

## ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ ВО ВРЕМЕННЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРАХ $ZnS - {}^{57}Co$

Р.Кох, Э.Реало

Зависящий от времени сдвиг линии и другие отклонения от теоретических спектров временной фильтрации, обнаруженные во временных дифференциальных мессбауэровских спектрах, свидетельствуют о процессах релаксации со временем жизни около 40 нсек на ионах  ${}^{57}Fe^{2+}$  после ядерного распада  ${}^{57}Co$  в монокристалле  $ZnS$ .

Временная дифференциальная мессбауэровская спектроскопия позволяет исследовать различные постэффекты электронного захвата  ${}^{57}Co$  на дочерних атомах железа в твердых матрицах. Релаксация локальных колебательных и электронных возбуждений и др. процессы, времена релаксации  $\tau_r$  которых сравнимы со временем жизни мессбауэровского уровня 14,4 кэВ ( $\tau = 140$  нсек), проявляются во временных дифференциальных мессбауэровских спектрах (ВДМС) в виде модификаций картины так называемой временной фильтрации. Изучением ВДМС найдены временные зависимости фактора Дебая – Валлера в  ${}^{57}CoSO_4 \cdot 7H_2O$  с  $\tau_r = 36$  нсек [1, 2], быстрый интрамолекулярный перенос заряда ( $\tau_r = 10 - 20$  нсек) [3] и релаксация неоднородности локального окружения с  $\tau_r = 30$  нсек [4] в  ${}^{57}Co_3[Fe(CN)_6]_2$  и релаксация спиновых состояний с  $\tau_r$  в интервале 20 – 400 нсек в [ ${}^{57}Co(phen)_3$ ]( $ClO_4$ ) $_2 \cdot 2H_2O$  [5].

Нами обнаружены временные зависимости сдвига (положения) линии и фактора Дебая – Валлера в ВДМС примеси  ${}^{57}Fe^{2+}$  в монокристаллах  $ZnS$  при 295 К<sup>1)</sup>.

Источник  $ZnS - {}^{57}Co$  (~6 мккюри) был приготовлен выпариванием в вакууме нанесенного на поверхность монокристалла  $ZnS$  раствора  ${}^{57}CoCl_2$  в  $HCl$  с последующей прокалкой при 900 °С в течение 24 часов в запаянной эвакуированной кварцевой ампуле. Использовался обогащенный по  ${}^{57}Fe$  поглотитель  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  толщиной  $\beta = 8 \pm 0,5$  при 295 К.

Мессбауэровский спектрометр с системой задержанных совпадений обеспечивал одновременную регистрацию 4 ВДМС на различных заданных временных интервалах с шириной 12 – 14 нсек после образования уровня 14,4 кэВ, т.е. после регистрации  $\gamma$ -кванта 122 кэВ. Время разрешения системы задержанных совпадений было 5,6 нсек. Все ВДМС в пределах 0 – 500 нсек измерялись при  $295 \pm 2$  К. Для сравнения и контроля аппаратуры снимались также ВДМС для однолинейчатого источника  ${}^{57}Co$  в металлическом палладии.

1) Особенности обычных мессбауэровских спектров  $ZnS - {}^{57}Co$  при температурах около 0 К, которые объясняются Имбертом и др. [6] как проявление термически неравновесных заселений уровней  $Fe^{2+}$ , при высоких температурах не наблюдаются.

