

05

## Наблюдение эффекта Мессбауэра на примесных атомах олова в жидком галлии

© Е.И. Теруков, А.В. Марченко, П.П. Серегин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
Российский государственный педагогический университет  
им. А.И. Герцена, С.-Петербург  
E-mail: ppseregin@hotmail.ru

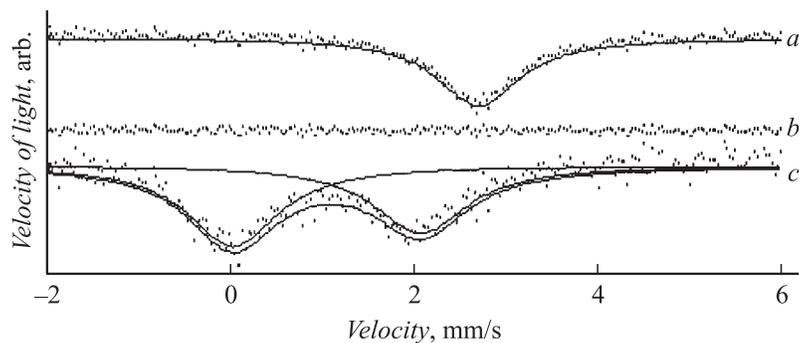
Поступило в Редакцию 21 марта 2007 г.

Для примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в металлическом галлии явление безотдачного поглощения гамма-квантов исчезает при температурах выше 292.45 К, однако диспергирование жидкого галлия в пористом стекле с размером пор  $\sim 70 \text{ \AA}$  позволяет наблюдать эффект Мессбауэра при температуре 298.15 К, что связывается с „ужесточением“ фононного спектра галлия при диспергировании.

PACS: 76.80

**Введение.** В основе эффекта Мессбауэра лежит явление безотдачного поглощения атомными ядрами поглотителя гамма-квантов, безотдачно испущенных ядрами источника. Вероятность такого процесса определяется фононным спектром матрица, и именно поэтому невозможно наблюдение эффекта Мессбауэра в жидкой фазе. Однако известно, что диспергирование вещества до размеров  $\sim 100 \text{ \AA}$  приводит к изменению многих его физических свойств, в том числе и таких, как поглощение света или критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  [1]. Одной из причин этих изменений при диспергировании вещества предполагается деформация фононного спектра. В данной работе проведены результаты исследования изменений в колебательном спектре примесных атомов олова в металлическом галлии — кристаллическом и диспергированном в пористом стекле методом наблюдения эффекта Мессбауэра на изотопе  $^{119}\text{Sn}$ .

**Методика эксперимента.** Сплав олова с галлием готовили растворением металлического  $^{119}\text{Sn}$  в жидком галлии (температура плавления



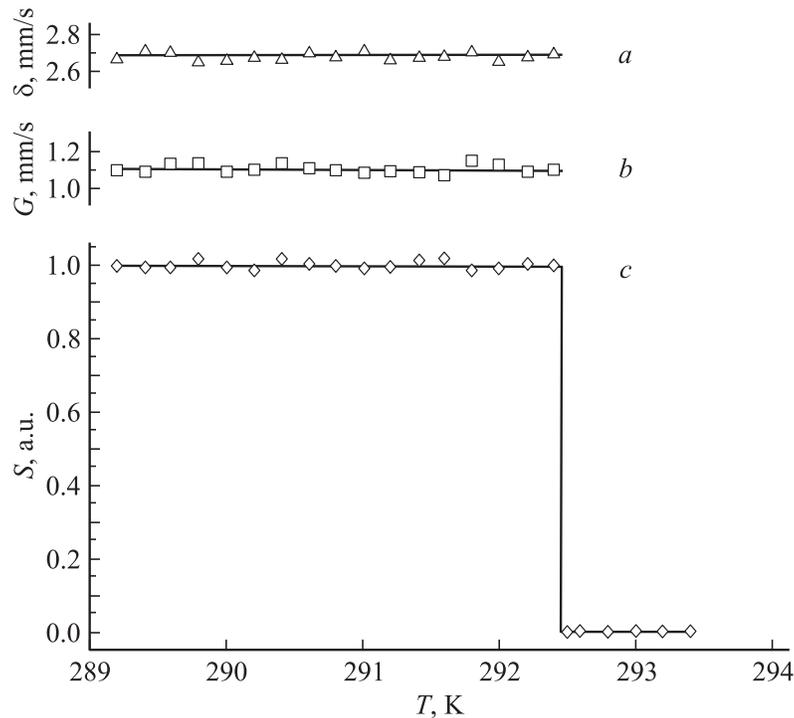
**Рис. 1.** Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в металлическом галлии при температурах 292.40 (a) и 292.50 К (b), в мелкодисперсном галлии при температуре 298.15 К (c). Линия при  $v = 0 \text{ mm/s}$  соответствует  $\text{SnO}_2$ , образующейся при приготовлении мелкодисперсного образца галлия.

