

УДК 539.2

В. П. РОМАНОВ, Е. Е. ОВЕЧКИНА, В. М. КОШКИН

ПОСТРОЕНИЕ ШКАЛЫ ИЗОМЕРНЫХ СДВИГОВ ПО ДАННЫМ ЯГР НА НЕЙТРАЛЬНЫХ АТОМАХ ЖЕЛЕЗА

В интервале температур 30—300 К исследован ядерный гамма-резонанс (ЯГР) на ядрах Fe^{57} в полупроводниковых соединениях In_2Te_3 и Ga_2Te_3 с рыхлой кристаллической решеткой. Показано, что электронная плотность на ядрах Fe^{57} в In_2Te_3 и Ga_2Te_3 соответствует нейтральному состоянию атомов железа с электронной конфигурацией $3d^64s^1$. Предложена шкала изомерных сдвигов для Fe^{57} , построенная по данным ЯГР на нейтральных атомах железа в кристаллических матрицах.

Измерения величин изомерных сдвигов (ИС) спектров ядерного гамма-резонанса (ЯГР) в твердых телах в принципе дают возможность определить электронное состояние атомов в кристалле. Изомерный сдвиг δ описывается выражением [1]

$$\delta = \frac{4\pi e^2 Z R^2 c}{5 E_\gamma} S'(z) [\psi_1^2(0) - \psi_2^2(0)] \frac{\Delta R}{R} = \alpha \Delta \psi^2(0), \quad (1)$$

где z — заряд ядра; R — ядерный радиус; ΔR — различие радиусов ядер в основном и возбужденном состояниях; E_γ — энергия ядерного перехода; $S'(z)$ — релятивистская поправка к волновым функциям; $\psi^2(0)$ — электронная плотность на ядре.

Возможность решения этой задачи связана с построением надежной шкалы, определяющей зависимость между величиной δ и плотностью валентных электронов на ядрах. Для того чтобы установить такую зависимость, необходимо найти хотя бы два реперных соединения, в которых состояние валентных электронов было заведомо известно. В настоящее время предпринимаются многочисленные попытки построения шкал изомерных сдвигов [2-4]. Такое построение связано со значительными трудностями, поскольку в любом из кристаллов, где железо присутствует в виде компонента либо в виде примеси, атомы последнего находятся в состоянии ионно-ковалентной связи с окружением. Установление степени ионности, т. е. меры переноса заряда от атома железа к соседнему (или наоборот), оказывается затруднительным хотя бы потому, что определение степени ионности далеко не всегда однозначно [5,6]. Вычисление же распределения электронной плотности на атоме железа, находящемся в состоянии ионно-ковалентной связи, квантово-механическими методами всегда основывается на аппроксимации и, вообще говоря, в значительной степени зависит от выбора исходных волновых функций и способа расчета. Трудности возрастают при попытке сопоставить электронную плотность на ядрах для атомов железа, находящихся в различной координации, что в случае ковалентных соединений железа соответствует различному характеру гибридизации электронных орбиталей атома. Эти трудности проявляются в том, что коэффициент α в (1) оказывается существенно различным в различных определениях [2]. Устранить эти затруднения можно путем выбора таких реперных веществ, в которых отсутствует

перенос электронов между атомом железа и его окружением. Это соответствует матрицам, в которых железо остается в неионизованном, атомном состоянии. В этом случае сопоставление экспериментальных данных об изомерных сдвигах с результатами расчета электронной плотности на ядрах может претендовать на большую достоверность, поскольку вычисления относятся к изолированным атомам, не находящимся в состоянии химической связи с соседями.

В работах [7] показано, что в кристаллах типа In_2Te_3 с рыхлой кристаллической решеткой примесные атомы локализуются в пустотах решетки, оставаясь в неионизованном, атомном состоянии. Целью данной работы является определение ИС атомов железа, введенных в матрицы In_2Te_3 и Ga_2Te_3 , а также электронных конфигураций примесных атомов и построение шкалы ИС Fe^{57} .

