

Fig. 2.  $\text{Co}^{57}$  in Al: Development of new Mössbauer line produced by interstitial atom trapping during isochronal annealing after neutron irradiation at 4.6 K

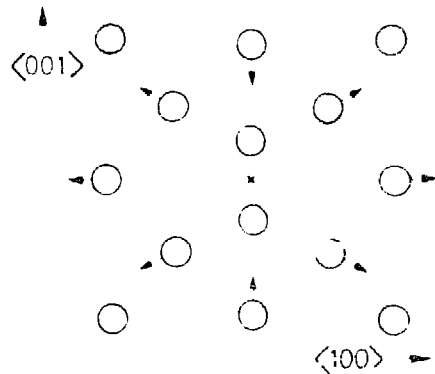


Fig. 3. Lattice relaxation around an interstitial "umbrella" in the f.c.c. lattice (after Scholz and Lehmann)

Д-р. Вончев, А. Минкова, Чан-Дък-Тхип,  
Кафедра Атомной физики, Физический факультет Софийского Университета, София, България

ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ МЕДЬ-ОЛОВО

I. Ввод

В /1/ предложен новый метод для исследования тонких поверхностных слоев при помощи эффекта Мессбауэра. В нем существенно используется обстоятельство, что созданные в результате поглощения без отдачи гамма-лучей конверсионные электроны теряют свою энергию при прохождении через вещество исследуемого образца. Мессбауэровские спектры от разных глубин образца получаются путем фокусирования на детектор электронов определенной энергии с помощью бета-спектрометра, т.е. электронов от определенного слоя заданной глубины под поверхностью.

II. Опытная установка

В описанную в /1/ опытную установку были внесены существенные улучшения, больше всего относящиеся к условиям детектирования и получения мессбауэровских спектров. Детектором служит антраценовый кристалл толщиной 0,5 мм, приклеенный непосредственно на фотоэлектрический умножитель EM I-6097S. Фотоумножитель находится в вакуумной камере спектрометра, в области максимальной интенсивности U-образного магнитного поля. Так как магнитное поле сильно уменьшает амплитуду сигнала от фотоумножителя, было необходимо обеспечение условий для нормальной работы фотоумножителя. Полное устранение влияния магнитного поля было достигнуто путем приложения соответствующего компенсирующего магнитного поля в объеме фотоумножителя. На рис. 1 показаны амплитудные спектры, полученные путем регистрации конверсионных электронов от  $\text{Sm}^{119}$  ( $E_{\text{ке}} = 19,6$  кэВ) при разных значениях тока в соленоиде, создающем компенсирующее магнитное поле. Видно, что при отсутствии компенсирующего поля, полезный сигнал теряется в шумах фотоумножителя, при сравнительно слабом токе амплитуда полезного сигнала очень близка к амплитуде шумовых импульсов, а при  $I_{\text{сод}} = 3,5$  А достигается оптимум.

Для понижения уровня шумов была разработана система для охлаждения фотоумножителя, состоящая из маленького джара, в котором помещен фотоумножитель. Джар сам обтекается азотными парами. Была достигнута температура около  $-20^{\circ}\text{C}$ , которая вполне достаточна для существенного уменьшения уровня шумов.

Для улучшения условий получения мессбауэровских спектров, в вакуумной камере был помещен электромагнитный двигатель, связанный со спектрометром постоянного ускорения.

### III. Мессбауэровские спектры, полученные бета-спектрометром

Для иллюстрации возможностей метода для исследования тонких поверхностных слоев с помощью эффекта Мессбауэра после усовершенствования опытной установки, мы исследовали проникновение кадмия в медную пластинку.

Исследовательские образцы - медные пластинки толщиной  $0,04$  мм, на которые путем вакуумного испарения нанесен слой олова (обогащенного до  $85\%$   $\text{Sn}^{119}$ ). Толщина этого слоя была около  $300 \text{ \AA}$ . После этого часть пластин нагревали в течение полминуты до около  $300^\circ\text{C}$  (проба I), а другую часть - в течение пяти минут до той же температуры. При такой обработке естественно ожидать образование диффузионных слоев интерметаллических соединений системы медь-олово. Так как нагревание проводилось в среде воздуха, вполне вероятно и образование слоя на самой поверхности образца.

