

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1974.2.09>

УДК 539.219.1:538+539.166

Э. РЕАЛО, А. ЛИИН

МЁССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХТОНКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ДИНАМИКИ ДВИЖЕНИЯ ЯДЕР Fe^{57} и Sn^{119} в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}$

Исследованы поликристаллические образцы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с примесью олова методом эффекта Мёссбауэра на ядрах Fe^{57} и Sn^{119} . Получены температурные зависимости эффективного магнитного поля (H_{ef}), сдвига спектров (δ) и относительной вероятности эффекта (ϵ) для обоих ядер в широком интервале температур 80—1000° К.

В эмиссионных мёссбауэровских спектрах образцов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}^{119m}$, помещенных во внешнее магнитное поле ($H_0 = 8$ кэ), наряду со спектром магнитной сверхтонкой структуры (СТС), характеризуемой H_{ef} (295° К) = 122 кэ, появляются линии СТС, соответствующие H_{ef} (295° К) = 150 кэ.

Обсуждаются вопросы взаимодействия примесных ионов олова с матрицей.

Интерес к мёссбауэровскому исследованию системы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ обусловлен в основном следующими обстоятельствами:

1) возможностью параллельного наблюдения резонанса на ядрах матрицы Fe^{57} и на ядрах примеси Sn^{119} , следовательно, возможностью изучения различных взаимодействий ионов примеси с матрицей;

2) интересными магнитными свойствами матрицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которая является коллинеарным антиферромагнетиком ниже температуры перехода Морина $T_M = 260^\circ\text{K}$, слабым ферромагнетиком в области $T_M < T < T_N$ и парамагнетиком выше температуры Нееля $T_N = 950^\circ\text{K}$ [1] и

3) хорошей изученностью мёссбауэровских характеристик матрицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (см., напр., [2]).

Первые мёссбауэровские исследования примесных ионов олова в окиси железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ появились недавно и посвящены выяснению особенностей перехода Морина, т. е. переориентации ядерных спинов примеси при переходе T_M [3-6].

Нами проводилось параллельное исследование характеристик мёссбауэровских спектров (МС) ядер Sn^{119} и Fe^{57} в примесных образцах $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ в широком интервале температур. Подобные эксперименты позволяют выяснить определенные корреляции в характеристиках примесных ионов и ионов матрицы, а также возможные влияния примеси на свойства матрицы. Мы предполагаем, что некоторые общие выводы о свойствах примесных ионов олова в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могут способствовать интерпретации МС примеси олова в других матрицах сложной структуры.

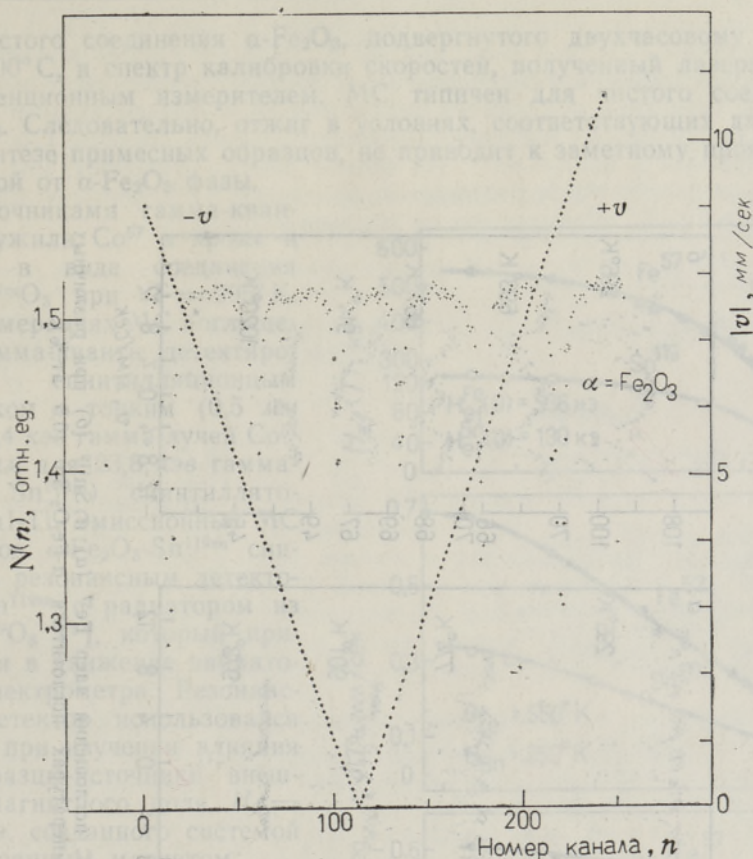


Рис 1. МС $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и соответствующий спектр скорости v , снятый лазерным интерференционным измерителем; $-v$ и $+v$ соответственно ветви отрицательной и положительной скорости движения источника относительно поглотителя.

