УДК 546.3:539.126

МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЕРХТОНКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЯДЕР 57 Fe и 119 Sn В СИСТЕМЕ β -Mn ${}_{18}$ Sn ${}_{2-x}$ Fe ${}_x$

В. С. Русаков, А. С. Илюшин, А. С. Виноградова, И. А. Никанорова, В. М. Черепанов*)

(кафедра общей физики; кафедра физики твердого тела)

Методами мёсбауэровской спектроскопии на ядрах ⁵⁷ Fe и ¹¹⁹ Sn исследованы сплавы $Mn_{18} Sn_{2-x} Fe_x$ ($x = 0,0 \div 2,0$) со структурой β -Mn. Проведен анализ зависимости параметров сверхтонких взаимодействий ядер ⁵⁷ Fe и ¹¹⁹ Sn в различных неэквивалентных позициях структуры от радиуса первой координационной сферы. Рассмотрены механизмы формирования сверхтонких электрических взаимодействий ядер ⁵⁷ Fe и ¹¹⁹ Sn. Показано, что электронная структура в сплавах системы β -Mn–Sn–Fe имеет в существенной мере ковалентный характер.

Введение

В настоящее время можно считать установленным, что при введении малого количества немагнитной примеси в парамагнитную матрицу β -Мn при низких температурах возникает магнитоупорядоченное состояние типа спинового стекла [1–3]. Однако механизмы магнитного упорядочения β -марганца и его сплавов по-прежнему остаются невыясненными. Существенную роль в изучении этих механизмов может сыграть информация об атомном распределении и локальной электронной структуре сплава.

В случае твердых растворов замещения, в которых в качестве компонентов выступают атомы железа и олова, одним из эффективных методов исследования является мёссбауэровская спектроскопия. С помощью методов мёссбауэровской спектроскопии сплавы системы *β*-Mn-Sn-Fe изучались неоднократно (см., напр., [1-11]). Сравнительно недавно удалось достоверно определить локальное распределение атомов Fe и Sn в этих сплавах и идентифицировать парциальные мёссбауэровские спектры, отнеся их к различным неэквивалентным позициям структуры [3, 9–11]. Удалось также показать, что локальное распределение атомов влияет на электронную структуру и магнитное состояние сплавов [3]. В то же время данные по сверхтонким взаимодействиям ядер 57 Fe u 119 Sn, которые, собственно, и несут в себе информацию о локальной электронной структуре, обсуждались мало и практически не анализировались.

В данной работе с помощью методов мёссбауэровской спектроскопии исследовались сверхтонкие взаимодействия ядер ⁵⁷ Fe и ¹¹⁹ Sn в сплавах системы β -Mn₁₈Sn_{2-x}Fe_x.

Результаты и их обсуждение

Образцы сплавов $Mn_{18} Sn_{2-x} Fe_x$ заданного состава (x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75 и 2,00) приготовлялись по методике, подробно описанной в работах [9–11]. В этих же работах изложены используемые нами методы рентгеновского дифракционного анализа и мёссбауэровской спектроскопии.

Рентгеновский фазовый анализ показал, что все сплавы однофазны и обладают структурой, изотипной β -модификации марганца. При замещении атомов Sn на атомы Fe параметр элементарной ячейки практически линейно уменьшался, и при полном замещении его изменение составило приблизительно 3%. Это позволяло рассчитывать, что в отличие от ранее исследованных нами систем, в которых атомы Fe замещали атомы другого переходного металла Mn [9, 11], мы обнаружим более выраженную концентрационную зависимость сверхтонких параметров спектра — сдвига δ и квадрупольного смещения ε .