На рис. 2 показаны мессбауэровские спектры пробы II. Спектры сняты при трех равных значениях  $H_\phi$  магнитного поля, т.е. они получены электронами на разных глубинах пластинки:

- Спектр наивысшего слоя; виден ясно выраженный максимум при нулевой скорости, доказавший присутствие  $\text{SnO}_2$  на поверхности пластинки. В этом спектре виден и один максимум при скорости около  $2$  мм/сек, принадлежащий вероятно, интерметаллическому соединению системы медь-олово.
- Спектр одного "среднего" слоя; максимум  $\text{SnO}_2$  уменьшается, а появляется новый максимум при скорости около  $4$  мм/сек.
- Спектр, снятый электронами, прошедшими с очень большой глубины; максимум  $\text{SnO}_2$  совсем исчезает.

На рис. 3 сопоставляются зависимости эффекта ( $N/N_{\text{max}} \cdot 100$ ) от  $H_\phi$  магнитного поля для проб равной обработки (I и II), для стеклянной пластинки с вакуумно испаренным оловом и для пластинки с "бесконечно толстым" слоем  $\text{SnO}_2$ . Кривая a относится к максимуму при нулевой скорости, полученному от "бесконечно толстого" слоя  $\text{SnO}_2$ , кривая b - к максимуму при  $2,85$  мм/сек полученному от олова, нанесенного на стеклянную пластинку, кривая d - к максимуму при  $2$  мм/сек, полученному от пробы II и кривая c - к тому же максимуму, полученному от пробы I.

Видно, что в то время как для обеих пластин эффект максимума при  $2$  мм/сек быстро уменьшается под определенной энергией ( $H_\phi = 450$  гс.см), для "бесконечно толстого" слоя  $\text{SnO}_2$  он уменьшается плавно. Глубина, при которой начинается быстрое уменьшение эффекта для проб I и II - одинакова, т.е. не зависит от времени нагревания. С другой стороны, видно, что для пробы II (кривая d) после первоначального быстрого уменьшения, эффект уменьшается уже медленнее, чем для пробы I (кривая c). Это можно объяснить проникновением на большую глубину интерметаллического соединения с изомерным сдвигом  $1,9$  мм/сек.

На том же рисунке кривая b быстро стремится к нулю при точно определенном значении  $H_\phi$  ( $380$  гс.см). Это естественно, имея ввиду невозможность для металлического олова диффундировать в стекло при температуре вакуумного испарения.

### IV. Мессбауэровские спектры поглощения интерметаллических соединений системы медь-олово

Фазовая диаграмма системы медь-олово показана на рис. 4. Видно, что при комнатной температуре стабильны фазы  $\eta$  и  $\epsilon$  /2/. Фаза  $\epsilon$  основана на соединении  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  ( $25,7$  ат. % Sn). Фаза  $\eta$  представляет соединения  $\text{Sn}_5\text{Cu}_6$ . При настоящих исследованиях было интересно проследить механизм диффузии олова в медь в случае, когда диффузионный слой имеет значительную толщину и фазы могут быть идентифицированы с помощью известных методов. Для этой цели массивный кусок меди держали в продолжении 50 часов в жидком олове, при температуре  $320^\circ\text{C}$ . Получились два ясно выраженные диффузионные слои (рис. 5). Идентификация этих слоев с  $\epsilon$  и  $\eta$  проведена путем анализа пробы рентгеновым микроанализатором "НИТАСИ-ХМА-5".