Методика эксперимента. Порошкообразные образцы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ готовились по следующей методике. Олово, обогащенное изотопом Sn^{119} до 86%, или радиоактивное Sn^{119m} , осаждалось из раствора на порошкообразный $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ марки «ч. д. а.». Тщательно перемешанный и осушенный порошок отжигался в течение 1—2 ч на воздухе при 1200—1300°С. Концентрация олова в образцах составляла 0,5—4 ат.%. Для измерения МС необходимое количество порошкообразного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ (из расчета 0,5—0,8 мг $\text{Sn}^{119}/\text{см}^2$ или 0,8 мг $\text{Fe}^{57}/\text{см}^2$) прессовалось между двумя тонкими бериллиевыми дисками (толщина 0,2 мм) и помещалось в криостат с пенопластовой теплоизоляцией или в печь.

При измерениях МС температура образцов в течение многих часов поддерживалась постоянной в пределах $\pm(1-3)^\circ\text{K}$ электронной системой стабилизации. Для предотвращения восстановления образца, происходящего в вакууме при температурах выше 600°К [2], все измерения в диапазоне 80—1000°К производились на воздухе.

МС снимались на спектрометре постоянного ускорения. Шкала доплеровских скоростей спектрометра от 0 до ± 16 мм/сек калибровалась оптическим методом лазерным интерференционным устройством, конструкция которого создана по принципам, описанным в работе И. П. Бискара и В. Кюндига и др. [7]. В качестве примера на рис. 1 приведен

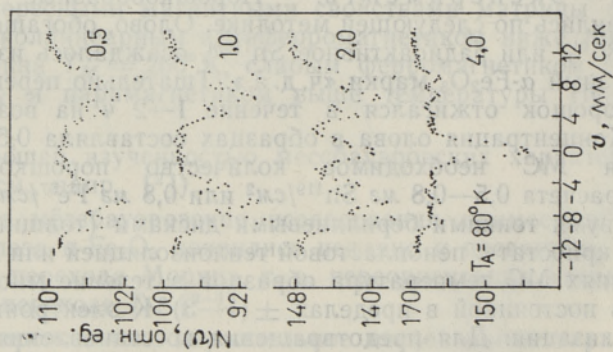


Рис. 2. МС поглощения примесных ионов олова в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при $T_A = 80^\circ\text{K}$ в зависимости от концентрации олова (в ат.%).

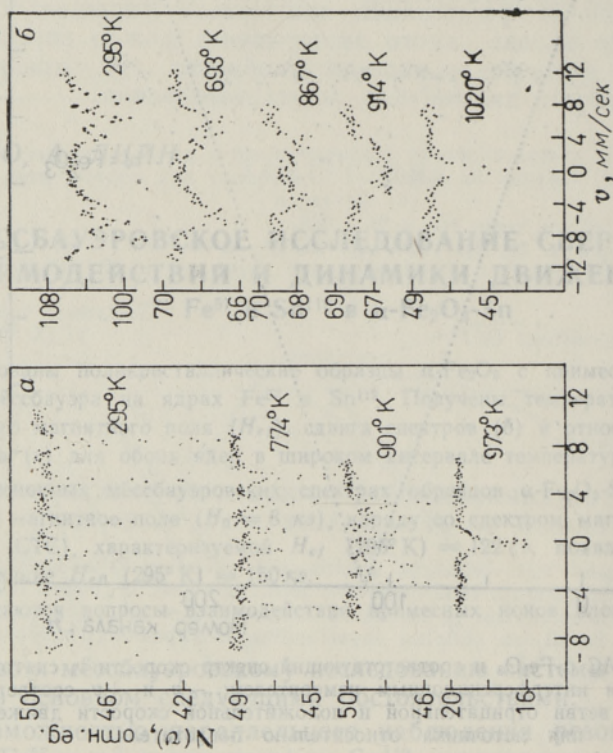
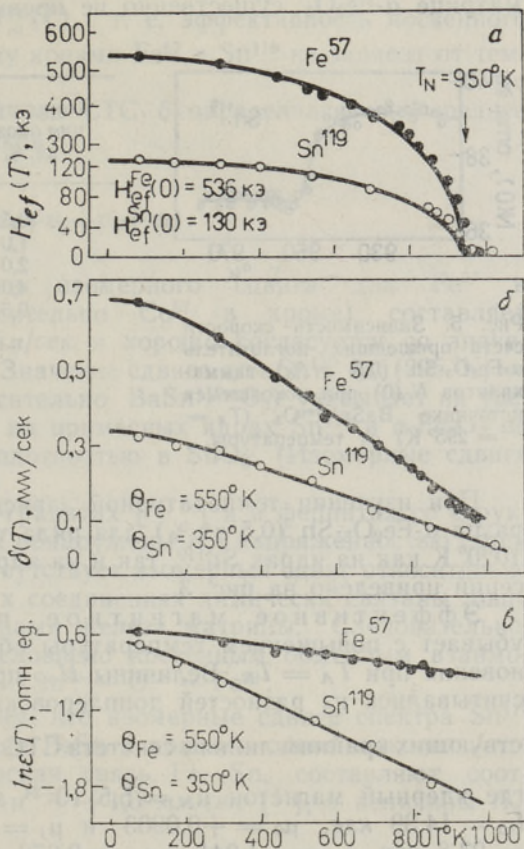