Снятые при комнатной температуре мёссбауэровские спектры ядер ⁵⁷ Fe для всех сплавов исследованной системы оказались парамагнитного типа, состоящими в общем случае из трех квадрупольных дублетов (рис. 1). Как показано нами в работе [11] на образцах сплавов системы $Mn_{19,3-x}Sn_{0,7}Fe_x$, наблюдаемые парциальные спектры относятся к атомам железа, расположенным в позициях 8(c) с атомами Fe и Mn в ближайшем окружении, в позициях 8(c) с одним атомом олова в первой координационной сфере и в позициях 12(d). При этом дублет с наибольшим квадрупольным смещением ε относится к позициям 12(d), а дублет с наименьшим сдвигом δ линии — к позициям 8(c) (см. рис. 1).

В табл. 1 представлены результаты расшифровки мёссбауэровских спектров ядер ⁵⁷ Fe в системе $Mn_{18}Sn_{2-x}Fe_x$ — сдвиги δ и квадрупольные смещения ε компонент парциальных спектров, соответствующих атомам железа в позициях 8(c), 8(c)(Sn)и 12(d). Отметим несколько фактов, требующих обсуждения.

Сдвиг мёссбауэровской линии δ : для позиций 12(*d*) сдвиг δ на 0,20–0,23 мм/с больше сдвига для позиций 8(*c*) в окружении атомов только переходного металла; появление в ближайшем окружении атома Fe, находящегося в позиции 8(*c*), атома Sn вместо атома переходного металла увеличивает сдвиг δ на 0,24–0,28 мм/с; при замещении атомов олова на

^{*)} Российский научный центр «Курчатовский институт»



Рис. 1. Мёссбауэровские спектры ядер 57 Fe и 119 Sn в сплаве β -Mn ${}_{18}$ SnFe

атомы железа сдвиги всех парциальных спектров уменьшаются.

Квадрупольное смещение ε компонент спектра: величина квадрупольного смещения ε для позиций 12(d) приблизительно в 6 раз больше величины квадрупольного смещения для позиций 8(c); появление в ближайшем окружении атома Fe, находящегося в позиции 8(c), атома Sn вместо атома переходного металла практически не меняет величину квадрупольного смещения; при замещении атомов олова на атомы железа величина квадрупольного смещения для позиций 12(d) уменьшается.

Мёссбауэровские спектры ядер ¹¹⁹ Sn всех исследованных сплавов представляли собой, как и для сплавов системы $Mn_{19,3-x}Sn_{0,7}Fe_x$ [11], несколько асимметричный квадрупольный дублет (см. рис. 1). Видимая асимметрия мёссбауэровского квадрупольного дублета была тщательно исследована нами в работе [11], где было показано, что причиной асимметрии является эффект Гольданского–Карягина, обусловленный анизотропией динамических свойств ядер ¹¹⁹ Sn в позициях 12(*d*) структуры β -Mn.

Таблица 1 Параметры сверхтонкого взаимодействия ядер ⁵⁷ Fe в позициях 8(c), 8(c)(Sn) и 12(d) в системе Mn₁₈ Sn_{2-æ}Fe_æ

	1	5 20 20 20 20	58 83 8		R.9-103	18.2
x	8(c)		8(c)(Sn)		12(d)	
	δ, мм/с	ε , MM/C	δ, мм/с	<i>є</i> , мм/с	δ , мм/с	<i>є</i> , мм/с
0,00	_					
0,25	-0,174(6)	0,053(0)	0,113(13)	0,053(0)	0,043(28)	0,382(27)
0,50	-0,193(4)	0,053(0)	0,075(6)	0,053(0)	0,035(14)	0,348(14)
0,75	-0,207(6)	0,050(6)	0,050(14)	0,070(8)	0,001(11)	0,374(12)
1,00	-0,196(7)	0,065(5)	0,078(17)	0,059(14)	0,022(10)	0,370(11)
1,25	-0,202(6)	0,059(6)	0,065(17)	0,053(18)	0,026(10)	0,355(12)
1,50	-0,213(10)	0,055(7)	0,016(40)	0,053(30)	-0,014(7)	0,344(8)
1,75	-0,213(5)	0,057(3)	0,038(36)	0,058(28)	-0,015(6)	0,340(7)
2,00	-0,221(1)	0,053(2)		_	-0,017(5)	0,325(5)

