

9. Arakawa Y. Proc. 23rd Int. Conf. on the Physics of Semiconductors. Berlin, 1996, July 21–26. P. 1349.
10. Виссер А.Д., Кадушкин В.И., Кульбачинский В.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1994. **59**. С. 339.
11. Кульбачинский В.А., Кытин В.Г., Кадушкин В.И., Сеничкин А.П. // ФТТ. 1995. **37**. С. 2693.
12. Altshuler B.L., Aronov A.G. // Modern Problems in Condensed Matter Physics / Ed. A.L. Efros, M. Pollak. Amsterdam, 1985. P. 1.
13. Lee P.A., Ramakrishnan T.V. // Rev. Mod. Phys. 1985. **57**. P. 287.
14. Johnson C.E., Jiang H.W. // Phys. Rev. 1993. **В 48**. P. 2823.
15. Efros A.L., Shklovskii B.I. // J. Phys. C: Solid. St. Phys. 1975. **8**. L 49.
16. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979.

Поступила в редакцию  
24.10.97

УДК 546.3 : 539.172.3

## МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В СПЛАВАХ $\beta$ -Mn<sub>18</sub>Sn<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>

В. С. Русаков, А. С. Илюшин, А. С. Виноградова, И. А. Никанорова

(кафедра общей физики; кафедра физики твердого тела)

Методами мёссбауэровской спектроскопии на ядрах <sup>57</sup>Fe изучено атомное распределение в сплавах системы  $\beta$ -Mn<sub>18</sub>Sn<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub> ( $x = 0 \div 2$ ). Подтверждено, что атомы железа предпочитают занимать кристаллографические позиции 8(c) структуры  $\beta$ -Mn. Обнаружено, что степень дальнего порядка в расположении атомов железа по отношению к позициям 8(c) в структуре  $\beta$ -Mn у неотожженных сплавов выше, чем у отожженных. Установлено, что наличие атомов олова в структуре  $\beta$ -Mn практически не влияет на степень дальнего порядка в расположении атомов железа.

### Введение

Изучение атомного упорядочения в сплавах является одной из актуальных проблем в физике твердого тела. Сплавы на основе  $\beta$ -марганца из-за особенностей его кристаллической структуры [1, 2] обнаруживают зависимость широкого спектра их физических характеристик от локального атомного распределения по позициям  $\beta$ -Mn. Как известно,  $\beta$ -модификация марганца имеет кубическую структуру (пространственная группа  $P4_13$ ) с 20 атомами в элементарной ячейке, распределенными по двум структурно неэквивалентным позициям: 8(c) и 12(d) [3]. При этом атомы марганца, заселяющие позиции 8(c), отличаются от атомов марганца в позициях 12(d) меньшим атомным радиусом и другой электронной конфигурацией [4]. Из-за сложности структуры  $\beta$ -Mn и благодаря интересным физическим свойствам сплавов на его основе возникает увлекательная задача исследования механизмов атомного упорядочения и установления взаимосвязи степени порядка со свойствами интерметаллических систем.

Порядок в расположении атомов в сплавах со структурой  $\beta$ -Mn изучался в работах [5–13]. В этих работах для исследования распределения примесных атомов олова и железа по позициям  $\beta$ -Mn применялись методы мёссбауэровской спектроскопии. Изменение концентрации примесей меняет параметры мёссбауэровских спектров сплавов — число и соотношение интенсивностей компонент, а также сверхтон-