Рис. 3. МС поглощения ядер Fe^{57} (а) и Sn^{119} (б) при различных температурах поглотителя $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ (0,5 ат.%).

МС чистого соединения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, подвергнутого двухчасовому отжигу при 1200°C , и спектр калибровки скоростей, полученный лазерным интерференционным измерителем. МС типичен для чистого соединения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Следовательно, отжиг в условиях, соответствующих диффузии при синтезе примесных образцов, не приводит к заметному проявлению отличной от $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазы.

Источниками гамма-квантов служили Co^{57} в хrome и $\text{Sn}^{119\text{m}}$ в виде соединения $\text{BaSn}^{119\text{m}}\text{O}_3$ при $T = 295^\circ\text{K}$. При измерениях МС поглощения гамма-кванты детектировались сцинтилляционным счетчиком с тонким (0,5 мм для 14,4 кэв гамма-лучей Co^{57} и 1,5 мм для 23,8 кэв гамма-лучей $\text{Sn}^{119\text{m}}$) сцинтиллятором NaI-Tl . Эмиссионные МС образцов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}^{119\text{m}}$ снимались резонансным детектором $\text{Sn}^{119\text{m}}$ с радиатором из $\text{BaSn}^{119}\text{O}_3$ [8], который приводился в движение вибратором спектрометра. Резонансный детектор использовался также при изучении влияния на образцы-источники внешнего магнитного поля $H_0 = 8$ кэ, созданного системой с постоянным магнитом.

Рис. 4. Температурные зависимости *a* — $H_{\text{ef}}(T)$, *б* — $\delta(T)$ и *в* — $\ln f(T)$ на ядрах Fe^{57} и Sn^{119} в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ (0,5 ат.%). Сплошные линии соответствуют кривой Бриллюэна для $S = 5/2$ (*a*) и рассчитанным в дебаевском приближении температурным зависимостям температурного (релятивистского) сдвига $\delta_T(T)$ (*б*) и фактора Дебая—Валлера $f'(T)$ (*в*).



Зависимость МС от концентрации олова в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показана на рис. 2. При низких концентрациях примеси наблюдаются только уширенные линии хорошо разрешенной магнитной сверхтонкой структуры (СТС), возникающей как результат расщепления ядерных подуровней Sn^{119} сильным магнитным полем, индуцированным на ядрах примесных ионов олова магнитными ионами Fe^{3+} матрицы.

При повышении концентрации олова (выше 2 ат.%), кроме упомянутых линий СТС, появляется также заметно уширенная линия ($\Gamma_{\text{эксп}} = (1,6\text{--}2,2)$ мм/сек) около $v = 0$ мм/сек. Охлаждение образца от 295° до 80°K приводит к уширению на склонах этой линии, свидетельствующему, по-видимому, о малоэффективном сверхтонком магнитном взаимодействии некоторой доли ионов олова с ионами матрицы. Аналогичное явление наблюдалось и обсуждалось в работе П. Б. Фабричного и др. [3]. Свой вклад в пик при нулевой скорости отдают как ионы Sn^{4+} , связанные с поверхностью зерен $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так и отдельная фаза SnO_2 .

Параметры спектров СТС при 80° К, суммированные в таблице (в качестве сравнения приведен результат из [3]), свидетельствуют о том, что характеристики локального окружения (δ и H_{ef}) не зависят от концентрации олова. По значению изомерного сдвига спектры СТС нужно также приписать ионам Sn^{4+} . Из формы спектров следует, что растворимость ионов Sn^{4+} , ответственных за спектр СТС с $H_{ef} = 130$ кэ, в матрице $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ существенно не превышает 1 ат. %.

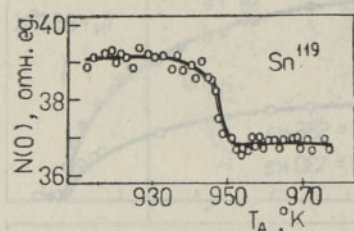


Рис. 5. Зависимость скорости счета прошедших поглотитель $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ (0,5 ат. %) гамма-квантов $N(0)$ при покоящемся источнике $\text{BaSn}^{119\text{m}}\text{O}_3$ ($T_S = 295^\circ\text{K}$) от температуры.