Таблица 2 Параметры сверхтонкого взаимодействия ядер ¹¹⁹Sn в позиции 12(*d*) в системе Mn₁₈Sn_{2-∞}Fe_∞

x	δ, мм/с	ε, мм/с
0,00	1,615(1)	0,394(1)
0,25	1,614(1)	0,398(1)
0,50	1,613(1)	0,404(1)
0,75	1,614(2)	0,408(1)
1,00	1,612(2)	0,413(1)
1,25	1,611(2)	0,422(1)
1,50	1,614(2)	0,423(1)
1,75	1,608(3)	0,429(2)
2,00		

Результаты расшифровки мёссбауэровских спектров ядер ¹¹⁹ Sn в сплавах системы $Mn_{18}Sn_{2-x}Fe_x$ — сдвиги δ и квадрупольные смещения ε компонент спектров, соответствующих атомам олова в позициях 12(d), — представлены в табл. 2. Заметим, что при полном замещении атомов олова на атомы железа наблюдается заметное возрастание величины квадрупольного смещения ε на $\sim 0,041$ мм/с и некоторое уменьшение сдвига δ (на $\sim 0,005$ мм/с).

Если предположить, что внутренние параметры структуры исследованных сплавов такие же, как и у чистого β -Mn [12], то, зная параметр элементарной ячейки, для каждой из кристаллографически неэквивалентных позиций, 8(c) и 12(d), можно рассчитать среднее расстояние до ближайшей координационной сферы $\overline{r}_{8(c)}$ и $\overline{r}_{12(d)}$. На рис. 2–4 представлены зависимости параметров сверхтонких взаимодействий ядер ⁵⁷ Fe и ¹¹⁹ Sn от среднего расстояния до ближайшей координационной сферы.

Как видно из рис. 2 и 3, сдвиг δ и квадрупольное смещение ε для каждого из парциальных спектров



Рис. 2. Зависимости сдвигов линий δ трех парциальных спектров ядер ⁵⁷ Fe от среднего радиуса 1-й координационной сферы



Рис. 3. Зависимости квадрупольных смещений ε компонент парциальных спектров ядер ⁵⁷ Fe от среднего радиуса 1-й координационной сферы

ядер ⁵⁷ Fe монотонно изменяются с увеличением радиуса первой координационной сферы. Сдвиги растут с увеличением среднего расстояния до ближайших атомов переходного металла при полном замещении атомов Fe на атомы Sn на $\Delta \delta \cong 0.04$ мм/с для позиций 8(c) и на $\Delta \delta \cong 0.06$ мм/с для позиций 12(d). Если предположить, что такое изменение сдвигов связано с перераспределением 3d- и 4s-электронов в полосе проводимости при электронейтральности атома железа в целом ($\Delta n_{3d} + \Delta n_{4s} \cong 0$) [13], то в рамках таких представлений изменение эффективного числа *d*-электронов на атоме Fe можно оценить, воспользовавшись данными работы [14]. При изменении состава от x = 0,0 до x = 2,0 это изменение составит $\Delta n_{3d} \cong 0,015$ для позиций 8(c) и $\Delta n_{3d} \cong 0,021$ для позиций 12(d). Более крутая зависимость сдвига линии δ от среднего радиуса первой координационной сферы в случае позиций 8(c)(Sn) $(\Delta \delta \cong 0.08 \text{ мм/с})$ связана, по-видимому, с дополнительным увеличением эффективного числа 3d-электронов за счет переноса электронов с орбиталей атома Sn в процессе замещения в сплавах системы атомов железа на атомы олова.