ния эвтектического сплава  $\sim 293 \text{ K}$ ). Жидкий сплав помещали между двумя корундовыми пластинками, толщина металлического слоя была  $(70 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ m}$ . Для получения диспергированного галлия жидкий сплав вводился в пористое стекло с диаметром пор  $\sim 70 \text{ \AA}$  под давлением  $\sim 5 \text{ kbar}$ .

Мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  снимались на спектрометре СМ 2201 с источником  $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ . Температуру поглотителя контролировали с погрешностью  $\pm 0.05 \text{ K}$ . Расчет коэффициентов Мессбауэра  $f$  (доля безотдачных гамма-квантов) велся по методике, описанной в [2].

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** Мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  сплавов галлий-олово при температурах ниже 292.45 К представляли собой одиночные несколько уширенные линии с изомерным сдвигом  $\delta = 2.68 \pm 0.02 \text{ mm/s}$  и шириной  $G = 1.10 \pm 0.03 \text{ mm/s}$ . Изомерный сдвиг спектров практически совпадал с изомерным сдвигом спектра металлического олова (для металлического олова  $\delta = 2.70 \text{ mm/s}$  и  $G = 1.10 \text{ mm/s}$ ). Это не явилось неожиданностью, поскольку в твердом состоянии эвтектический сплав галлия с оловом представляет собой двухфазную систему.

На рис. 1, a, b представлены типичные мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  при температурах 292.40 и 292.50 К, т. е. вблизи ожидаемой темпе-



**Рис. 2.** Температурные зависимости изомерного сдвига (*a*), ширины спектральной линии (*b*) и площади под нормированным мессбауэровским спектром (*c*) примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в металлическом галлии.

ратуры плавления сплава. Видно, что эффект безотдачного поглощения гамма-квантов ядрами  $^{119}\text{Sn}$  внезапно исчезает при  $(292.45 \pm 0.05)$  К. Эта особенность спектров отражена и на рис. 2, *a*, где приведена температурная зависимость площади под нормированными мессбауэровскими спектрами. Характерно, что вплоть до температуры 292.45 площадь под спектрами уменьшалась очень незначительно, что связано со слабой температурной зависимостью коэффициента Мессбауэра.

Величина коэффициента Мессбауэра для тяжелого примесного атома (в пренебрежении изменений силовых постоянных) и в пренебреже-

нии анизотропии  $f$  может быть записана в виде [2]

$$f = \exp \left\{ -\frac{E_R(1-\varepsilon)}{\hbar} \int_0^{\omega_{\max}} d\omega \frac{g(\omega)}{\omega} \frac{2n(\omega) + 1}{[1 - \varepsilon S(\omega^2)]^2 [\frac{1}{2}\pi\varepsilon\omega g(\omega)]^2} \right\}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon = \frac{M-m}{M}$ ,  $n(\omega) = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1}$ ,  $S(\omega^2)$  — функция распределения квадратов частот матрицы,  $\omega_{\max}$  — предельная частота,  $E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2}$  — энергия отдачи для примесного ядра;  $E_0$  — энергия изомерного перехода,  $M, m$  — масса атомов матрицы и примеси,  $g(\omega)$  — функция распределения частот  $\omega$  матрицы, которая может быть взята из нейтронографических исследований [3].

