

Листинг в ЖЭТФ, том 20, вып. 2, стр. 104 – 108

20 июля 1974 г.

**АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ
ВЕРОЯТНОСТИ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА В СПЛАВАХ
НА ОСНОВЕ ОЛОВА**

Н.Б.Брандт, Р.Н.Кузьмин, В.Г.Снигирев

Исследованы зависимости вероятности f' эффекта Мессбауэра в твердых растворах на основе олова при температурах 293 и 77^0K . Обнаружено, что для ряда сплавов в области малых концентраций примесей на концентрационной зависимости f' появляется минимум. Предлагается объяснение минимума и приводятся оценки квазилокальных колебаний (КЛК) на примере сплавов SnBi .

1. Исследованы зависимости вероятности f' эффекта Мессбауэра на матричных атомах Sn¹¹⁹ у бинарных сплавов SnZ (Z = Zn, Ga, Cd, In, Sb, Tl, Pb и Bi) в области твердых растворов от концентрации вторых компонент при температурах 293 и 77^0K . Сплавы изготавливались из Sn марки ОВЧ (99,9995%), компонент Z с чистотой не менее 99,99% и подвергались гомогенизирующему отжигу при температуре 175^0C в течение двух недель. Образцы получались из слитков прокаткой на вальцах с последующим отжигом для снятия напряжений и представляли собой диски $\phi 25 \text{ mm}$ и толщиной 20 – 180 μm , что соответствовало содержанию изотопа Sn¹¹⁹ на единицу поверхности от 1 до $11,5 \text{ m}/\text{cm}^2$.

Чтобы исключить возможность распада некоторых твердых растворов с большим содержанием примесей, образцы хранились в жидким азоте. Однофазность сплавов контролировалась рентгенографическим методом и путем измерения величины остаточного электросопротивления при $4,2^{\circ}\text{K}$.

Измерения проводились на мессбауэровском спектрометре в режиме постоянного ускорения с использованием многоканального анализатора N TA-512. Детекторами γ -квантов служили сцинтиллятор NaJ с Tl в паре с фотоэлектронным умножителем с низким уровнем собственных шумов или резонансный счетчик.

В качестве источников резонансных γ -квантов с энергией 23,8 мэВ применялись $\text{Sn}^{119m}\text{O}_2$, $\text{Ba Sn}^{119m}\text{O}_3$. Измерения при температуре 77°K проводились в специальном криостате, исключающем возможность попадания жидкого азота под пучок γ -квантов, что обеспечивало одинаковое ослабление пучка при комнатной и азотной температурах.

При снятии мессбауэровских спектров поглощения набиралась статистика 60 000 – 100 000 счетов на канал, что дает ошибку 0,3 – 0,4%.

Площади S под линиями поглощения определялись графическим методом с точностью $\sim 0,7\%$. При определении нормированной площади $S_{\text{спл}}/S_{\text{Sn}}$ (S_{Sn} – площадь под кривой поглощения для чистого Sn) учитывалось различие в числах резонансных ядер Sn^{119} на единицу поверхности образцов. Ошибка в определении $S_{\text{спл}}/S_{\text{Sn}}$ составляла $\pm 1,4\%$ для толстых образцов и достигала (3 – 4)% – для тонких. При малых (порядка 1 – 2%) концентрациях компоненты Z изменение вероятности $f'_{\text{спл}}$ эффекта Мессбауэра в сплавах $f'_{\text{спл}} = f'_{\text{Sn}} \left(\frac{S_{\text{спл}}}{S_{\text{Sn}}} \right)$, так как в этом случае величины нерезонансного поглощения $S_{\text{спл}} \approx S_{\text{Sn}}$.

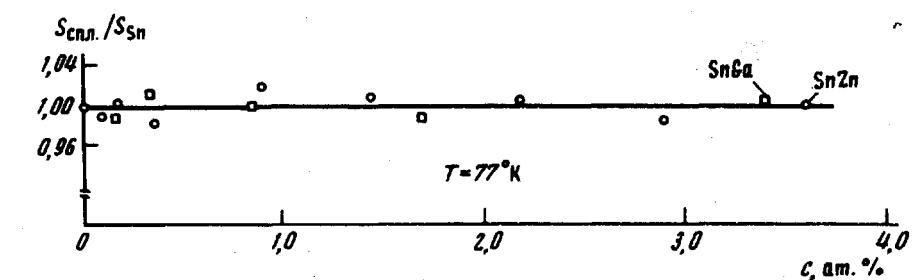


Рис. 1

2. На рис. 1 представлены результаты измерения $S_{\text{спл.}}/S_{\text{Sn}}$ у сплавов SnZn и SnGa при температуре 77°K . Видно, что в пределах точности измерений, вероятность эффекта Мессбауэра сохраняет постоянное значение при всех исследованных концентрациях с компонентом Z.