кие параметры спектра. Было обнаружено, что атомы железа предпочитают один из двух типов структурно неэквивалентных позиций структуры  $\beta$ -Mn [5, 8–11, 13]. Однако авторы этих работ пришли к взаимно противоречивым выводам. Результат исследования атомного упорядочения методами мёссбауэровской спектроскопии в существенной мере зависит от интерпретации и идентификации мёссбауэровских спектров. В работе [14] с помощью современных методов обработки и анализа мёссбауэровских спектров и расчета тензора градиента электрического поля, учитывающего особенности кристаллической структуры, нам удалось провести однозначную идентификацию парциальных спектров ядер <sup>57</sup>Fe в сплавах системы Mn<sub>20-x</sub>Fe<sub>x</sub> и показать, что при замещении марганца железом атомы Fe предпочитают занимать позиции 8(c). Проведенный нами анализ параметров сверхтонких взаимодействий ядер <sup>119</sup>Sn и концентрационных зависимостей относительных интенсивностей парциальных спектров ядер <sup>57</sup>Fe в системе Mn<sub>19,3-x</sub>Sn<sub>0,7</sub>Fe<sub>x</sub> показал, что олово замещает марганец только в позициях 12(d). Наряду с таким избирательным замещением атомов Mn атомами Fe и Sn было обнаружено также увеличение коэффициента дальнего порядка в расположении атомов Fe и уменьшение степени дальнего порядка с ростом концентрации железа [14].

Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению атомного распределения в сплавах системы  $\beta$ -Mn-Fe-Sn с переменным содержанием железа и оло-

ва. В качестве исследуемой системы выбрана система  $Mn_{18}Sn_{2-x}Fe_x$ , в которой при неизменности числа атомов Mn происходит изменение концентрации олова и железа, при этом делается попытка выявить влияние на атомное распределение условий термообработки сплавов.

### Методика эксперимента

Слитки заданного состава сплавов системы  $Mn_{18}Sn_{2-x}Fe_x$  ( $x = 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75$  и  $2,0$ ) приготавливались из металлов чистотой 99,9%. Навески переплавлялись по три раза в индукционной печи в атмосфере спектрально чистого аргона методом плавки в холодном тигле [15]. Отклонение массы слитков от массы исходных навесок не превышало 0,1%. Часть слитков сплавов каждого состава (как и все слитки сплавов  $Mn_{20-x}Fe_x$  и  $Mn_{19,3-x}Sn_{0,7}Fe_x$ , исследованных в работах [14, 15]), подвергалась отжигу в кварцевых вакуумированных ампулах при  $900^\circ C$  в течение 72 ч с последующим закаливанием в воду.

Рентгеновским фазовым анализом была установлена однофазность всех отожженных и неотожженных образцов, а также определена их структура как изотипная  $\beta$ -модификации марганца. Рентгеновский дифракционный анализ не является эффективным методом для исследования сплавов марганца с железом, так как эти компоненты сплава имеют близкие атомные номера, а значит, и малое различие в рассеивающих атомных факторах. Поэтому мёссбауэровские исследования стали основным методом изучения атомного распределения в сплавах  $\beta$ - $Mn_{18}Sn_{2-x}Fe_x$ .

Методика мёссбауэровских исследований на ядрах  $^{57}Fe$  в сплавах системы  $\beta$ -Mn-Fe-Sn подробно описана в работе [14]. Обработка и анализ мёссбауэровских спектров проводились с помощью программного комплекса MSTools [16].

### Результаты и обсуждение

Все мёссбауэровские спектры ядер  $^{57}Fe$  исследованных сплавов системы  $\beta$ - $Mn_{18}Sn_{2-x}Fe_x$ , полученные при комнатной температуре, оказались парамагнитного типа (рис. 1). Спектр сплава  $Mn_{18}Fe_2$  хорошо описывается совокупностью двух квадрупольных дублетов и подобен спектрам, полученным в работе [14], где было показано, что наиболее интенсивный дублет соответствует атомам железа в позициях 8(c), а менее интенсивный — атомам Fe в позициях 12(d). Сплавы, содержащие олово (при  $x < 2$ ), имеют спектры со сходной сверхтонкой структурой, представляющей собой совокупность трех парциальных квадрупольных дублетов, относящихся к атомам железа, расположенным в позициях 8(c) с атомами Fe и Mn в ближайшем окружении, в позициях 8(c) с атомом олова в первой координационной сфере и в позициях 12(d). С увеличением концентрации олова соотношение интенсивностей парциальных спектров меняется (см. рис. 1). По результатам обработки и анализа спектров ядер  $^{57}Fe$  в сплавах системы  $Mn_{19,3-x}Sn_{0,7}Fe_x$ , которые будут опубликованы