Для получения мессбауэровских спектров фаз  $\epsilon$  и  $\eta$  было необходимо получить эти соединения в чистом виде. Фаза  $\epsilon$  была получена в чистом состоянии от расплава при котором сплав с опре-

деленным весовым отношением (39% Sn и 61% Cu) держался в продолжении нескольких часов при температуре 800°C и после этого temperировался для гомогенизации, в продолжении 240 часов при температуре 320°C. Получение фазы  $\epsilon$  в чистом виде было доказано путем рентгеноструктурного анализа.

При получении фазы  $\eta$  от расплава мы встретили затруднения. Проводились опыты при разных температурах расплава при 650°C, при 400°C и при 250°C после каждого из них сплав гомогенировался в продолжении 250 часов, но всегда сплав оказывался смесью фаз  $\epsilon$  и  $\eta$  с чистым оловом. Так как для получения мессбауэровского спектра необходимо небольшое количество вещества, мы поступали так: провели диффузию олова в предварительно отшлифованном массивном куске меди при 300°C и разделили диффузионные слои механически способом (фазы  $\epsilon$  и  $\eta$  отличались по цвету и по твердости). Мессбауэровские спектры в геометрии поглощения пробы от фазы  $\epsilon$ , полученные от расплава и от диффузионного слоя идентичны. Обе спектры имеют изомерный сдвиг 1,9 мм/сек. Спектр фазы  $\eta$ , полученной от диффузионного слоя, имеет изомерный сдвиг 2,3 мм/сек. Был снят также спектр сплава медь-олово с 3 ат. % олова. Его изомерный сдвиг - 2,0 мм/сек. Мессбауэровский спектрометр был калиброван с помощью линии  $\beta$ -олова (изомерный сдвиг 2,65 мм/сек). Эти спектры показаны на рис. 6.

### Заключение

Результаты проведенных исследований иллюстрируют одну из возможностей метода, который был предложен в /1/, а именно - исследование процессов диффузии на поверхностных слоях. Теоретические исследования Краковского и Миллера /4/ количественной стороны процессов, на который основан метод, открывают возможность для численной оценки толщины поверхностных слоев порядка нескольких сот Å, что значительно повисит его ценность. Но для этой цели необходимо дальнейшее развитие их выводов и табулирование функций для их конкретного применения. Пока это не сделано и здесь мы ограничимся только качественной оценкой полученных результатов.

Значительные различия в изомерных сдвигах  $\epsilon$  и  $\eta$ , которые определяются как "электронно соединенные", показывают, что они представляют собой ясно выраженные индивиды с определенным составом. Очевидно, что их электронные конфигурации отличаются в большой степени.

При диффузии олова в медь, когда олово находится в достаточном количестве около поверхности меди, образуются две ясно разграниченные слои  $\eta$  и  $\epsilon$  фаз, рис. 5. Последовательность их расположения легко объяснима, имея ввиду их состав.

В случае, когда количество олова, нанесенного на медную поверхность, очень мало, образующий тонкий поверхностный слой состоит в основном из  $\epsilon$ -фазы, которая беднее оловом. Это видно из мессбауэровского спектра, полученного при регистрации конверсионных электронов, рис. 2. Действительно, небольшие изомерные сдвиги между двумя фазами не позволяют разделить максимумов. В нашем случае возникает и дополнительное затруднение: близкое расположение источника и поглотителя приводит к ненормально широкой линии, около 2,5 мм/сек. Несмотря на то, от рис. 2 видно, что центр тяжести максимума находится в области  $\epsilon$ -фазы.

С увеличением времени диффузии при высокой температуре, слой  $\epsilon$ -фазы стесняется, вероятнее всего за счет ее превращения в  $\alpha$ -фазу (рис. 3).

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность г. Васильке Димове, Стояну Водурову и Панке Каменове, Института металловедения и технологии металлов ВАН за содействие при получении проб и за консультации и проведение анализа образцов.