Коэффициент Мессбауэра для примесных атомов определяется в общем случае колебательным спектром этих атомов, однако вследствие того, что коэффициент Мессбауэра является интегральной величиной по фононному спектру, он не очень сильно зависит от особенностей фононного спектра и зачастую возможно использование однопараметрического приближения

$$f = \exp \left\{ -\frac{6E_R}{k\theta} \left[ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\theta} \right)^2 \int_0^{\theta/T} \frac{x dx}{\exp(x) - 1} \right] \right\}, \quad (2)$$

где  $\theta$  — эффективная дебаевская температура для примесного атома, которая в случае  $M/m < 1$  может быть выражена через термодинамическую дебаевскую температуру  $\theta_D$

$$\theta = \theta_D \sqrt{\frac{M}{m}}. \quad (3)$$

Поскольку в твердом состоянии поглотитель представлял собой смесь металлических галлия и олова, то мы приняли для него значение  $\theta = 142$  К, характерное для  $\beta$ -Sn, и оказалось, что площадь под нормированным мессбауэровским спектром для твердой фазы меняется согласно соотношению (2) (если использовать формулу (3) для расчета эффективной дебаевской температуры), а в интервале температур 292.40–292.50 К происходит резкое уменьшение интенсивности спектра до нуля.

Согласно полученным данным, изомерные сдвиги спектров сплавов и ширина не зависят от температуры вплоть до момента исчезновения спектра (рис. 2, *b*, *c*). Отсутствие такой зависимости для изомерного сдвига объясняется тем, что вплоть до температуры плавления не происходит заметного растворения олова в твердом галлии.

Диффузионное уширение мессбауэровского спектра может быть оценено по соотношению [2]

$$\Delta G = \frac{2E_0^2 D}{\hbar c^2}, \quad (4)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии олова в твердом галлии.

Поскольку при 289–292 К коэффициент диффузии олова в галлии мал ( $\sim 10^{-21} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  [4]), то не должно наблюдаться диффузионного уширения спектров сплавов, что и было подтверждено на опыте.

Резкое исчезновение спектра  $^{119}\text{Sn}$  в сплаве при  $292.45 \pm 0.05 \text{ K}$  может быть обусловлено либо аномально резким уменьшением эффективной дебаевской температуры, либо резким возрастанием коэффициента самодиффузии олова при плавлении, либо обеими этими причинами. Резкое уменьшение  $\theta$  при плавлении, согласно соотношению (3), приведет к падению  $f$ . Однако, согласно нейтронографическим исследованиям [3], фоновые спектры галлия в твердом и жидком состояниях схожи по структуре, особенно в низкочастотной области, которая и определяет дебаевскую температуру. Иными словами, если при плавлении  $\theta$  и уменьшается, то незначительно, и это не может служить причиной исчезновения спектра при 292.45 К.

Резкое возрастание коэффициента диффузии при плавлении сплава должно привести, согласно соотношению (4), к уширению спектра и, следовательно, к уменьшению амплитуды эффекта (но не площади под нормированным спектром). Коэффициент диффузии олова в жидком галлии можно оценить либо по значениям коэффициентов диффузии примесей в жидком галлии (обычно эти значения не превышают  $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), либо по вязкости жидкого галлия ( $\sim 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ ). В любом случае оказывается, что переход кристалл–расплав в системе галлий–олово сопровождается возрастанием коэффициента диффузии олова и ширина спектра настолько увеличивается ( $\Delta G \sim 10^3 - 10^5 \text{ mm/s}$ ), что экспериментально наблюдать мессбауэровский спектр становится невозможным.

Отметим, что при понижении температуры расплава от 292.55 К эффект безотдачного поглощения гамма-квантов ядрами  $^{119}\text{Sn}$  начинает наблюдаться не при 292.45 К, а лишь при 290.75 К. Это, очевидно, связано с переохлаждением жидкого галлия и его расплавов с металлами.