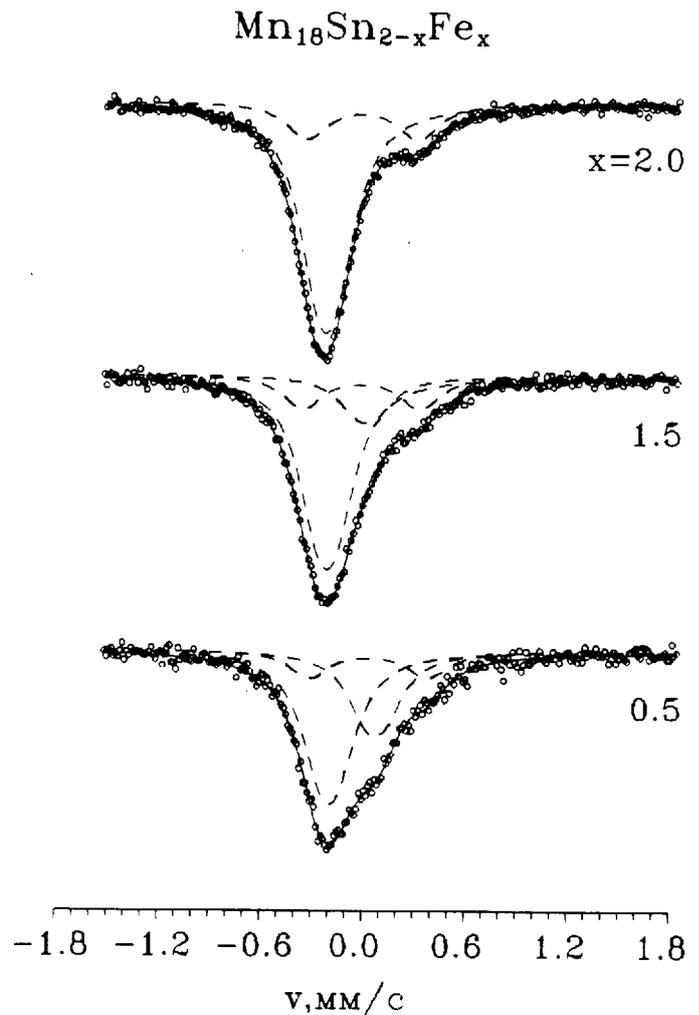


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры ядер  $^{57}Fe$  в отожженных сплавах системы  $Mn_{18}Sn_{2-x}Fe_x$  с  $x = 0,5; 1,5$  и  $2,0$

позднее, все спектры были расшифрованы с использованием модели трех квадрупольных дублетов с одинаковыми ширинами и соответствующим взаимным расположением компонент.

Хорошо известно, что относительные интенсивности парциальных спектров пропорциональны относительным заселенностям соответствующих позиций атомами Fe, благодаря чему возможно изучение распределения резонансных атомов Fe по позициям структуры  $\beta$ -Mn. На рис. 2 представлены относительные интенсивности  $I$  парциальных спектров ядер  $^{57}Fe$  для отожженных и неотожженных образцов исследованных сплавов. Несмотря на то, что кратность кристаллографических позиций 12(d) в структуре  $\beta$ -Mn составляет 80%, относительная интенсивность парциального спектра ядер  $^{57}Fe$ , соответствующего атомам Fe в этих позициях, не превышает 20% при всех концентрациях атомов Fe (см. рис. 2). Как видим, атомы железа в своем расположении явно предпочитают позиции 8(c). С увеличением концентрации железа относительная заселенность атомами Fe позиций 8(c) с атомами Fe и Mn в ближайшем окружении растет, позиций 8(c) с атомом Sn в первой координационной сфере — уменьшается, а позиций 12(d) —