Экспериментальные результаты

Синтез образцов In_2Te_3 , Ga_2Te_3 и легирование их железом, обогащенным изотопом Fe^{57} (90% обогащения), проводились по методике [8]. Растворимость железа в In_2Te_3 при $T = 550^\circ\text{C}$ равна 7 ат.%, в Ga_2Te_3 при $T = 650^\circ\text{C}$ — 8 ат.%. Для установления равновесия сплавы $\text{In}_2\text{Te}_3\text{Fe}_x$ и $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{Fe}_x$ отжигались при указанных температурах в течение 1200—2000 часов. Закалка этих сплавов до комнатной температуры позволяет сохранить в них растворенное железо практически сколь угодно долго. Электропроводность образцов In_2Te_3 , легированных как железом, так и другими примесями [9], остается собственной во всем интервале существования твердого раствора. Что касается Ga_2Te_3 , легированного железом, то его электропроводность несколько увеличивается, но по-прежнему близка к собственной. По данным микроструктурного и рентгенографического анализов, поликристаллические образцы представляют собой смесь двух модификаций: с неупорядоченным распределением пустот катионной подрешетки (β) и с упорядоченным (α).

Спектры ЯГР получены на электродинамическом спектрометре постоянных ускорений [10] при температурах 30, 80 и 300 К относительно источника Co^{57} в Pd при комнатной температуре. Результаты приведены на рис. 1, 2. Спектры ЯГР для различных концентраций железа в In_2Te_3 и Ga_2Te_3 совпадают в пределах области однофазности. Это обстоятельство свидетельствует о том, что механизм растворения железа в In_2Te_3 и Ga_2Te_3 один и тот же. Из рис. 1, 2 видно, что при комнатной температуре гамма-резонансные спектры, например $\text{In}_2\text{Te}_3\text{Fe}_{0,05}$, представляют собой два дублета с $\Delta E_1 = (3,02 \pm 0,05)$ и $\Delta E_2 = (1,30 \pm 0,05)$ мм/сек, центры тяжести которых совпадают: $\delta = (0,42 \pm 0,04)$ мм/сек. При понижении температуры внутренний дублет сливается с внешним. По-видимому, появление двух дублетов при повышении температуры связано с двумя неэквивалентными позициями железа в решетке типа In_2Te_3 . (К обсуждению этого явления мы предполагаем вернуться в специальном сообщении.) В образце $\text{In}_2\text{Te}_3\text{Fe}_{0,085}$ (рис. 3), легированном Fe^{57} , концентрация которого выше предела растворимости (8,5 ат.%), согласно данным микроструктурного анализа, присутствует вторая фаза, и в спектрах ЯГР появляется дополнительный дублет ($\delta = 0,35$ мм/сек, $\Delta E = 0,3$ мм/сек).

Следует отметить, что на всех спектрах ЯГР в области однофазности в Ga_2Te_3 при комнатной температуре, а в In_2Te_3 — заметно при температуре жидкого азота присутствует слабая линия с $\delta = -0,25$ мм/сек. Как эта линия, так и дублет с $\delta = 0,35$ мм/сек второй фазы, если судить по малой величине квадрупольного расщепления, соответствуют железу в трехвалентном состоянии, но в разных соединениях его с теллуrom. Концентрация атомов железа, ответственных за появление дополнительной слабой линии

