

ЛИТЕРАТУРА

1. Вертхейм Г., Эффект Мессбауэра, М., 1966, с. 100.

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/XII 1969

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 19. KÕIDE
FOOSIKA * MATEMAATIKA. 1970, NR. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 19
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1970, № 2

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1970.2.20>

Э. РЕАЛО, Р. РАУДСЕПП

МЁССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ $ZnS-^{57}Co$

E. REALO, R. RAUDSEPP. SÜSTEEMI $ZnS-^{57}Co$ MÖSSBAUERI SPEKTRID

E. REALO, R. RAUDSEPP. MÖSSBAUER SPECTRA OF $ZnS-^{57}Co$

Исследовалась температурная зависимость мёссбауэровских спектров γ -источника $ZnS-^{57}Co$ относительно поглотителя $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ в интервале температур $80^\circ K-400^\circ K$.

Свойства примесных ионов железа в решетке ZnS (кубической модификации) исследовались во многих работах оптическими и электрическими методами [1]; методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [2-4] и методом эффекта Мёссбауэра [5].

Полученные данные интерпретируются в основном по двум моделям центра железа в ZnS . Оптическими методами и методом ЭПР показано, что ион железа Fe^{2+} замещает катион Zn^{2+} решетки [1-4]. Авторы работы [5] объясняют мёссбауэровский спектр, предполагая, что существуют центры Fe^{3+} , ассоциированные анионной вакансией.

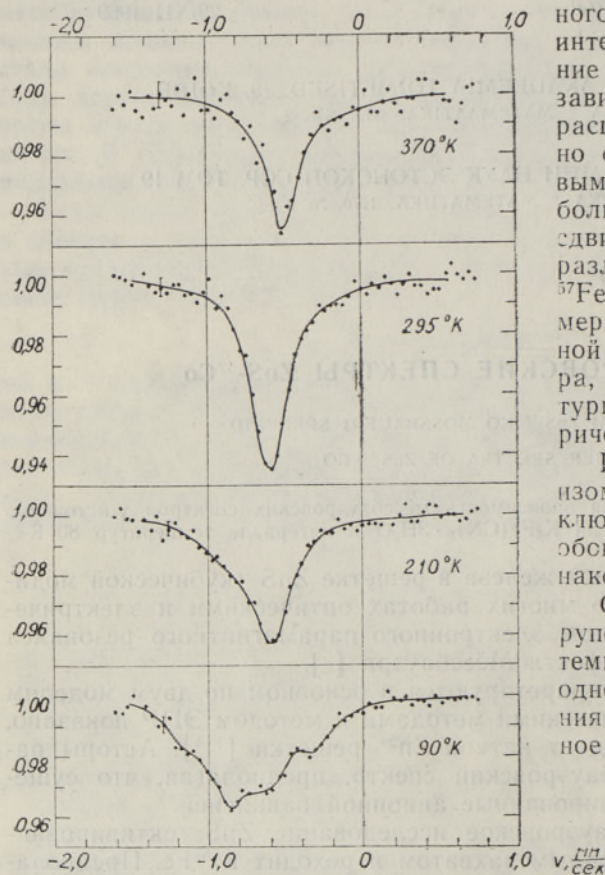
Нами проведено мёссбауэровское исследование ZnS , активированного ^{57}Co , который электронным захватом переходит в ^{57}Fe . Предполагается, что валентное состояние и месторасположение образующего иона ^{57}Fe в решетке остаются теми же, что для ионов ^{57}Co до распада [6].

Дезоксидированный ZnS и плавень $NaCl$ (3 вес. %) ввели в раствор $^{57}CoCl_2$ в HCl и H_2O и высушили. Последовала термическая обработка в атмосфере серы в течение 2-х часов при $950^\circ C$. Активность источника $\sim 0,2$ мкюри (концентрация $\sim 10^{-7} \frac{z^{57}Co}{z^{ZnS}}$).

Измерения мёссбауэровских спектров проводились спектрометром с переменной скоростью (форма сигнала скорости пилообразная) на базе многоканального анализатора LP4050. Стандартный поглотитель из $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ($7,3 \frac{mz^{57}Fe}{cm^2}$, природное железо) имел полуширину линий $(0,27 \pm 0,03)$ мм/сек, измеренную при комнатной температуре источника ^{57}Co в хrome. Температура источника $ZnS-^{57}Co$, помещенного в простой криостат, могла варьироваться в пределах $80-400^\circ K$.

При комнатной температуре наблюдалась одна нерасщепленная линия поглощения полушириной $(0,27 \pm 0,03)$ мм/сек и с изомерным сдвигом $(0,58 \pm 0,03)$ мм/сек относительно поглотителя $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$. При понижении температуры линия заметно уширялась: до $(0,90 \pm 0,06)$ мм/сек при $80^\circ K$ и приобретала более сложную структуру (см. рис.).

Зависимость изомерного сдвига всего спектра от температуры описывалась прямой с наклоном $-(6,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ мм/сек $^{\circ}$ К, который хорошо согласуется с наклоном релятивистского сдвига $-7,3 \cdot 10^{-4}$ мм/сек $^{\circ}$ К [7].



Мёссбауэровские спектры $\text{ZnS-}^{57}\text{Co}$ относительно поглотителя $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($7,3 \text{ мг } ^{57}\text{Fe}/\text{см}^2$). Температура поглотителя 295°K .