Совершенно иной характер имеют зависимости $S_{\text{спл.}}/S_{\text{Sn}}$ от c у твердых растворов SnCd, SnIn, SnSb, SnTl, SnPb и SnBi. Наиболее характерные кривые для образцов изображены на рис. 2. Основной особенностью этих кривых является наличие отчетливо выраженного минимума, расположенного у разных сплавов в области концентраций

компоненты Z от 0,15 до 0,3 ат. %. Правее минимума величина $S_{\text{спл.}}/S_{\text{Sn}}$ монотонно уменьшается. При изменении температуры от 293 до 77°К глубина, положение и ширина минимума, в пределах точности измерений, не меняются.

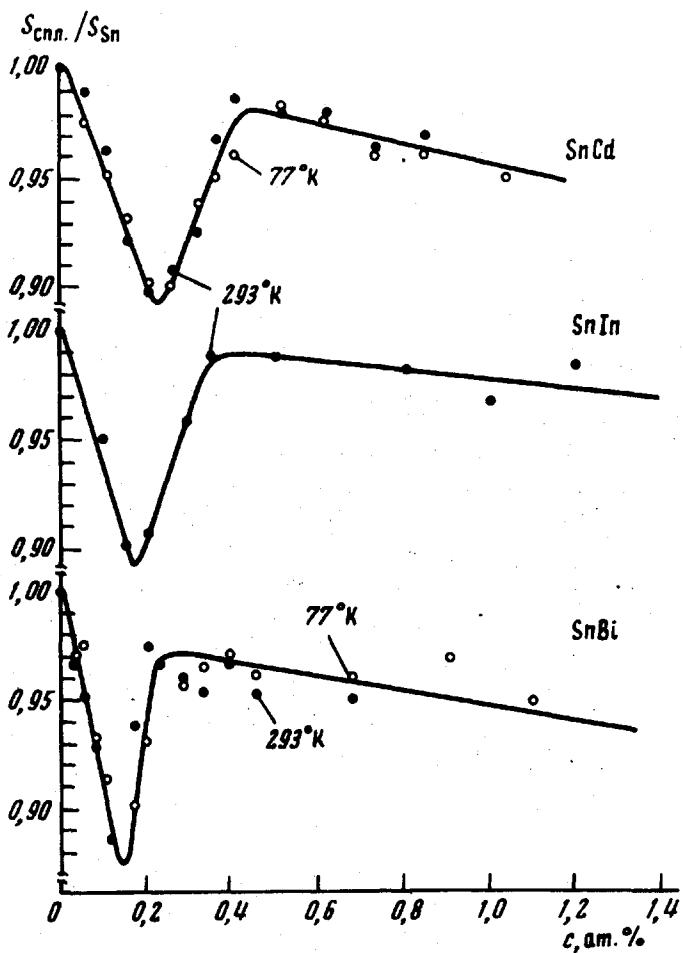


Рис. 2

Тщательные специальные исследования показали, что появление минимума на кривых $S_{\text{спл.}}/S_{\text{Sn}} = f(c)$ не является следствием возможного внутреннего окисления примесных атомов режима термообработки и текстуры образцов. Минимум не является также результатом возможной ошибки в определении $S_{\text{спл.}}$, так как в области минимума ширина Г линии поглощения не увеличивается (рис. 3), а отношение $\Gamma_{\text{спл.}}/\Gamma_{\text{Sn}}$ не зависит от толщины образцов.

3. Анализ полученных данных показывает, что возникновение минимума не связано размерами примесных атомов, характером изменения параметров решетки (увеличением или уменьшением) под действием примесей, разностью валентностей матрицы и примеси, возможностью образования кластеров.