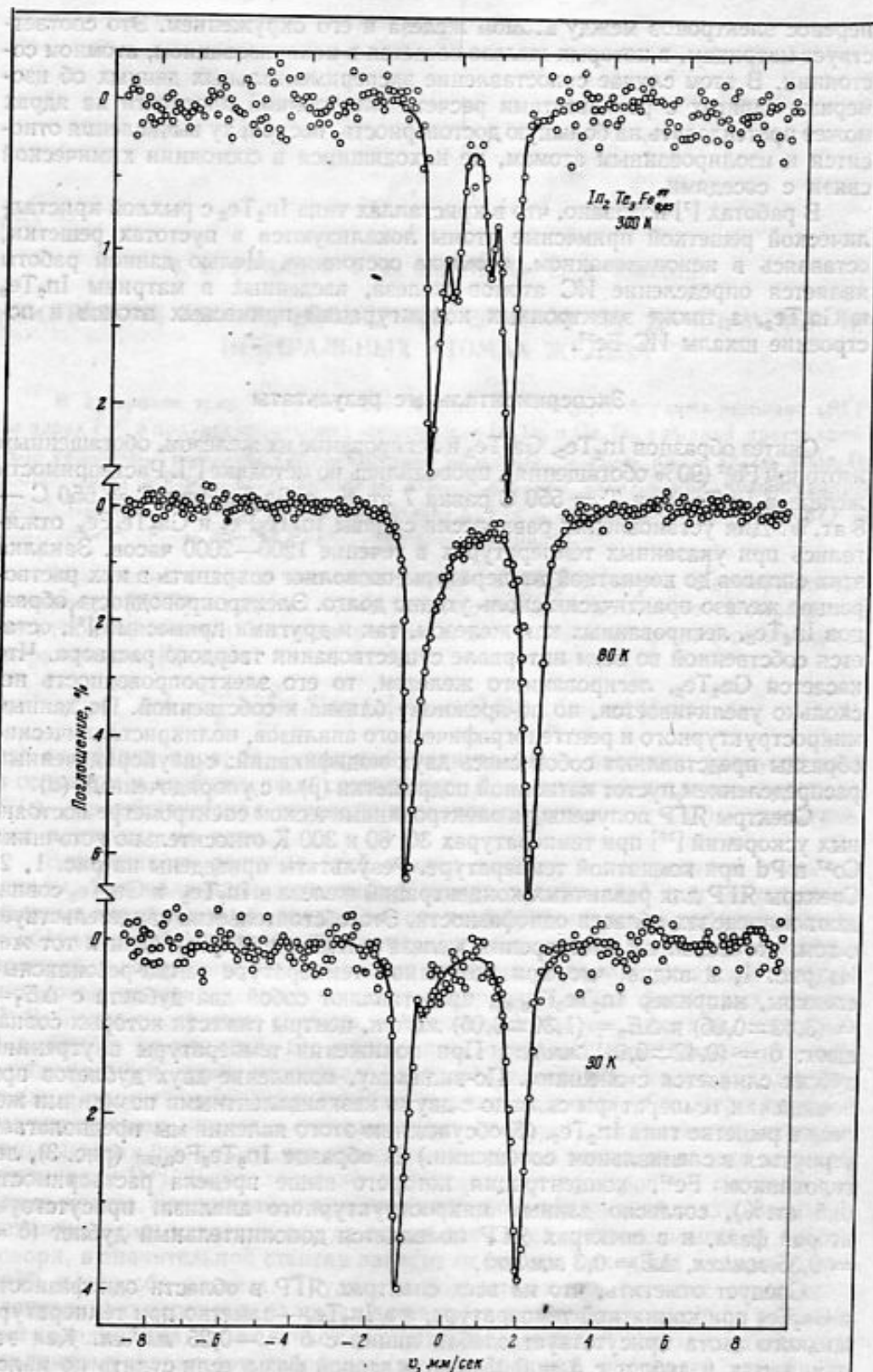


Рис. 1. Спектры поглощения $\text{In}_2\text{Te}_3\text{Fe}_{0.993}$ при различных температурах.

