

МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЕРХТОНКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЯДЕР ^{57}Fe И ^{119}Sn В СИСТЕМЕ $\beta\text{-Mn}_{18}\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x$

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

(кафедра общей физики; кафедра физики твердого тела)

Методами мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn исследованы сплавы $\text{Mn}_{18}\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0,0 \div 2,0$) со структурой $\beta\text{-Mn}$. 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 $\beta\text{-Mn-Sn-Fe}$ имеет в существенной мере ковалентный характер.

Введение

В настоящее время можно считать установленным, что при введении малого количества немагнитной примеси в парамагнитную матрицу $\beta\text{-Mn}$ при низких температурах возникает магнитоупорядоченное состояние типа спинового стекла [1–3]. Однако механизмы магнитного упорядочения $\beta\text{-марганца}$ 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 $\beta\text{-Mn-Sn-Fe}$ 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, отнести 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 и ^{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 $\beta\text{-Mn}_{18}\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x$.

Результаты и их обсуждение

Образцы сплавов $\text{Mn}_{18}\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x$ заданного состава ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75$ и $2,00$) готовились 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 $\beta\text{-модификации}$ 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 $\text{Mn}_{19,3-x}\text{Sn}_{0,7}\text{Fe}_x$, 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 $\text{Mn}_{18}\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x$ — 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».

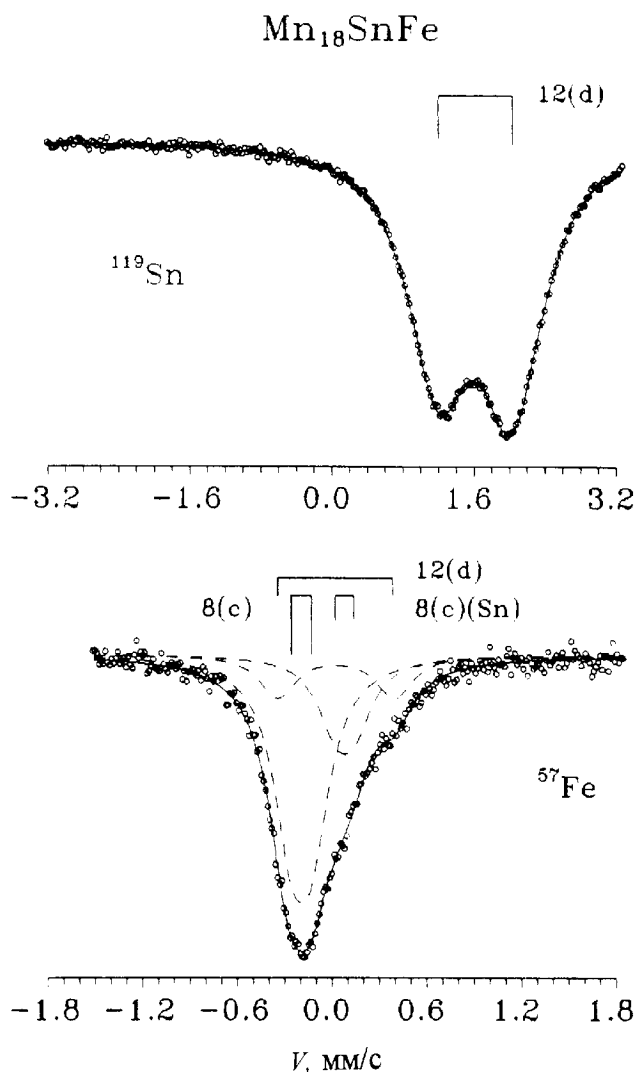


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe и ^{119}Sn в сплаве $\beta\text{-Mn}_{18}\text{SnFe}$

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 $\text{Mn}_{19,3-x}\text{Sn}_{0,7}\text{Fe}_x$ [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 $\beta\text{-Mn}$.

Таблица 1
Параметры сверхтонкого взаимодействия ядер ^{57}Fe в позициях 8(c), 8(c)(Sn) и 12(d) в системе $\text{Mn}_{18}\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x$

x	8(c)		8(c)(Sn)		12(d)	
	δ , мм/с	ϵ , мм/с	δ , мм/с	ϵ , мм/с	δ , мм/с	ϵ , 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 ^{119}Sn в позиции 12(d) в системе $\text{Mn}_{18}\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x$

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 $\text{Mn}_{18}\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x$ — 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 $\beta\text{-Mn}$ [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 $\bar{r}_{8(c)}$ и $\bar{r}_{12(d)}$. 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