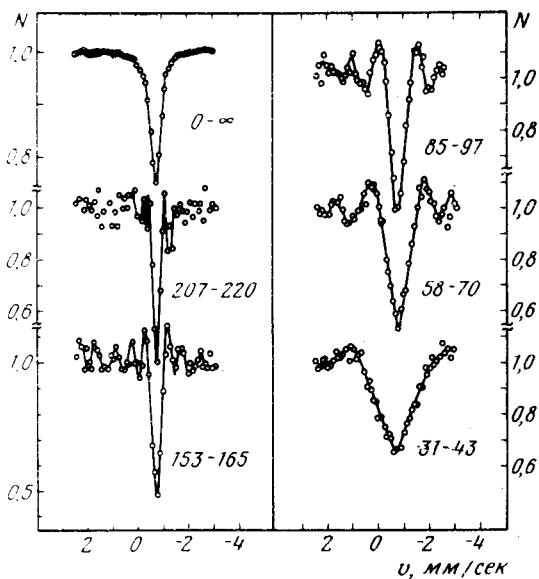


Рис. 1. Обычный мессбауэровский спектр ( $0 - \infty$  и ВДМС источника  $ZnS - ^{57}Co$  для различных интервалов задержки (в наносекундах) при 295K

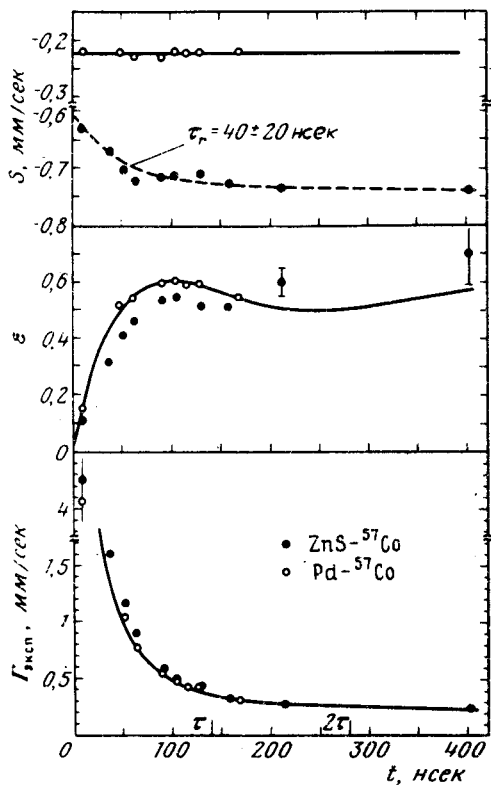


Рис. 2. Зависимость параметров центральной линии ВДМС  $ZnS - ^{57}Co$  и  $Pd - ^{57}Co$  от средней времени задержки  $t$ . Сплошные линии — зависимости  $S(t)$ ,  $\epsilon(t)$  и  $\Gamma(t)$ , рассчитанные по [7]

На рис. 1 представлены обычные (интегральный во времени) спектр и 5 ВДМС монокристалла  $ZnS - ^{57}Co$  при 295 K для различных временных интервалов. Обычный спектр представляет собой одиночную линию поглощения с изомерным сдвигом  $S = 0,73 \pm 0,03$  мм/сек и шириной  $\Gamma_{\text{эксп}} = 0,43 \pm 0,03$  мм/сек, соответствующую по параметрам ионам  $^{57}Fe^{2+}$  примеси

в катионных узлах матрицы. Особенности временной фильтрации (изменение ширины линии от задержки и осцилляции на "крыльях" линии) отчетливо выражены во всех ВДМС, причем для  $ZnS - {}^{57}Co$  наблюдается заметная асимметрия осцилляции.

Зависящие от времени параметры центральной линии (ширина  $\Gamma_{\text{эксп}}$ , величина эффекта  $\epsilon$  и сдвиг линии  $S$  в зависимости от средней времени задержки  $t$ ) определенные из экспериментальных ВДМС (рис. 2), сравнивались с соответствующими величинами теоретических спектров, вычисленных на ЭВМ по модели временной фильтрации одиночной линии Хамермеша и Харриса [7]. Их выражения интегрировались по заданному временному интервалу шириной 14 нсек для поглотителя  $\beta = 8$ . Вычисленные зависимости  $\epsilon(t)$  и  $\Gamma(t)$  показаны на рис. 2 сплошными линиями.

Хорошее совпадение вычисленных и экспериментальных ВДМС найдено для источника  ${}^{57}Co$  в Pd, в соответствии с тем обстоятельством, что в металлических матрицах постэффекты затухают за время  $\tau_r < 10^{-11}$  сек и зависящие от времени изменения в их ВДМС обусловлены лишь эффектами временной фильтрации.

