

## КВАДРУПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА $^{57}\text{Fe}$ и $^{119}\text{Sn}$ В АНТИМОНИДАХ 3d-МЕТАЛЛОВ

Вирченко В.А., Ткаченко Т.М.

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН РБ.  
220072 Минск, П. Бровки, 17

Антимониды 3d-металлов кристаллизуются в решетке NiAs-типа и имеют широкую область гомогенности вблизи эквиатомного состава, при этом сохраняя монофазность. Атомы 3d-металла способны занимать два типа структурно-неэквивалентных позиций: октаэдрические (MeI) и тригонально – бипирамидальные (MeII). Идеальная никельарсенидная структура предполагает, что все позиции MeI заняты, а позиции MeII свободны. Если содержание металла превышает эквиатомное, атомы частично заполняют позиции MeII. Как избыток, так и недостаток металла относительно содержания сурьмы ведут к разнообразию физических свойств образца в пределах фазы и провести однозначное соответствие состав – свойство для таких образцов невозможно. Поэтому целью данного исследования стало установление влияния избытка 3d-металла на мессбауэровские параметры, а именно – на величину квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра антимонидов 3d-металлов. Такие данные могут быть полезны при выявлении влияния состава на свойства антимонидов.

Были синтезированы образцы составов  $\text{Fe}_{1+x}\text{Sb}$ ,  $\text{Ni}_{1+x}\text{Sb}$ ,  $\text{Co}_{1+x}\text{Sb}$  и твердые растворы  $(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{Sb}$ . 1 at.% атомов сурьмы при сплавлении замещали на стабильный резонансный изотоп  $^{119}\text{Sn}$ . Проведен рентгенофазовый анализ и мессбауэровские измерения на железе и олове в области комнатных температур 295K для всех образцов. В качестве источников резонансного гамма-излучения использовали  $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$  и  $^{57\text{m}}\text{Co/Rh}$ . Спектры обрабатывали методом наименьших квадратов с целью уточнения параметров, величины изомерных сдвигов (ИС) и квадрупольных расщеплений (КР) определены в пределах точности 0,03 мм/с. Результаты исследований следующие.

### 1. Система $\text{Fe}_{1+x}\text{Sb}$ , $0 \leq x \leq 0.3$

Все мессбауэровские спектры на  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  представляют собой квадрупольно расщепленные линии. В спектре каждого состава на железе идентифицируется два подспектра, которые предположительно соответствуют железу в двух структурно-неэквивалентных позициях. Спектры на олове представляют собой одиночные дублеты. Параметры спектров приведены в таблице.

Composition	$^{57}\text{Fe}$				$^{119}\text{Sn}$	
	Fe I		Fe II		IS,mm/s	QS,mm/s
	IS,mm/s	QS,mm/s	IS,mm/s	QS,mm/s		
FeSb	0.65	0.24	0.69	0.42	2.11	1.50
$\text{Fe}_{1.1}\text{Sb}$	0.66	0.23	0.70	0.43	2.16	1.47
$\text{Fe}_{1.2}\text{Sb}$	0.67	0.24	0.67	0.44	2.15	1.50
$\text{Fe}_{1.3}\text{Sb}$	0.70	0.25	0.72	0.43	2.16	1.51

С ростом  $x$  параметры спектров (как видно из табл.) значительно не меняются. В каждом спектре присутствует также подспектр, соответствующий орторомбическому  $\text{FeSb}_2$ , с параметрами ИС=0.72мм/с, КР=1.27мм/с для Fe и ИС=3.22мм/с, КР=0.50мм/с для Sn. Видно, что для FeSb даже для  $x=0$ , небольшая часть атомов 3d-металла попадает в позиции MeII.

### 2. Системы $\text{Ni}_{1+x}\text{Sb}$ и $\text{Co}_{1+x}\text{Sb}$ , $-0.05 \leq x \leq 0.10$ .

Все спектры на  $^{119}\text{Sn}$  представляют собой квадрупольно расщепленные линии. Величины КР остаются неизменными от составов с дефицитом металла до эквиатомных составов NiSb, CoSb. С ростом содержания металла, величины КР растут пропорционально избытку металла

х. В цифрах это составляет от  $KP=0.75$  мм/с до  $KP=1.50$  мм/с для  $Ni_{1+x}Sb$  и от  $KP=0.83$  мм/с до  $KP=1.56$  мм/с для  $Co_{1+x}Sb$ .