Концентрация олова, ат. %	Изомерный сдвиг δ , мм/сек	Эффективное магнитное поле H_{ef} , кэ
0,5	$+0,31 \pm 0,08$	130
1,0	$+0,32 \pm 0,08$	130
2,0	$+0,31 \pm 0,08$	129
4,0	$+0,25 \pm 0,08$	128
0,5		132 [3]

При изучении температурной зависимости СТС снимались МС образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ (0,5 ат. %) для ряда температур в интервале от 80 до 1020° К как на ядрах Sn^{119} , так и на ядрах Fe^{57} . Несколько МС из обеих серий приведено на рис. 3.

Эффективное магнитное поле $H_{ef}(T)$ на обоих ядрах убывает с повышением температуры образца T_A до полного его исчезновения при $T_A = T_N$. Величины H_{ef} при различных температурах рассчитывались из разностей доплеровских скоростей ($v_6 - v_1$), соответствующих крайним линиям секстета СТС по формуле $H_{ef} = \frac{(v_6 - v_1) E_0}{\mu_N (\mu_0 - \mu_1) c}$, где ядерный магнетон $\mu_N = 5,5 \cdot 10^{-24}$ эрг/эрстед, c — скорость света, $E_0 = 14,39$ кэв, $\mu_0 = +0,0903$ и $\mu_1 = -0,155$ для ядер Fe^{57} и $E_0 = 23,8$ кэв, $\mu_0 = -1,041$ и $\mu_1 = 0,672$ для ядер Sn^{119} , и приведены на рис. 4а.

Из экспериментальных зависимостей $H_{ef}(T)$ определялись экстраполированные значения $H_{ef}^{\text{Fe}}(0^\circ\text{K}) = 536$ кэ и $H_{ef}^{\text{Sn}}(0^\circ\text{K}) = 130$ кэ.

В целях более точного определения T_N измерялась скорость счета $N(0)$ проходящих поглотитель гамма-квантов при покоящемся источнике ($v = 0$ мм/сек) $\text{BaSn}^{119\text{m}}\text{O}_3$ в ходе медленного (линейного во времени) повышения температуры поглотителя со скоростью $\sim 0,25^\circ\text{K}/\text{мин}$. При температуре T_N скорость счета падает до постоянной величины в пределах $\sim 10^\circ\text{K}$ (рис. 5) (благодаря исчезновению СТС и появлению одной линии поглощения в парамагнитной области со сдвигом $\pm 0,05$ мм/сек). Полученное нами среднее значение $T_N = (950 \pm 5)^\circ\text{K}$ хорошо согласуется со значениями T_N чистого соединения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [1, 2] и служит доводом в пользу того, что введение малых количеств примеси олова ($\leq 0,5$ ат. %) не изменяет T_N матрицы.

С учетом экспериментальных значений $H_{ef}(0)$ и T_N построена кривая Бриллюэна для $S = 5/2$ (иону Fe^{3+} , как известно, соответствует электронная конфигурация $^6S_{5/2}$). Из рис. 4а видно, что кривая Бриллюэна $S = 5/2$ в общих чертах правильно описывает экспериментальную зави-

симось $H_{ef}(T)$, однако, с типичными для чистого соединения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [2] отклонениями.

Оказывается, что определенное из экспериментальных данных отношение $\frac{H_{ef}^{\text{Sn}}(T)/H_{ef}^{\text{Sn}}(0)}{H_{ef}^{\text{Fe}}(T)/H_{ef}^{\text{Fe}}(0)}$ равняется $1,00 \pm 0,03$ во всем температурном интервале $80\text{--}950^\circ\text{K}$. Следовательно, изменение $H_{ef}^{\text{Sn}}(T)$ с точностью $\pm 3\%$ следует за изменением $H_{ef}^{\text{Fe}}(T)$, т. е. эффективность косвенного обменного взаимодействия между ионами Fe^{57} и Sn^{119} не зависит от температуры.

Изомерный сдвиг спектров СТС δ определялся как среднее из позиций четырех внешних пиков

$$\delta = \frac{1}{4}(v_1 + v_2 + v_5 + v_6).$$

Экспериментальная величина изомерного сдвига для Fe^{57} в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ (0,5 ат.%) (относительно Co^{57} в хrome) составляет $\delta_{\text{Fe}}(295^\circ\text{K}) = +(0,58 \pm 0,05)$ мм/сек и хорошо согласуется со значениями для чистого $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [2, 9]. Значение сдвига для Sn^{119} $\delta_{\text{Sn}}(295^\circ\text{K}) = +(0,28 \pm 0,08)$ мм/сек (относительно $\text{BaSn}^{119\text{m}}\text{O}_3$) указывает на увеличение электронной плотности на примесных ядрах Sn^{119} в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по сравнению с соответствующей плотностью в SnO_2 . (Изомерные сдвиги для BaSnO_3 и SnO_2 равны [10]).