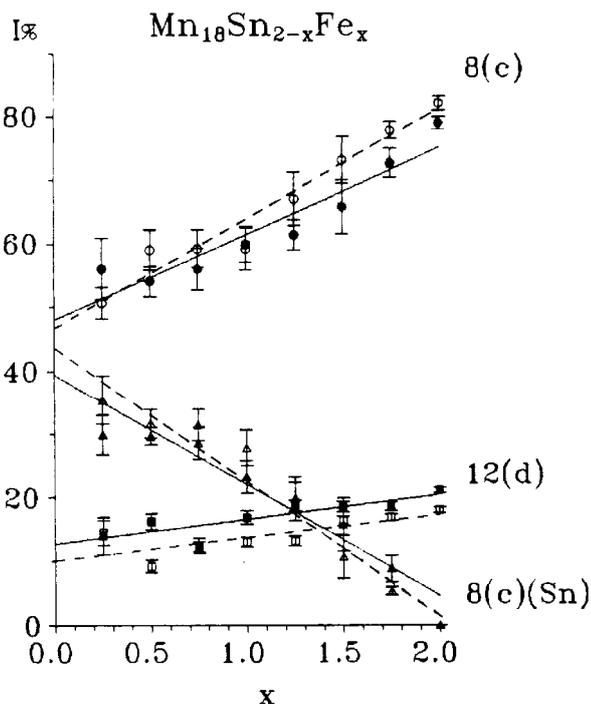


Рис. 2. Концентрационные зависимости относительных интенсивностей  $I$  отожженных (темные значки) и неотожженных (светлые) сплавов системы  $Mn_{18}Sn_{2-x}Fe_x$ .

слабо возрастает. Заметно, что предпочтение атомами железа позиций  $8(c)$  у отожженных образцов несколько меньше.

Упорядочение атомов по узлам кристаллической решетки описывается параметром дальнего порядка  $\xi$ , значения которого можно рассчитать по данным об относительных заселенностях позиций атомами Fe в предположении, что олово занимает только позиции  $12(d)$ . Для атома Fe в исследуемом твердом растворе замещения  $\beta-Mn_{18}Sn_{2-x}Fe_x$ , согласно [17], можно записать

$$\xi = \frac{p_{Fe}^{8(c)} - C_{Fe}}{1 - q^{8(c)}}$$

где  $p_{Fe}^{8(c)} = (I^{8(c)}/100)(x/8)$  — относительная концентрация атомов железа в позиции  $8(c)$ ,  $C_{Fe} = x/(18+x)$  — относительная концентрация атомов железа в сплаве по отношению к атомам переходного металла,  $q^{8(c)} = 8/(18+x)$  — относительная кратность позиции  $8(c)$  по отношению к позициям, доступным атомам переходного металла. Параметр дальнего порядка  $\xi$  при  $x \leq 2$  может принимать максимально возможное значение  $\xi_{max} = x/8$ , которое соответствует тому, что все атомы Fe занимают позиции  $8(c)$ .

Концентрационные зависимости максимально возможного ( $\xi_{max}$ ) и экспериментально определенного ( $\xi$ ) коэффициентов дальнего порядка для исследованных сплавов системы  $Mn_{18}Sn_{2-x}Fe_x$  представлены на рис. 3. Как и в случае систем  $Mn_{20-x}Fe_x$  [14] и  $Mn_{18}Sn_{2-x}Fe_x$ , параметр дальнего порядка  $\xi$  с ростом концентрации железа возрастает, причем как для отожженных, так и для неотожженных образцов. В то же