Для ВДМС кристалла  $ZnS - {}^{57}Co$  наблюдаются систематические отклонения от теоретической модели:

1) зависящий от времени сдвиг положения линии (центра тяжести центральной линии)  $S(t)$ . Сдвиг уменьшается при  $T \rightarrow 0$  по эмпирической зависимости

$$S(t) = [-0,74 + 0,14 \exp(-t/\tau_r)] \text{ мм/сек},$$

где  $t$  в нсек и  $\tau_r = 40 \pm 20$  нсек;

2) величина эффекта  $\epsilon(t)$  меньше для времен задержки  $0 - 1,2\tau$  и около 20% выше для  $1,5\tau - 3\tau$ ;

3) уширение линии выше теоретической ширины для задержек от 0 до  $\tau$ .

Такие особенности свидетельствуют о том, что на временную фильтрацию накладывается процесс релаксации на ионах  ${}^{57}Fe^{2+}$  со временем жизни  $\tau_r = 40 \pm 20$  нсек, сравнимым с  $\tau$ , возбуждаемый распадом материнского  ${}^{57}Co$  иона в матрице  $ZnS$ .

Наблюдаемые явления в ВДМС можно качественно объяснить действием следующих процессов релаксации:

1) локальный нагрев, вызванный перестройкой электронных оболочек или электронно-колебательными переходами в возбужденном ионе  ${}^{57}Fe^{2+}$  и характеризующийся повышенными над термически равновесной среднеквадратичными амплитудами и скоростями колебаний, вызывает отклонения в зависимостях  $S(t)$  и  $\epsilon(t)$  через зависящие от времени доплеровский сдвиг второго порядка и фактор Дебая – Валлера, соответственно. Грубая оценка показывает, что локальная эффективная температура должна превышать 500 К при  $t = 5$  нсек. Тот же механизм объясняет дополнительное уширение линии в начальных стадиях релаксации.

2) Затухание возбужденного электронного состояния иона  $Fe^{2+}$  вызывает изменение во времени кулоновского взаимодействия и, следовательно, изомерного сдвига линии (см. [8]) и также зависимостей  $\epsilon(t)$  и  $\Gamma_{\text{эксп}}(t)$ .

Дальнейшие эксперименты при различных температурах и расчеты моделей релаксации должны выяснить роль названных механизмов.

Авторы искренне благодарны К.К.Ребане и В.В.Хижнякову за постоянный интерес к работе и многие ценные обсуждения и Х.Ю.Раудсепп за помощь при построении аппаратуры.

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
24 октября 1979 г.

### Литература

- [1] G.R.Hoy, P.P.Wintersteiner. Phys. Rev. Lett., **28**, 877, 1972.
  - [2] H.Berlin, J.Schmand. Abstr. Intern. Conf. Mössbauer Spectroscopy, Portorož 1979, p. 20.
  - [3] V.P.Alekseev, V.L'Goldanskii, V.E.Prusakov, A.V.Nefedev, R.S. Sturkan. JETP Lett., **16**, 43, 1972.
  - [4] T.Kobayashi, T.Kitahara. Abstr. Intern. Conf. Mössbauer Spectroscopy, Portorož 1979, p. 86.
  - [5] R.Grimm, P.Gütlich, E.Kankeleit, R.Link. J. Chem. Phys., **67**, 5491, 1977.
  - [6] C.Garcin, P.Imbert, G.Jehanno, A.Gerard. Proc. Int. Conf. Mössbauer Spectroscopy, Bucharest 1977, vol. II, p. 123.
  - [7] F.J.Lynch, R.E.Holland, M.Hamermesh. Phys. Rev., **120**, 513, 1960; S.M.Harris. Phys. Rev., **124**, 1178, 1961.
  - [8] E.Kankeleit. Z.Phys., **A275**, 119, 1975.
-