В редкоземельных ферритах-гранатах [11, 12] и в ферритах со структурой перовскита [13], в которых обнаружены H_{ef} напряженностью сотен кэ на примесных ядрах Sn^{119} , отсутствует изомерный сдвиг относительно SnO_2 , значит, ионы олова в этих соединениях химически связаны лишь с ионами кислорода, а не с ионами железа матрицы. Следовательно, H_{ef} на ядрах ионов олова обусловлено косвенным обменным взаимодействием по схеме $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Sn}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$.

В качестве сравнения отметим, что изомерные сдвиги спектра Sn^{119} в интерметаллическом соединении FeSn и примеси олова в железе, где осуществляется прямая химическая связь Fe-Sn , составляют соответственно $\sim +2,0$ мм/сек [14] и $\sim +1,6$ мм/сек [15], а величины H_{ef} не превышают десятков кэ.

Учитывая сказанное, а также значения δ_{Sn} , H_{ef}^{Sn} для примесных ионов олова в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и неизменность отношения $H_{ef}^{\text{Sn}}/H_{ef}^{\text{Fe}}$, можно полагать, что H_{ef} на ядрах Sn^{119} (или преобладающая часть его) обусловлено также косвенным обменным взаимодействием по схеме, описанной Р. Э. Ватсоном и А. Ж. Фриманом [16]. Небольшое изменение изомерного сдвига спектров Sn^{119} в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ против сдвига в SnO_2 можно объяснить скорее модифицированием связи ионов олова с кислородным окружением, чем прямыми связями с ионами железа. Параметры кристаллических решеток $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и SnO_2 существенно различаются.

Как следует из рис. 4б, температурные зависимости сдвигов $\delta(T)$ спектров СТС образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ (0,5 ат.%) в пределах ошибок удовлетворительно объясняются температурным (релятивистским) сдвигом в дебаевском приближении (см., напр., [17]):

$$\delta_T(T) = -\frac{E(T)}{2Mc} = -\frac{1}{2Mc} \left[\frac{3kT^4}{\theta^3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + E_0 \right],$$

где $\delta_T(T)$ — температурный сдвиг, выраженный в единицах скорости, $E(T)$ — средняя внутренняя энергия атомов в решетке, E_0 — нулевая энергия атомов, T — температура образца, θ — дебаевская температура кристалла.

В высокотемпературном пределе наклон зависимости постоянен $\frac{\delta_T(T)}{\Delta T} = -\frac{3}{2} \frac{k}{Mc}$ и соответствующие значения, как известно, равны $-7,31 \cdot 10^{-4}$ мм/сек °К для Fe^{57} и $-3,50 \cdot 10^{-4}$ мм/сек °К для Sn^{119} .

Из факта, что $\delta(T)$ можно объяснить только температурной зависимостью температурного сдвига, следует, что в исследованном образце отсутствует заметная температурная зависимость изомерного сдвига для обоих ядер или, другими словами, температурными изменениями электронной плотности на ядрах Fe^{57} и Sn^{119} в интервале от 80 до 950 °К можно пренебречь.

Квадрупольное взаимодействие. Вывод о температурной стабильности электронной плотности на ядрах подтверждается также постоянством величины квадрупольного расщепления образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ (0,5 ат.%) в интервале 80—950 °К, которая выражается как разность расстояний линий СТС: $\Delta' = (v_2 - v_1) - (v_6 - v_5)$. Среднее значение для Fe^{57} составляет $\Delta'_{\text{Fe}} = +(0,41 \pm 0,02)$ мм/сек и для Sn^{119} $\Delta'_{\text{Sn}} = -(0,32 \pm 0,08)$ мм/сек. Экспериментальная величина Δ в парамагнитной области ($T > T_N$) для ядер Fe^{57} может быть найдена непосредственно из расстояния компонентов дублета, которое выражается как $\Delta = \frac{1}{2} e^2 q Q$, где e — положительный элементарный заряд, q — градиент электрического поля, Q — квадрупольный момент ядра.