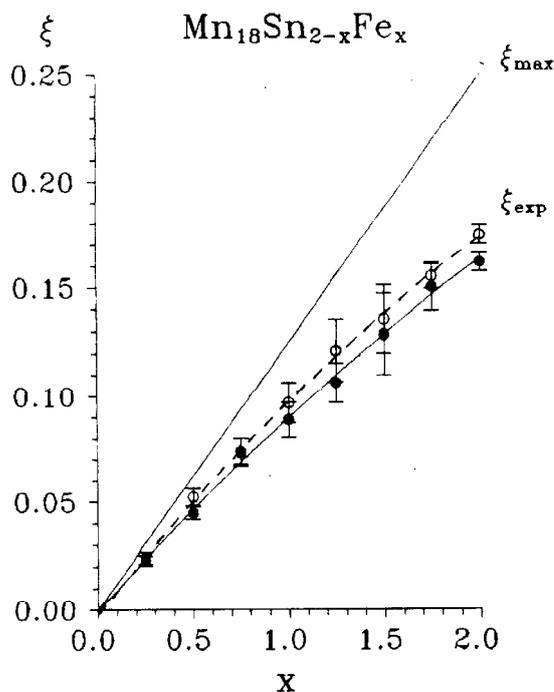


Рис. 3. Концентрационные зависимости максимально возможного  $\xi_{max}$  и экспериментально определенного  $\xi$  коэффициентов дальнего порядка для отожженных (темные кружки) и неотожженных (светлые кружки) сплавов системы  $Mn_{18}Sn_{2-x}Fe_x$ .

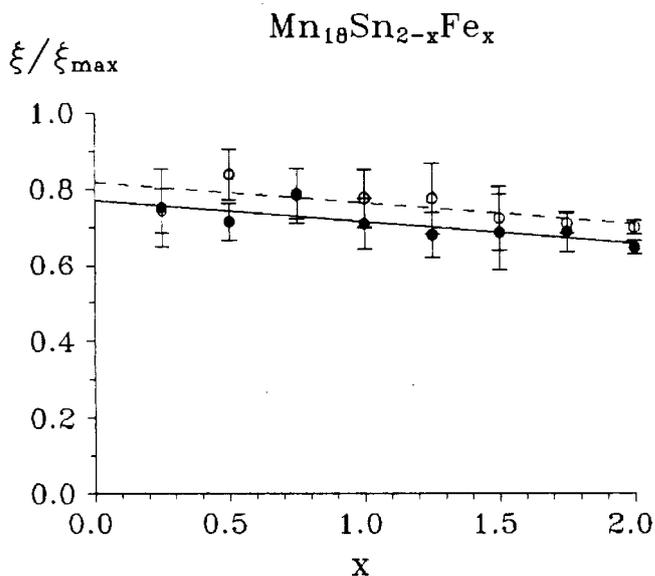


Рис. 4. Зависимость степени дальнего порядка  $\xi/\xi_{max}$  от концентрации атомов железа для отожженных (темные кружки и сплошные линии) и неотожженных (светлые кружки и штриховые линии) сплавов системы  $Mn_{18}Sn_{2-x}Fe_x$ .

время степень порядка — отношение экспериментально полученного  $\xi$  к максимально возможному значению  $\xi_{max}$  для данного сплава — падает.

На рис. 4 представлена зависимость степени дальнего порядка  $\xi/\xi_{max}$  от концентрации атомов железа для отожженных и неотожженных сплавов. Видно, что отжиг и закаливание понижают относительный порядок в сплавах системы  $\beta-Mn_{18}Sn_{2-x}Fe_x$ .