Разность в значениях сдвигов мёссбауэровских линий для атомов железа в позициях 8(c) и 12(d) (0,20–0,23 мм/с), как это видно на рис. 2, нельзя объ-

яснить только лишь различием в значениях средних радиусов первых координационных сфер. По-видимому, в данном случае существенную роль играет различный характер ближайшего окружения — разная точечная симметрия (для позиций 8(с) существует ось симметрии третьего порядка, а для позиций 12(d) — ось второго порядка), разное координационное число (для позиций 8(c) — 12, а для позиций 12(d) — 14) и разное число ближайших соседей из различных кристаллографически неэквивалентных позиций [15]. Смена характера ближайшего окружения, состоящего из атомов переходных металлов (Mn и Fe), так же как и изменение среднего радиуса первой координационной сферы, приводит к перераспределению электронов вблизи атома Fe по 3*d*-и 4*s*-орбиталям.

Замещение атома переходного металла на атом олова в ближайшем окружении атома Fe, находящегося в позиции 8(c), приводит к увеличению сдвига мёссбауэровской линии (позиция 8(c)(Sn) в табл. 1 и на рис. 2). В соответствии с установленным ранее в работе [11] ковалентным характером связи Sn(12(d))–Fe(8(c)) это, по-видимому, обусловлено переносом части электронов с орбиталей атома олова на 3d-орбитали шести атомов железа, находящихся в позициях 8(c), из ближайшего окружения атома Sn.

Известно (см., напр., [16]), что в металлах и интерметаллидах градиент электрического поля в области расположения ядер ⁵⁷ Fe создается в основном положительными зарядами, локализованными в узлах решетки, и электронами проводимости, в общем случае анизотропно распределенными в пространстве. Для соединения *β*-Мп, учитывая малость анизотропии сдвига Найта [17], можно считать, что вклад от локализованных зарядов решетки будет определяющим. В работе [9] мы провели расчет градиентов электрического поля в области расположения ядер ⁵⁷ Fe и сделали оценку значений квадрупольных смещений ε как для позиций 8(c), так и для позиций 12(d). Расчеты показали, что существенные различия в величинах квадрупольных смещений для этих позиций определяются в первую очередь топологией позиций. Что касается некоторого несовпадения расчетных значений квадрупольных смещений с экспериментальными данными, то оно объясняется приближением, которое не учитывает ковалентно-металлическую электронную структуру сплавов.

Только ковалентным характером связей атомов железа в позициях 12(d) с его окружением можно объяснить наблюдаемое изменение величины квадрупольного смещения ε при увеличении среднего расстояния $\overline{r}_{12(d)}$. Действительно, вклад от зарядов, локализованных в узлах решетки, с увеличением расстояний до соседних атомов должен уменышаться, однако мы наблюдаем возрастание величины квадрупольного смещения (см. рис. 3). Ковалентные связи атомов железа в позициях 12(d) образуются в основном с атомами переходного металла (Fe и Mn), поскольку, как показано в работе [9], ковалентные связи Sn(12(d))-Fe(12(d)) ослаблены.



Рис. 4. Зависимости сдвига мёссбауэровской линии δ и квадрупольного смещения ε компонент спектра ядер ¹¹⁹ Sn от среднего радиуса 1-й координационной сферы

Несколько неожиданным является то, что квадрупольные смещения ε дублетов, относящихся к атомам Fe в позициях 8(c) и 8(c)(Sn), практически совпадают между собой. Это означает, что, во-первых, атомы Sn, Mn и Fe имеют близкие по величине значения эффективных зарядов ионных остовов и, во-вторых, атом олова не вносит заметных искажений в симметрию расположения зарядов, окружающих атом железа в позиции 8(c), несмотря на сильную ковалентную связь Sn(12(d))–Fe(8(c)).