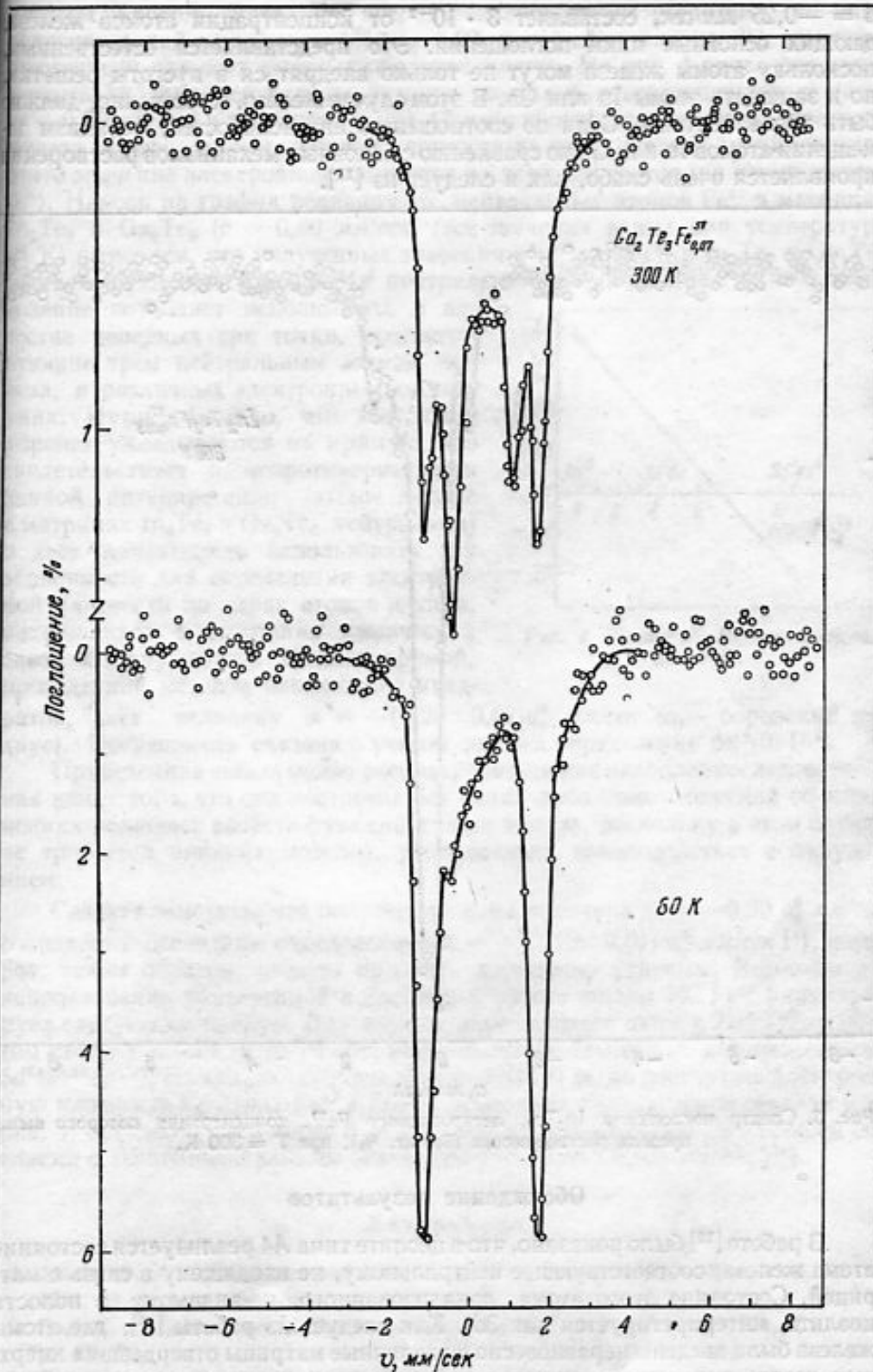


Рис. 2. Гамма-резонансные спектры $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{Fe}_{0.07}$ при различных температурах.

$\delta = -0,25$ мм/сек, составляет $3 \cdot 10^{-2}$ от концентрации атомов железа, дающих основные пики поглощения. Это представляется естественным, поскольку атомы железа могут не только внедряться в пустоты решетки, но и замещать атомы In или Ga. В этом случае железо, естественно, должно быть трехвалентным. Судя по соотношению интенсивностей, механизм замещения атомов In или Ga по сравнению с основным механизмом растворения проявляется очень слабо, как и следует из [11].