Единственным параметром, определяющим появление минимума на кривых $S_{\text{спл}}/S_{\text{Sn}} = f(c)$, является, по-видимому, отношение масс M примеси и матрицы: минимум появляется при $M_{\text{пр}}/M_{\text{Sn}} \geq 0,9$ (у сплавов Sn-Zn и Sn-Cd отношение масс 0,55 и 0,58 соответственно и минимум отсутствует) и следовательно характеризует изменения в колебательном спектре решетки Sn (для легких примесных атомов локальная частота колебаний больше ω_{\max} для решетки Sn).

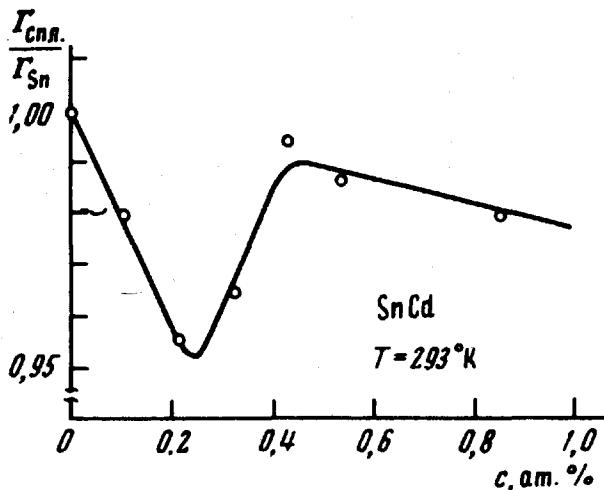


Рис. 3

Можно предложить следующую модель для объяснения возникновения минимума. Примесные атомы ослабляют силовые константы в системе примесь – матрица, приводя к тому, что (даже для случая сравнимых по массе примесных атомов и атомов матрицы) примесные атомы совершают колебания в квазилокальных частотах. В решетке вблизи примесных атомов образуются области с возмущенным фононным спектром, в которых амплитуды колебаний атомов возрастают. Внутри такой области амплитуда колебаний максимальна в центре (у примесного атома) и спадает до нуля на границе области. Это приводит к появлению градиента амплитуд колебаний атомов матрицы. Уменьшение величины $S_{\text{спл}}/S_{\text{Sn}}$ при малых концентрациях примесей связано с ростом числа возмущенных областей в кристалле. При концентрации примесей $C_{\text{кр}}$, соответствующей минимуму, возмущенные области начинают соприкасаться и, с точки зрения амплитуд колебаний, сплав становится предельно неоднородным. Увеличение перекрытия при дальнейшем росте C сопровождается выравниванием градиента амплитуд колебаний в решетке, которое, по-видимому, практически заканчивается, когда перекрытие становится достаточно большим (при $C = 2C_{\text{кр}}$). Выравнивание градиента амплитуд сопровождается ростом вероятности эффекта Мессбауэра почти до первоначальной величины. Дальнейший монотонный спад с ростом концентрации характерен для случая ослабления силовых констант в системе примесь – матрица.

Одновременно, начиная с момента соприкосновения возмущенных областей, возникает косвенное (через атомы матрицы) фононное взаимодействие между примесными атомами, которое приводит к формированию в фононном спектре олова низкочастотного пика квазилокальных колебаний (КЛК).

Рассмотренная модель позволяет сделать следующие оценки, характеризующие квазилокальные колебания в сплавах. Например, для SnBi : $C_{kp} = 1,5 \cdot 10^{-3}$, размер возмущенной области $R = 25 \text{ \AA}$, $\omega_{\text{КЛК}} \approx 4 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$, ширина пика КЛК – $\Gamma_{\text{КЛК}} \approx 9 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$; температура возбуждения КЛК – $\Theta_{\text{КЛК}} \approx 32^\circ \text{ К}$, амплитуда колебаний примесного атома Bi при $T = 293^\circ \text{ К}$ составляет $\sim 6\%$ от усредненного параметра решетки и в 1,6 раза превышает амплитуду колебаний атомов олова в невозмущенной матрице. Роль КЛК возрастает при понижении температуры до $T \sim \Theta_{\text{КЛК}}$. При $T = \Theta_{\text{КЛК}}$ КЛК вымораживаются и минимум на концентрационных зависимостях $S_{\text{спл}}/S_{\text{Sn}}$ должен исчезнуть.

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
7 июня 1974 г.