### ЛИТЕРАТУРА

- /1/ Bonchev Zv., Jordanov A., Minkova A., Nucl. Instrum. and Methods, 70(1969), 36-40
- /2/ Хансен М. и Андерко К., Структура двойных сплавов, Москва, 1962, стр. 678
- /3/ Химические применения Мессбауэровской спектроскопии, под ред. В.И. Гольданского, изд. "Мир", Москва, 1970, стр. 257
- /4/ Krakowsky R.A. and Miller, Nuclear Instrum. and Methods, 100(1972), 93-105

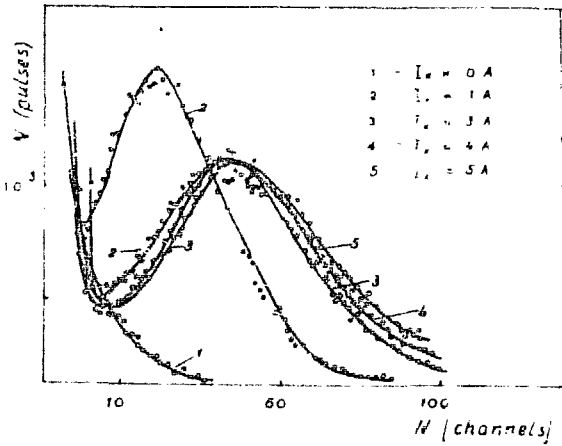


Рис.1. Амплитудные спектры конверсионных электронов из  $\text{SnO}_2$  при разных значениях тока в компенсирующей катушке.

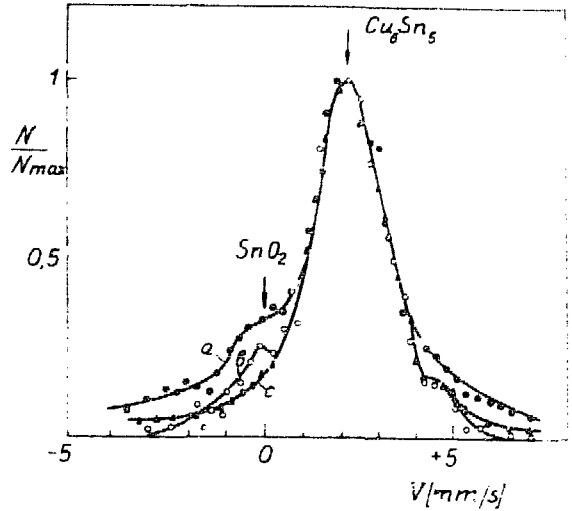


Рис.2. Мессбауэровские спектры, полученные путем регистрации конверсионных электронов, при трех разных значениях магнитного поля.

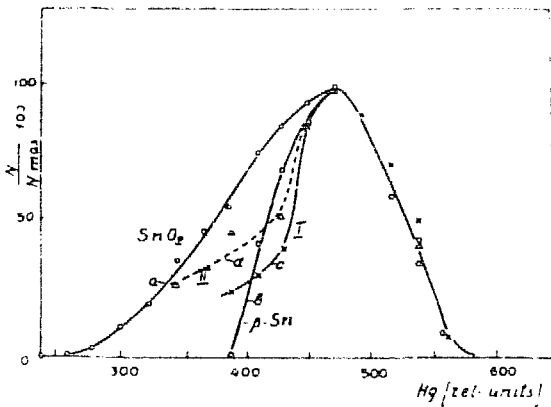


Рис.3. Зависимость эффекта для поверхностного слоя, в относительных единицах по отношению к его максимальному значению, от  $H_g$ .