и ZnS . Грубый учет ковалентности связи, следуя работе Водкера и др. [8], приводит к 30%-ному вкладу $4s$ -электронов в суммарную электронную плотность на ядре ^{57}Fe . Данная оценка согласуется с другими оценками ковалентности связи двухвалентных примесей в ZnS [4].

Отсутствие заметного квадрупольного расщепления при высоких температурах и появление его при понижении температуры, по-видимому, можно объяснить механизмом, предложенным Р. Ингэлсом [9].

На основе полученных результатов можно заключить, что ионы железа Fe^{2+} замещают катионы Zn^{2+} основной решетки ZnS . Наблюдаемые два типа окружения могут быть связаны или катионной вакансией во второй координационной сфере (образцы изготовлялись при избытке серы), или наличием смешанной структуры ZnS (гексагональной и кубической).

Интересно отметить, что в мёссбауэровском спектре объекта ZnS-Fe , где железо вводилось как стабильный изотоп ^{57}Fe , с источником ^{57}Co

На основании температурного поведения спектр можно интерпретировать как наложение двух дублетов с различной зависимостью квадрупольного расщепления от температуры, но с приблизительно одинаковыми значениями (разница не больше $0,1 \text{ мм/сек}$) изомерных сдвигов. Если принять такое разложение спектра, то ионы ^{57}Fe имеют два окружения примерно с одинаковой электронной плотностью в области ядра, но с различным температурным ходом градиента электрического поля.

Из небольшого различия изомерных сдвигов можно заключить, что ионы железа в обоих окружениях имеют одинаковую валентность.

Сильная зависимость квадрупольного расщепления от температуры для ионов ^{57}Fe в одном из двух типов окружения указывает на двухвалентное состояние Fe^{2+} .

Меньший по сравнению с типичными значениями ($0,7 \div 1,5 \text{ мм/сек}$) — для двухвалентных ионных соединений железа) изомерный сдвиг можно объяснить, учитывая частично ковалентный характер связи в соедине-

в хроме, получалась одна уширенная линия при 300°K с изомерным сдвигом $(0,78 \pm 0,04)$ мм/сек относительно $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Образцы изготовлялись по следующей методике. В водный раствор $^{57}\text{FeSO}_4$ вводили дезоксидированный порошок ZnS без плавня, сушили при 125°C и нагревали при 950°C в течение двух часов в парах серы (концентрация $\sim 1,5 \cdot 10^{-3} \frac{e^{57}\text{Fe}}{e^{\text{ZnS}}}$).

Величина изомерного сдвига больше, чем в случае введения ^{57}Fe в виде $^{57}\text{CoCl}_2$. Данный опыт показывает, что условия синтеза ZnS-Fe или концентрация примеси имеют сильное влияние на месторасположение или окружение ионов Fe в соединении ZnS .

Авторы выражают благодарность И. Яэку за постоянный интерес к работе и помощь при обсуждении результатов и С. Рейману за участие в наладке мёссбауэровского спектрометра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jaffe P. M., Banks E., J. Electrochem. Soc., **111**, Nr. 1, 52 (1964).
2. Räuber A., Schneider J., Z. Naturforsch., **17a**, 266 (1962).
3. Title R. S., Phys. Rev., **131**, 623 (1963).
4. Holton W. S., Schneider J., Esile J., Phys. Rev., **133**, 1638 (1964).
5. Luchner K., Dietl J., Z. Phys., **176**, 261 (1963).
6. Wertheim G. K., Guggenheim H. J., Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid-State Physics, IAEA, Vienna, 1966, p. 225.
7. Pound R. V., Rebka G. A., Phys. Rev. Lett., **4**, 274 (1960).
8. Walker L. R., Wertheim G. K., Jaccarino V., Phys. Rev. Lett., **6**, 98 (1961).
9. Ingalls R., Bull. Am. Phys. Soc., **8**, 42 (1963).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/XII 1969

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 19. KÕIDE
FÜSIKA * МАТЕМАТИКА. 1970, NR. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 19
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1970, № 2

К. РЕБАНЕ, П. СААРИ, Т. ТАММ

ПРИРОДА «МУЛЬТИПЛЕТОВ» И ФОНОННОЕ КРЫЛО В СПЕКТРАХ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ ШПОЛЬСКОГО

K. REBANE, P. SAARI, T. TAMM. «MULTIPLÉTTIDE» OLEMUS JA FÖONONTIIB MÖNEDE
SPOLSKI SÜSTEEMIDE SPEKTRITES

K. REBANE, P. SAARI, T. TAMM. THE NATURE OF THE "MULTIPLÉTS" AND THE PHONON
BAND IN SPECTRA OF SOME SYSTEMS OF SHPOLSKY

С целью получить необходимые исходные данные для поисков «горячей» люминесценции $[1-3]$ в системах Шпольского, нами были предприняты эксперименты по исследованию природы «мультиплетов» в спектрах молекул 1,12 бензперилена (1,12 Б), перилена (II) и 3,4 бензпирена (3,4 Б), замороженных в н. гексане. Нами измерены спектры люминесценции при селективном возбуждении в одном компоненте «мультиплета», а также селективные спектры возбуждения для отдельных компо-