В работе [11] в результате анализа асимметрии квадрупольного дублета нами было показано, что градиент электрического поля в области расположения ядер ¹¹⁹Sn положителен, в то время как рассчитанный вклад от зарядов, локализованных в узлах решетки, оказался отрицательным и по величине меньше наблюдаемого в несколько раз. Таким образом, основным, преобладающим вкладом в градиент электрического поля на ядрах ¹¹⁹Sn, расположенных в позициях 12(d) структуры β -Мп, оказывается вклад от собственной электронной оболочки атома Sn. Существенное изменение квадрупольного смещения є при изменении среднего расстояния до ближайших соседей (см. рис. 4) показывает, что этот вклад обусловлен в первую очередь электронами *p*-орбиталей, участвующих в ковалентных связях с окружающими атомами переходного металла, находящимися в позициях 8(с).

Незначительное ($\sim 0,005$ мм/с) увеличение сдвига мёссбауэровской линии (см. рис. 4) связано с увеличением зарядовой плотности в области расположения ядра [18]. Если воспользоваться предложенным в [14] калибровочным уравнением, связывающим сдвиг δ с количеством валентных 5s- и 5p-электронов, то можно с точностью до $\sim 10\%$ оценить изменение Δn_{5s} эффективного числа 5s-электронов при полном замещении атомов олова на атомы железа. Эта величина оказалась равной $\Delta n_{5s} \cong 0,002$.

В результате проведенных мёссбауэровских исследований на ядрах ⁵⁷ Fe и ¹¹⁹ Sn можно прийти к основному выводу: электронная структура в сплавах системы β -Mn–Sn–Fe имеет в существенной мере ковалентный характер.

Литература

- 1. Nakai Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1994. 63. P. 775.
- 2. Nakai Y. // Ibid. 1996. 65. P. 1787.
- 3. Андрианов А.В., Васильев А.Н., Виноградова А.С. и др. // ФММ. 1998. 85, № 2. С. 70.
- 4. Kimball C.W., Sill L.R. // Phys. Rev. 1970. B1, No. 10. P. 3953.
- Dunlop J.B., Williams J.M., Crangle J. // Physica B. 1977. 86-88. P. 269.
- Nishihara Y., Ogawa S., Waki S. // J. Phys. Soc. Japan. 1977.
 42, No. 3. P. 845.
- 7. Илюшин А.С., Кацнельсон А.А., Никанорова И.А. // Изв. вузов, Физика. 1981. **3**. С. 86.
- Илюшин А.С., Никанорова И.А., Русаков В.С. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1993. № 3. С. 52 (Moscow University Phys. Bull. 1993. No. 3. P. 47).
- 9. Виноградова А.С., Илюшин А.С., Никанорова И.А., Русаков В.С. // ФТТ. 1997. **39**, № 8. С. 1437.
- Русаков В.С., Илюшин А.С., Виноградова А.С., Никанорова И.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1998. № 5. С. 57 (Moscow University Phys. Bull. 1998. No. 5).
- 11. Русаков В.С., Илюшин А.С., Виноградова А.С. и др. // Всерос. конф. «Применение ядерно-физических методов в магнетизме и материаловедении». Ижевск, 1998. С. 32.
- Shoemaker C.B., Shoemaker D.P., Hopkins T.E., Yindepit S. // Acta Crystallogr. 1978. B34. P. 3573.
- Cranshow T.E. // Advances in Mössbauer Spectroscopy / Ed. B.V. Thosar, P.K. Iyengar. Amsterdam; Oxford; New York, 1983. P. 217.
- 14. *Баюков О.А., Савицкий А.Ф.* Препринт Ин-та физики им. Л. В. Киренского. № 568Ф. Красноярск, 1989.
- 15. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М., 1988.
- 16. Чекин В.В. Мёссбауэровская спектроскопия сплавов железа, золота и олова. М., 1981.
- 17. Drain L.E. // Proc. Phys. Soc. 1966. 88. P. 111.
- Mössbauer Spectroscopy / Ed. D.P.E. Dickson, F.J. Berry. Cambridge University Press, 1986.

Поступила в редакцию 13.03.98