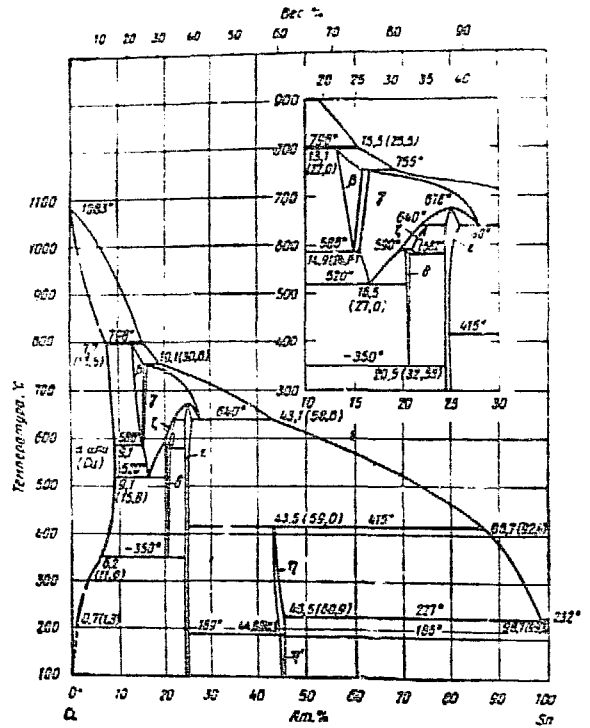
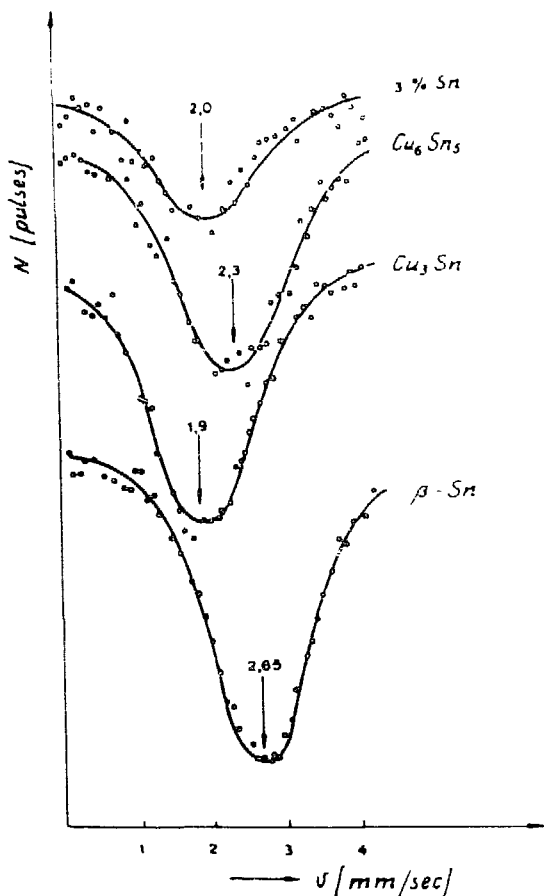


Рис.4. Фазовая диаграмма системы.

Рис.5. Фотография шлифа, показывающего образование двух слоев,  $\gamma$  и  $\epsilon$  фаз, при диффузии олова в медь.

Рис.6. Мессбауэровские спектры, полученные методом поглощения, для равных фаз системы Cu-Sn.



K. Krop, J. Korecki, J. Żukrowski, W. Karas,  
 Department of Solid State Physics, Academy of Mining and Metallurgy, Kraków, Poland.  
 J.M. Williams,  
 Department of Physics, University of Sheffield, Sheffield, U.K.

THE RELAXATION TIMES OF SUPERPARAMAGNETIC PARTICLES AS DETERMINED FROM FIELD DEPENDENT MÖSSEBAUER SPECTRA

Introduction

The relaxation behaviour of an ensemble of superparamagnetic (spm) particles not influenced by the external magnetic field has been determined theoretically and experimentally for particles with uniaxial and cubic structure /1 - 5/. For the case of spm particles in an external magnetic field there is still much to be done. For the cubic particles there is a complete lack of theory for the dependence of relaxation time on external magnetic field. Experimental results are rather incomplete, dealing with a narrow range of volumes /6, 7/ with the interpretation of these results being based on the simple Néel formula

$$\tau^{-1} = \Omega_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (1)$$

For studies using the Mössbauer technique the most frequent case is the qualitative explanation of the shape of the spectra given by spm particles. It is a common opinion that "... the fluctuations are slowed /7/, retarded /8/ by the application of an external magnetic field". This seems to be an incorrect statement in view of the theoretical results on