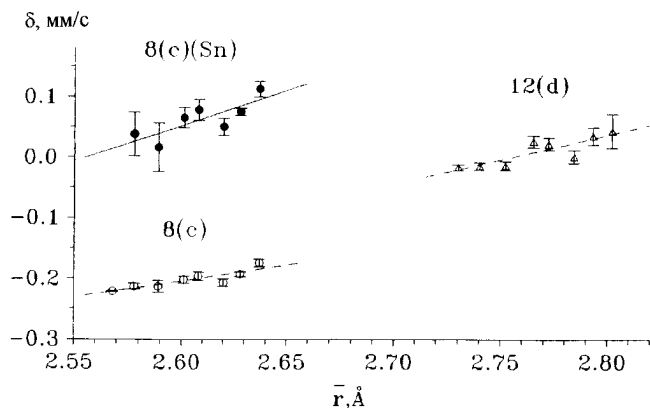


Рис. 2. Зависимости сдвигов линий δ трех парциальных спектров ядер ^{57}Fe от среднего радиуса 1-й координационной сферы

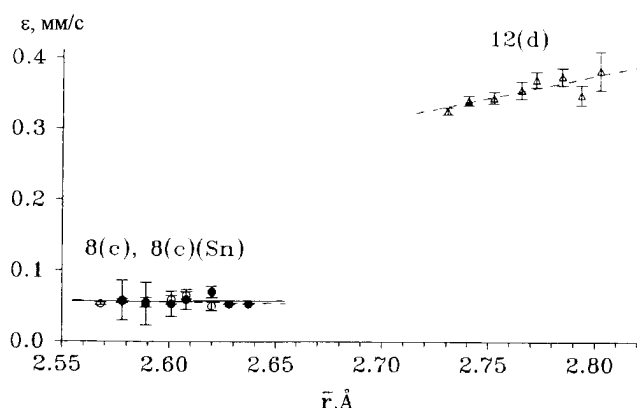


Рис. 3. Зависимости квадрупольных смещений ϵ компонент парциальных спектров ядер ^{57}Fe от среднего радиуса 1-й координационной сферы

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) ($\Delta\delta \cong 0,08$ 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(c) 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 3d- и 4s-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 $\beta\text{-Mn}$, 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 $\bar{r}_{12(d)}$. Действительно, вклад от зарядов, локализованных в узлах решетки, с увеличением расстояний до соседних атомов должен уменьшаться, 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.

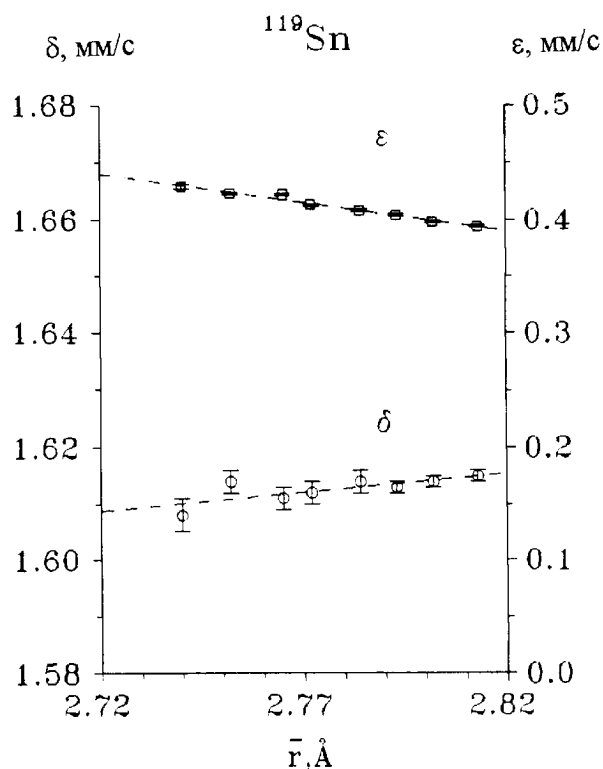


Рис. 4. Зависимости сдвига мёссбауэровской линии δ и квадрупольного смещения ϵ компонент спектра ядер ^{119}Sn от среднего радиуса 1-й координационной сферы

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 ^{119}Sn 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 ^{119}Sn , расположенных в позициях 12(d) структуры β -Mn, оказывается вклад от собственной электронной оболочки атома Sn. Существенное изменение квадрупольного смещения ϵ 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(c).

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.
5. Dunlop J.B., Williams J.M., Crangle J. // Physica B. 1977. **86–88**. P. 269.
6. 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.
8. 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.
10. 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.
12. Shoemaker C.B., Shoemaker D.P., Hopkins T.E., Yindepit S. // Acta Crystallogr. 1978. **B34**. P. 3573.
13. Cranshaw T.E. // Advances in Mössbauer Spectroscopy / Ed. V.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.
18. Mössbauer Spectroscopy / Ed. D.P.E. Dickson, F.J. Berry. Cambridge University Press, 1986.

Поступила в редакцию
13.03.98