В случае Sn^{119} при $T > T_N$ получается одиночная линия с шириной на полувысоте $\Gamma_{\text{экср}} = (1,05 \pm 0,08)$ мм/сек. Проводилось разложение этой линии на два компонента с шириной $\Gamma = (0,78 \pm 0,05)$ мм/сек, которая соответствует ширине линий МС применяемого источника и поглотителя BaSnO_3 толщиной 0,5 мг $\text{Sn}^{119}/\text{см}^2$. Наши результаты $\Delta = (0,42 \pm 0,05)$ мм/сек для Fe^{57} и $\Delta = (0,35 \pm 0,08)$ мм/сек для Sn^{119} позволяют найти углы ϑ между направлением спина ядра и главной осью градиента электрического поля (ГЭП) для обоих ядер по формуле $\Delta' = \Delta(3\cos^2 \vartheta - 1)$. Оказывается, что в образце $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ (0,5 ат.%) в интервале температур $T_M < T < T_N$ спин ядра Fe^{57} с главной осью ГЭП составляет угол $\vartheta \approx 90^\circ$, в то время как для примесных ядер Sn^{119} соответствующий угол $\vartheta = (37 \pm 15)^\circ$. Найденное значение для Sn^{119} можно сравнить с величиной $\vartheta = (25 \pm 8)^\circ$, определенной в работе [5].

Нами не обнаружен переход Морина (при $T_M = 260^\circ\text{K}$ в чистом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) со скачкообразным изменением величины квадрупольного расщепления для ядер Fe^{57} , а также для примесных ядер Sn^{119} в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [3]. В МС образцов с низкими концентрациями олова (0,5 и 1,0 ат.%) при 80° К наблюдается лишь заметное уширение линии (особенно 2-го и 5-го компонентов). Отсутствие перехода Морина в наших образцах можно понять, если учесть найденную в работе [6] закономерность понижения T_M при увеличении концентрации олова. Например, концентрации олова 0,43 ат. % соответствует $T_M = 78^\circ\text{K}$.

Понижение T_M объясняется стабилизирующим влиянием зарядокомпенсирующих Fe^{2+} -ионов, которые появляются в ближайшем окружении Sn^{4+} -ионов примеси, замещающих ионы Fe^{3+} матрицы [6].

Относительная вероятность резонансного эффекта. Определенную информацию о динамике ионов Sn^{4+} в решетке $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можно извлечь из температурной зависимости относительной

вероятности резонансного эффекта $\varepsilon(T)$, которая определяется из площадей над кривой поглощения. Оказывается, что экспериментальные значения $\varepsilon(T)$ (рис. 4в) для обоих ядер в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ (0,5 ат. %) можно качественно правильно описать температурной зависимостью фактора Дебая—Валлера $f'(T)$ в дебаевском приближении:

$$\varepsilon(T) \sim f'(T) = \exp \left\{ -\frac{6R}{k\theta} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 \int_0^{\theta/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right\},$$

где R — энергия отдачи свободного ядра, θ — температура Дебая.

Определенные нами эффективные дебаевские температуры $\theta_{\text{Fe}} = (550 \pm 50)^\circ\text{K}$ для ядер Fe^{57} матрицы и θ_{Sn} (350 ± 20) $^\circ\text{K}$ для примесных ядер Sn^{119} качественно подтверждают общие представления о динамике тяжелых примесных ионов в более легкой матрице. Примером такой системы служит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}$, где $m_{\text{Sn}}/m_{\text{Fe}} = 2,06$.

Тяжелая примесь, как известно, участвует преимущественно в низкочастотных колебаниях решетки, поэтому для нее характерен более быстрый спад $f'(T)$ с повышением температуры против соответствующего изменения для матрицы. Во многих случаях $f'(T)$ примесных ядер в дебаевском приближении хорошо описывается при замещении дебаевской температуры матрицы эффективной температурой Дебая, в нашем случае, следовательно, $\theta_{ef} = \theta_{\text{Fe}}(m_{\text{Fe}}/m_{\text{Sn}})^{1/2}$, где m_{Fe} и m_{Sn} — массы атомов железа и олова соответственно. Полученная оценка $\theta_{ef} = (380 \pm 30)^\circ\text{K}$ в пределах ошибок совпадает с $\theta_{\text{Sn}} = (350 \pm 20)^\circ\text{K}$. Найденное совпадение θ_{ef} и θ_{Sn} , а также удовлетворительное описание экспериментальных данных $\varepsilon(T)$ дебаевским приближением в сложной решетке $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ несколько неожиданно и еще раз указывает на слабую чувствительность величины $f'(T)$ к особенностям фононного спектра.

Большие ошибки в наших определениях θ не позволяют сделать определенных заключений об изменениях силовых постоянных при замещении ионов Fe^{3+} ионами Sn^{4+} .

Эмиссионные МС образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}^{119m}$ (общее содержание олова ~ 1 ат. %) также представляют собой характерные секстысы линий СТС. Несмотря на лучшее разрешение резонансного детектора $\text{BaSn}^{119}\text{O}_3$, линии разрешены хуже по сравнению с МС поглощения (рис. 6). Параметры эмиссионных спектров H_{ef}^{Sn} (295°K) = (122 ± 3) кэ и $\delta_{\text{Sn}} = -(0,18 \pm 0,05)$ мм/сек (нужно учитывать противоположность знака δ в эмиссионной и абсорбционной спектроскопии) в пределах ошибок согласуются с таковыми, определенными из МС поглощения.