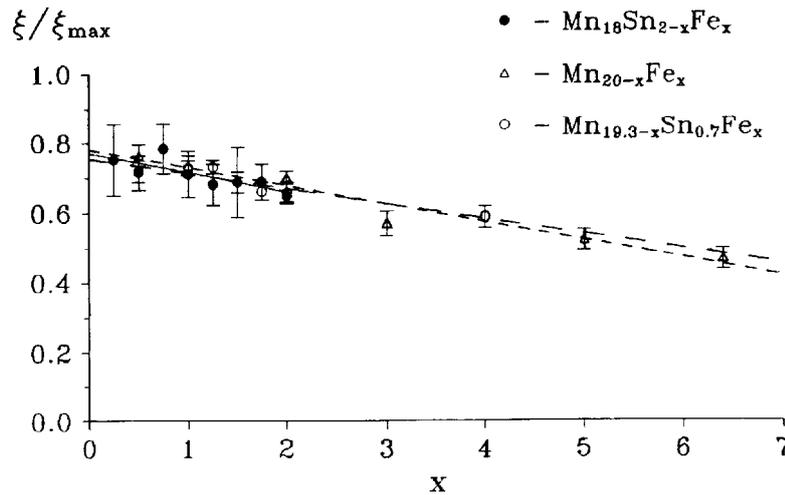


Рис. 5. Зависимость степени дальнего порядка  $\xi/\xi_{\max}$  от концентрации атомов железа для отожженных сплавов трех систем:  $\text{Mn}_{20-x}\text{Fe}_x$  [4],  $\text{Mn}_{19.3-x}\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_x$  [5] и  $\text{Mn}_{18}\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x$

(от  $0,82 \pm 0,2$  до  $0,77 \pm 0,2$  для  $x \rightarrow 0$ ) при неизменном характере зависимости от концентрации железа. По-видимому, в результате закалки от температуры  $900^\circ\text{C}$  фиксируется более хаотическое распределение атомов железа и марганца, чем при длительном остывании от температуры  $\sim 1200^\circ\text{C}$ .

Сравнивая концентрационные зависимости степени дальнего порядка сплавов систем  $\text{Mn}_{20-x}\text{Fe}_x$  [14],  $\text{Mn}_{19.3-x}\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_x$  и  $\text{Mn}_{18}\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x$  (рис. 5), можно заключить, что атомы Sn практически не влияют на упорядочение атомов железа в этих сплавах. Предпочтение атомами Fe позиций 8(c) можно объяснить только одним геометрическим фактором, не вовлекая в рассмотрение энергии парного атомного взаимодействия Fe-Fe, Fe-Mn, Fe-Sn и Mn-Sn. Действительно, радиус атома железа меньше радиуса атома марганца (на  $\sim 0,04 \text{ \AA}$ ), а средний радиус первой координационной сферы для атомов переходного металла в позициях 12(d) больше соответствующего радиуса для позиций 8(c) (на  $\sim 0,17 \text{ \AA}$  с учетом всех 14 атомов первой координационной сферы и на  $\sim 0,07 \text{ \AA}$  с учетом лишь 12 самых близких атомов).

#### Литература

1. Салли А. Марганец. М., 1959.
2. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М., 1977. Ч. 2.
3. Крипьякевич П.И. // Кристаллография. 1960. 5, №2. С. 273.
4. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М., 1988.
5. Kimball C.W., Tison J.K., Nevitt M.V. // J. Appl. Phys. 1967. 38, No. 3. P. 1153.
6. Kimball C.W., Sill L.R. // Phys. Rev. 1970. B1, No. 10. P. 3953.
7. Dunlop J.B., Williams J.M., Crangle J. // Physica. 1977. 86-88B. P. 269.
8. Nishihara Y., Ogawa S., Waki S. // J. Phys. Soc. Japan. 1977. 42, No. 3. P. 845.
9. Илюшин А.С., Корчажкин В.В. // ФММ. 1980. 49, № 6. С. 1323.
10. Илюшин А.С., Никанорова И.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1982. № 5. С. 27 (Moscow University Phys. Bull. 1982. No. 5. P. 29).
11. Илюшин А.С., Никанорова И.А., Русаков В.С. и др. // Там же. 1993. № 3. С. 52 (Ibid. 1993. No. 3. P. 47).
12. Nakai Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1994. 63, No. 2. P. 775.
13. Виноградова А.С., Засимов В.С., Илюшин А.С. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1996. № 2. С. 66 (Moscow University Phys. Bull. 1996. No. 2. P. 53).
14. Виноградова А.С., Илюшин А.С., Никанорова И.А., Русаков В.С. // ФТТ. 1997. 39, № 8. С. 1437.
15. Hukin D. // Брит. патент № 1269762. 1972.
16. Rusakov V.S., Chistyakova N.I. // Lat. Amer. Conf. on Applications of the Mössbauer Effect (LACAME'92). Buenos Aires, Argentina, 1992. № 7-3.
17. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М., 1958.

Поступила в редакцию  
27.10.97