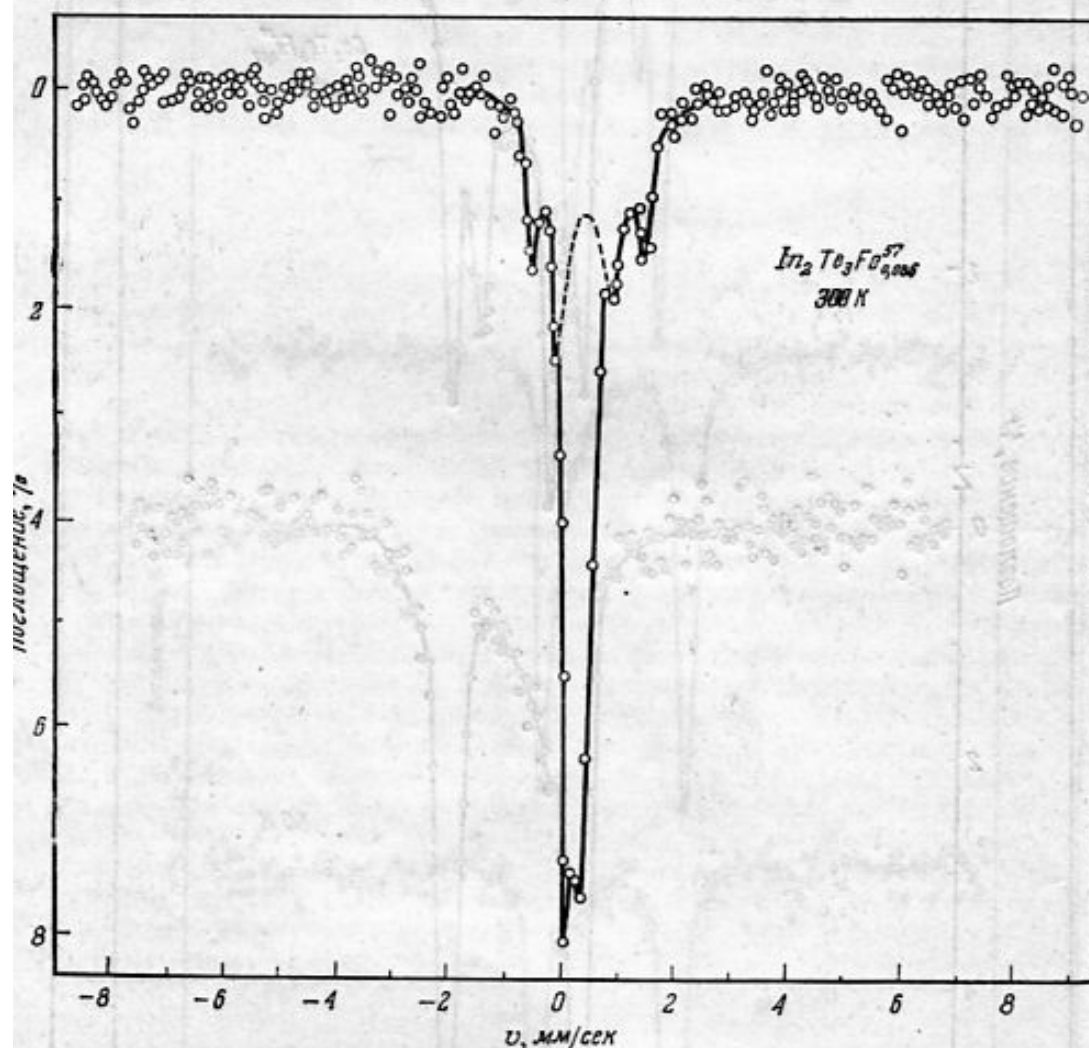


Рис. 3. Спектр поглощения In_2Te_3 , легированного Fe^{57} , концентрация которого выше предела растворимости (8,5 ат. %), при $T = 300$ К.

Обсуждение результатов

В работе [12] было показано, что в цеолите типа A4 реализуется состояние атома железа, соответствующее нейтральному, не входящему в связь с матрицей. Состояние этого атома, локализованного, по-видимому, в полости цеолита, интерпретируется как $3d^8$. Как следует из работы [13], где атомы железа были введены неравновесно в различные матрицы отвердевших инертных газов, они также являются нейтральными и находятся в состоянии $3d^6 4s^2$.