Наложение на образец перпендикулярного пучку гамма-квантов внешнего магнитного поля $H_0 = 8$ кэ не оказывает заметного влияния на величину H_{ef}^{Sn} основного спектра СТС, как и следовало ожидать из оценки возможного изменения $\Delta H_{ef} = |H_{ef} - (H_{ef}^2 + H_0^2)^{1/2}| \approx 0,3$ кэ. Величина ΔH_{ef} на порядок меньше ошибки ± 3 кэ в экспериментальных значениях H_{ef}^{Sn} . Интересной особенностью МС, снятых при $H_0 = 8$ кэ, является появление дополнительных линий вне пределов линий СТС, наблюдаемой при $H_0 = 0$ кэ. Обнаруженные линии следует приписать другой структуре СТС с $H_{ef} = 150$ кэ и $\delta \approx -(0,1 - 0,2)$ мм/сек, остальные линии которой налагаются на МС с $H_{ef} = 122$ кэ.

Понижение температуры образца до 212°K приводит к увеличению расстояния между линиями, т. е. к возрастанию H_{ef} до 160 кэ. Очевидно, часть ионов Sn^{4+} в матрице данного образца испытывает более эффективный механизм участия в косвенном обменном взаимодействии с ионами Fe^{3+} по сравнению с рассмотренной ранее. H_{ef} столь большой

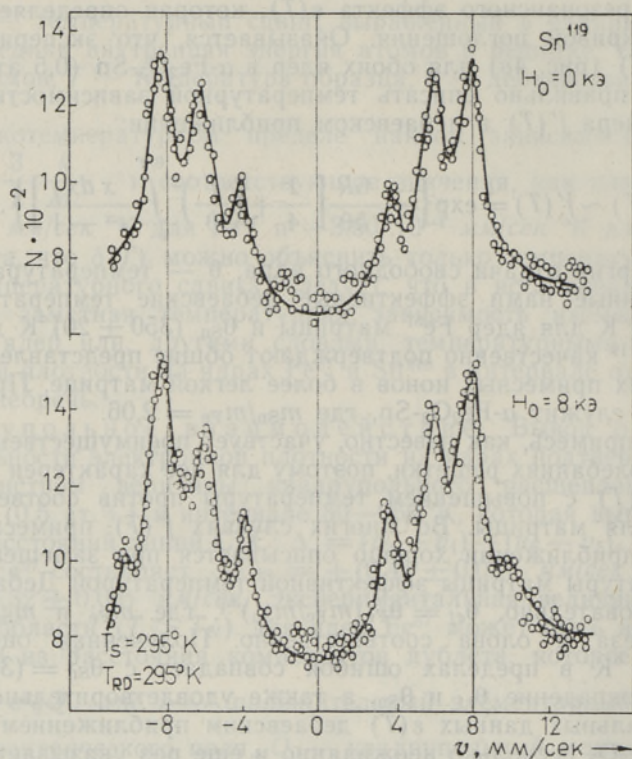


Рис. 6. Эмиссионные МС образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}^{119m}$ (~ 1 ат.%) при отсутствии $H_0 = 0$ (а) и наличии внешнего магнитного поля $H_0 = 8$ кэ (б).

напряженности на ядрах Sn^{119} наблюдались при относительно высоких температурах (200—300)°К только в редкоземельных ферритах-гранатах [11, 12]. Наличие в нашем образце более эффективного косвенного обмена, а также изменение сдвига свидетельствуют в пользу изменения структуры кристаллической решетки около некоторой доли примесных ионов олова, так как косвенный обмен через ионы O^{2-} зависит от угла между связями $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ и $\text{O}^{2-} - \text{Sn}^{4+}$ [18].

Возможно, что при высокотемпературном синтезе образцов часть $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ переходит в магнетит Fe_3O_4 . Пока, к сожалению, ничего не известно о мёссбауэровских характеристиках примесных ионов олова в Fe_3O_4 . Изменение локального окружения примеси Sn^{119m} может быть обусловлено также химическими последствиями предшествующего мёссбауэровскому ядерного изомерного перехода.

Вопрос о том, почему наблюдаемая дополнительная СТС отчетливо проявляется только при наложении на образец внешнего магнитного поля, не совсем ясен и требует дополнительных экспериментов. По-видимому, происходит какой-то процесс стабилизации (ориентации) магнитных моментов ионов железа (или олова) во внешнем поле. Эксперимент показывает, что дополнительные линии СТС наблюдаются как для связанного в эпоксидной смоле, так и для несвязанного порошка, т. е. роль внешнего поля не сводится к макроориентации отдельных зерен.