Мессбауэровские данные для антимонидов кобальта и никеля дают возможность решать обратную задачу: по величине квадрупольных расщеплений мессбауэровских спектров определять величину  $x$  – концентрацию избыточного металла в антимонидах. Такой зависимости не было в случае антимонида железа  $Fe_{1+x}Sb$ , так как при любой концентрации металла, часть атомов попадает в позиции MeII. Атомы металла в этих позициях являются ближайшими соседями атомов олова (сурьмы) и потому определяют величину квадрупольного расщепления спектров на олове, как параметра, наиболее чувствительного к локальному окружению. В случае  $Ni_{1+x}Sb$ , когда  $x=0$ , в ближайшем окружении атомов олова располагаются только атомы металла в октаэдрических MeI позициях, что ведет к образованию наиболее симметричного локального окружения и отражается в наименьшей величине  $KP$ . С ростом  $x$ , растет число атомов металла, занимающих тригонально-бипирамидальные позиции MeII, симметрия локального окружения резонансного атома искажается, соответственно, величина  $KP$  растет.

### 3. Система $(Ni_{1-y}Fe_y)Sb$ , $0 < y \leq 1$ .

Рентгеновский анализ показал, что в системе образуется NiAs-фаза. С ростом  $y$ , параметры кристаллической решетки  $a$  и  $c$  уменьшаются. При  $y > 0$ , в небольшом количестве образуется фаза  $FeSb_2$  (не более 10%). Фазовый анализ  $FeSb_{1.98}Sn_{0.02}$  показал наличие орторомбической фазы с параметрами  $a=0.32$  нм,  $b=0.58$  нм,  $c=0.65$  нм.

Для облегчения интерпретации мессбауэровских спектров растворов, был отдельно синтезирован образец соединения  $FeSb_2$  и получены точные его мессбауэровские параметры.

Спектры образцов всех составов “ $y$ ” на  $^{57}Fe$  и  $^{119}Sn$  также, как и в случае антимонидов, представляли собой квадрупольно расщепленные линии. Для  $0 \leq y \leq 0.6$ , величина  $KP$  монотонно растет и для спектров на Fe, и спектров на Sn. Для  $y \geq 0.7$ , в спектрах на  $^{57}Fe$  появляется второй малоинтенсивный дублет. Его появление связано с появлением атомов железа в позициях MeII. В то же время, величина квадрупольного расщепления в спектрах олова начинает расти с того же значения избытка металла  $y=0.7$ , при котором появляется второй подспектр на  $^{57}Fe$ .  $KP$  на олове растет от 0.87 мм/с при  $y=0.7$ , до  $KP=1.50$  мм/с при  $y=1$ . Величина  $KP$  растет также пропорционально и в тех же пределах, как и в случае антимонидов железа и кобальта. Очевидно, этот эффект имеет ту же природу, что и в случае антимонидов.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

- 1) Квадрупольные взаимодействия на Fe и Sn в антимонидах 3d-металлов чрезвычайно чувствительны к степени заполнения тригонально-бипирамидальных позиций атомами металла, что четко отражается на параметрах мессбауэровских спектров.
- 2) Наиболее ощутимо атомы металла в тригонально-бипирамидальных позициях влияют на величину квадрупольного расщепления спектров на  $^{119}Sn$ . Характерное отношение  $c/a$  для ситуации, когда  $KP$  спектров олова максимально, соответствует 1.25. При таком соотношении реализуется ситуация с наибольшим искажением локального окружения атома металлоида (Sb or Sn), т.е. в его ближайшем окружении появляется один – два атома переходного металла.
- 3) Величину квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров антимонидов 3d-металлов можно использовать для определения концентрации сверхстехиометрических атомов металла в составе образца.