Блумквист с сотрудниками [14] рассчитал значения электронной плотности для различных возможных конфигураций железа нерелятивистским

методом Хартри—Фока. Мы воспользовались этими расчетами, но учли релятивистский множитель $S'(z) = 1,29$, который, согласно [15], является постоянным для всех атомных оболочек железа. На рис. 4 приведена зависимость ИС для нейтральных атомов железа в отвердевшем азоте ($\delta = -0,75$ мм/сек) и в цеолите ($\delta = 1,47$ мм/сек) относительно металлического железа от разности электронной плотности на ядрах железа $\Delta\psi^2(0)$ (за нуль взято значение электронной плотности на ядре для состояния атома железа $3d^8$). Нанося на график величину ИС нейтральных атомов Fe^{57} в матрицах In_2Te_3 и Ga_2Te_3 ($\delta = 0,60$ мм/сек) (все значения взяты при температуре 20 К) выясняем, что полученные значения $\psi^2(0)$ для Fe^{57} в In_2Te_3 и Ga_2Te_3 соответствуют состоянию $3d^7 4s^1$ нейтрального атома железа [14]. Это определение позволяет использовать в качестве реперных три точки, соответствующие трем нейтральным атомам железа, в различных электронных состояниях. Из рис. 4 видно, что эти точки хорошо укладываются на прямую, что свидетельствует о непротиворечивости данной интерпретации (атомы железа в матрицах In_2Te_3 и Ga_2Te_3 нейтральны) и дает возможность использовать эту зависимость для определения электронной плотности на ядрах атомов железа, находящихся в состоянии химической связи с окружением. Наклон прямой, проведенной методом наименьших квадратов, дает величину $\alpha = -(0,20 \pm 0,02) a_0^3$ мм/сек (a_0 — боровский радиус). Погрешность связана с учетом ошибки определения $\Delta\psi^2(0)$ [2,4].

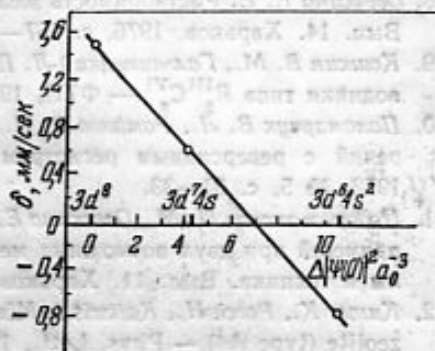


Рис. 4. Шкала изомерных сдвигов для Fe^{57} .

Приведенная шкала может рассматриваться как наиболее последовательная ввиду того, что она построена без каких-либо предположений об изменениях волновых свойств функций атомов железа, поскольку в этом случае не требуется никаких моделей, учитывающих взаимодействие с окружением.

Следует отметить, что полученная нами величина $\alpha = -0,20 a_0^3$ мм/сек совпадает с последним определением $\alpha = -(0,19 \pm 0,01) a_0^3$ мм/сек [4], которое, таким образом, следует признать достаточно удачным. Возможности использования приведенной в настоящей работе шкалы ИС Fe^{57} иллюстрирует следующий пример. Для железа, замещающего цинк в ZnS [16], с учетом степени ионности по [3] состояние внешних валентных электронов есть $3d^6 4s^0,36 4p^{1,18}$. По интерполяционной формуле [14] легко рассчитать электронную плотность на ядрах Fe^{57} в ZnS и, пользуясь предлагаемой шкалой (см. рис. 4) определить величину $\delta = 0,53$ мм/сек, что находится в хорошем согласии с экспериментальным значением $\delta = (0,56 \pm 0,03)$ мм/сек [16].

Литература

1. Shirley D. A. Application and interpretation of isomer shifts.— Rev. Mod. Phys., 1964, 36, N 1, p. 339—351.
2. Duff K. I. Calibration of the isomer shift for Fe^{57} .— Phys. Rev., 1974, B9, N 1, p. 66—72.
3. Ray S. N., Lee T., Das T. P. Effect of many body interactions on isomer shift in iron compounds.— Phys. Rev., 1975, B12, N 1, p. 58—63.
4. Mielczarek E. V., Winfree W. P. Isomer shift in TiFe and a calibration of the Fe^{57} isomer shift.— Phys. Rev., 1975, B11, N 3, p. 1026—1029.