На рис. 2, с представлен мессбауэровский спектр примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в мелкодисперсном галлии при 298.15 К. Мессбауэровские спектры сплавов галлий-олово при температурах ниже 298.15 К представляли собой одиночные несколько уширенные линии с параметрами  $\delta = 2.05 \text{ mm/s}$  и  $G = 1.25 \text{ mm/s}$ , т.е. изомерный сдвиг спектров диспергированных сплавов существенно отличается от изомерного сдвига спектра металлического олова и близок к изомерному сдвигу серого олова (для серого олова  $\delta = 2.00 \text{ mm/s}$  и  $G = 0.85 \text{ mm/s}$ ). Отметим три факта: при 80 К для мелкодисперсного образца наблюдается значительно большая величина эффекта, чем для массивного; температурная зависимость величины эффекта для мелкодисперсного образца оказалась весьма значительной (отношение площадей под спектрами при 80 и 160 К порядка 10); для мелкодисперсного образца при 298.15 К (т.е. при температуре выше температуры плавления) величина эффекта отлична от нуля.

Если бы спектр колебаний примесного атома  $^{119}\text{Sn}$  полностью воспроизводил спектр галлия, то, используя соотношение (1) и результаты работы [5], можно было бы найти величину  $f$  и ее температурную зависимость. Однако в действительности спектр колебаний кристалла с примесью состоит из спектра, эквивалентного спектру идеального кристалла, и дискретных уровней, причем значительная часть энергии дискретных колебаний может быть связана с движением примесного атома. Иными словами, примесный атом может колебаться как в квазинепрерывном спектре, так и в дискретных уровнях. При

$$\frac{m}{M} > 1 - \left[ \omega_{\max}^2 \int_0^{\omega_{\max}^2} \frac{S(\omega^2) d\omega^2}{\omega_{\max}^2 - \omega^2} \right]^{-1} \quad (5)$$

дискретные частоты отсутствуют и  $f$  зависит от свойств матрицы через функцию распределения частот. При  $\frac{m}{M} \gg 1$  примесный атом колеблется в области низких частот, так что

$$f \approx \exp\left(-\frac{E_R}{\hbar} \sqrt{\left\langle \frac{1}{\omega^2} \right\rangle \frac{1}{|\varepsilon|}}\right). \quad (6)$$

Тот факт, что для массивного галлия при 80 К наблюдалась малая величина эффекта, можно, по-видимому, объяснить смещением плотности, вероятности колебаний примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в область низких частот, так что при  $kT > \sqrt{\hbar \frac{1}{(1/\omega^2)} |\varepsilon|}$  должны наблюдаться малая величина  $f$  и его резкая температурная зависимость. Для мелкодисперсного галлия величина  $f$  при 80 К возрастает по сравнению с  $f$  массивного галлия за счет „ужесточения“ фононного спектра (т.е. за счет возрастания  $\omega_{\text{max}}$ , причем это „ужесточение“ проявляется не в виде смещения всего спектра в высокочастотную область, а в виде исчезновения низкочастотной части спектра (по данным [5]). Согласно соотношению (5), температурная зависимость  $f$  для мелкодисперсного галлия должна быть очень резкой, что и наблюдается на опыте.

**Заключение.** Наблюдается эффект Мессбауэра на примесных атомах  $^{119}\text{Sn}$  в мелкодисперсном жидком галлии, что становится понятным, если учитывать, что эта „жидкость“ находится в жестком каркасе и ее фононный спектр „ужесточается“. При 80 К в галлии в пористом стекле наблюдается большая величина  $f$  (по сравнению с массивным), что говорит об „ужесточении“ фононного спектра твердого мелкодисперсного галлия (как известно, галлий при затвердевании расширяется, т.е. контакт его со стенками пор при затвердевании может только улучшаться).

## Список литературы

- [1] *Venables J.A.* Introduction to Surface and Thin Film Process. Cambridge Univ. Press, 2000. 356 p.
- [2] *Серегин П.П.* Физические основы мессбауэровской спектроскопии. СПб.: Изд. СПбГПУ, 2002. 169 с.
- [3] *Regel A.* // J. non-cryst. sol. 1970. V. 4. N 1.
- [4] *Mizutani U.* Introduction to the Electron Theory of Metals. Cambridge Univ. Press. 2001. 580 p.
- [5] *Богомолов В.Н., Клушин Н.А., Окунева Н.М., Плаченова Э.Л., Погребной В.И., Чудновский Ф.А.* // ФТТ. 1971. Т. 13. С. 1499.