(H_n)$ на ядрах железа с помощью «метода невязки» (по схеме, подробно описанной в [1]), который соответствует тому, что исследуемое вещество содержит две фазы (светлые кружочки — $SmFe_2O_3$, темные — α-Fe_2O_3). Отношение площадей узких максимумов на кривой $p(H_n)$ дает возможность непосредственно оценить отношение количеств атомов железа, входящих в состав $SmFeO_3$ и α-Fe_2O_3, — 0,86 : 0,14.

На рис. 2, *а* показан спектр одного из образцов системы фаз переменного состава $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$, который был получен в ходе разработки оптимальных условий синтеза ферритов этой системы. Значительное уширение компонент сверхтонкой магнитной структуры, особенно крайних, как и наличие «линии» парамагнитного вида в центральной части спектра, свидетельствует о сильных локальных нарушениях стехиометрии и о высокой дефектности структуры. Очевидно, что характер и число обменных связей для ионов железа в данном случае имеют сильный «разброс». Такому «разбросу» способствует и то обстоятельство, что в структуре шпинели, в которую кристаллизуются ферриты указанной системы, имеются два типа катионных мест, занимаемых в данном случае тремя типами катионов — Fe^{3+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}. На рис. 2, *б* показана функция распределения локальных магнитных полей $p(H_n)$, полученная в результате ее реставрации «методом невязки» по данным об экспериментальном спектре. Оценить завершенность процесса гомогенизации можно по виду зависимости $p(H_n)$. Повышение температуры гомогенизации $T_{гом}$ приводит к такому перераспределению катионов, что практически все ионы Fe^{3+} участвуют в обменных связях (ср. зависимости *1* и *2* на рис. 2).

Из приведенных примеров видно, что в случае дефектных систем задача МФА может охватывать значительно более широкий круг проблем, чем это бывает в обычном случае качественного или количественного МФА регулярных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Николаев В. И., Русаков В. С. Мёссбауэровские исследования ферритов. М., 1985.

Поступила в редакцию
20.06.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 28, № 1

УДК 537.622.6:539.172.3:539.2

ЯВЛЕНИЕ «ВНУТРЕННЕГО АНГАРМОНИЗМА» В ЖЕЛЕЗО-ЛИТИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

В. И. Николаев, Н. Н. Олейников, В. С. Русаков, А. М. Шипилин

(кафедра общей физики для физического факультета)

Если внести поправку к сдвигу δ мёссбауэровской линии на так называемый температурный сдвиг δ_T, то разность $\delta-\delta_T$, представляющая собой собственно изомерный сдвиг, будет содержать в себе информацию о зарядовой плотности электронов в области расположения мёссбауэровского ядра и не будет зависеть от его колебательного спектра. «Освободиться» от сдвига δ_T можно довольно просто, например, в случае ферритов-шпинелей, в которых имеются ионы Fe^{3+} как в тетраэдрической (A), так и в октаэдрической (B) подрешетках. Это можно сделать путем вычитания сдвигов парциальных спектров A- и B-подрешеток: разность $\delta^B-\delta^A$ при достаточно высоких температурах (при $T \gtrsim 300$ К, когда хорошо реализуется классический предел для колебательного спектра) будет практически полностью определяться «эффектами ковалентности» [1].

Это последнее обстоятельство дает, в принципе, возможность обнаружить на примере ферритов-шпинелей «внутренний ангармонизм» колебаний атомов — явление, состоящее в том, что в случае резкого различия масс A- и B-катионов при повышении температуры возникает относительное «перераспределение» эффективных расстояний A—O^- и B—O^-, а значит, и заметное изменение кислородного параметра u. В свою очередь в таком случае изменение u может привести к измеримому на опыте изменению разности сдвигов $\delta^B-\delta^A$. Весьма существенно при этом, что изменение u приводит к противоположным по знаку изменениям δ^A и δ^B: если, например, u возрастает, то вследствие «эффектов ковалентности» δ^A также возрастает, а δ^B падает [1]. Оценочный расчет, проведенный в рамках метода молекулярных орбиталей, показывает, что изменение $\Delta u=+0{,}001$ должно привести к изменению разности $\delta^B-\delta^A$ на —0,03 мм/с — величину, доступную для обнаружения при тщательных измерениях и корректной их обработке.

Для целей обнаружения явления «внутреннего ангармонизма» весьма удобной оказывается железо-литиевая шпинель. В соответствии со структурной формулой этого феррита $Fe^{3+}[Li_{0,5}Fe_{1,5}^{3+}]O_4^{2-}$ атомы железа, имеющиеся в обеих подрешетках, находятся в трехвалентном состоянии и, кроме того, масса и заряд Li^+-катионов, имеющихся только в B-подрешетке, существенно иные, нежели для Fe^{3+}-катионов