Авторы искренне благодарны К. Ребане и И. Яэку за интерес к работе, К. Митрофанову за предоставление резонансного детектора, а также Р. Коху, Х. Раудсеппу и С. Рейману за помощь при конструировании лазерного интерференционного измерителя скорости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вонсовский С. В., Магнетизм, М., 1971.
2. van der Woude F., Phys. stat. sol., 17, 417 (1966).
3. Фабричный П. Б., Бабешкин А. М., Несмеянов А. Н., Онучак В. Н., ФТТ, 12, 2032 (1970).
4. Fabritchnyi P. B., Babechkin A. M., Nesmeianov A. N., J. Phys. Chem. Solids, 32, 1701 (1971).
5. Fabritchnyi P. B., Lamykin E. V., Babechkin A. M., Nesmeianov A. N., Solid State Commun., 11, 343 (1972).
6. Ламыкин Е. В., Фабричный П. Б., Бабешкин А. М., Несмеянов А. Н., ФТТ, 15, 874 (1973).
7. Biscar I. P., Kündig W., Bömmel H., Hargrove R. S., Nucl. Instr. and Meth., 75, 165 (1969).
8. Митрофанов К. П., Илларионова Н. В., Шпинель В. С., ПТЭ, № 3, 49 (1963).
9. Kistner O. C., Sunyar A. W., Phys. Rev. Letters, 4, 412 (1960).
10. Плотникова М. В., Митрофанов К. П., Шпинель В. С., Письма ЖЭТФ, 3, 323 (1966).
11. Белов К. П., Любутин И. С., Письма ЖЭТФ, 1, 26 (1965).
12. Гольданский В. И., Трухтанов В. А., Девишева М. Н., Белов В. Ф., Письма ЖЭТФ, 1, 31 (1965).
13. Митрофанов К. П., Висков А. С., Дриккер Г. Я., Плотникова М. В., Хиен Фам Зун, Веневцев Ю. Н., Шпинель В. С., ЖЭТФ 46, 383 (1964).
14. Ligenza S., Phys. stat. sol. (b), 50, 379 (1972).
15. Kistner O. C., Sunyar A. W., Swan J. B., Phys. Rev., 123, 179 (1961).
16. Watson R. E., Freeman A. J., Phys. Rev., 123, 2027 (1961).
17. Шпинель В. С., Резонанс гамма-лучей в кристаллах, М., 1969.
18. Anderson P., Phys. Rev., 79, 350 (1950).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
27/XI 1973

E. REALO, A. LIIN

**Fe⁵⁷- JA Sn¹¹⁹-TUUMADE VASTASMÖJUDE JA LIIKUMISDÜNAAMIKA
UURIMINE ÜHENDIS α -Fe₂O₃-Sn MÖSSBAUERI EFEKTI ABIL**

Kasutades Fe⁵⁷- ja Sn¹¹⁹-tuumadel esinevat Mössbaueri efekti, uuriti tinalisandi vastasmõjusid polükristalse rauaoksiidi α -Fe₂O₃ kristallvõres. Mõlema tuuma kohta määrati efektiivse magnetvälja H_{ef} , spektri nihke δ ja suhtelise resonantsefekti suuruse ε sõltuvus temperatuurist vahemikus 80–1000 °K. Leiti hea kooskõla eksperimentaalsete sõltuvuste ja vastavate lihtsate teoreetiliste mudelite vahel.

Mössbaueri kiirgusspektris avastati välise magnetvälja $H_0 = 8kOe$ toimel ühendis α -Fe₂O₃-Sn^{119m} tekkinud täiendav magnetiline struktuur, mille spekter on iseloomustav Sn¹¹⁹ tuumadele mõjuva efektiivse magnetväljaga $H_{ef}(295^\circ K) = 150kOe$.

E. REALO, A. LIIN

**MÖSSBAUER STUDY OF HYPERFINE INTERACTIONS AND LATTICE DYNAMICS
OF Fe⁵⁷ AND Sn¹¹⁹ IN α -Fe₂O₃-Sn**

Polycrystalline samples of α -Fe₂O₃-Sn were studied using the Mössbauer effect on Fe⁵⁷ and Sn¹¹⁹ nuclei. For both nuclei, the temperature dependences of effective magnetic field H_{ef} , spectral shift δ and relative resonance effect value ε were obtained in the temperature range from 80 to 1000 °K.

The application of an external magnetic field $H_0 = 8kOe$ to the sample α -Fe₂O₃-Sn^{119m} was found to induce an additional magnetic hyperfine structure (HFS) corresponding to $H_{ef}(295^\circ K) = 150kOe$, which overlaps the HFS spectrum with $H_{ef}(295^\circ K) = 122kOe$ in the Mössbauer emission spectra.

Some problems of interaction between the impurity ions of tin and the host lattice are discussed.