

MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

V. F. MASTEROV

Basic principles of the Mössbauer spectroscopy are presented. Main parameters of Mössbauer spectra (Mössbauer coefficient, isomer shift, quadruple and magnetic splitting) are discussed. The simple scheme for the observation of Mössbauer spectra is presented.

Излагаются основы эффекта Мёссбауэра (ядерного гамма-резонанса) и возможности его применения к исследованию электронной структуры твердых тел. Представлена простейшая схема измерения мёссбауэровских спектров и даны определения основных его параметров: коэффициента Мёссбауэра, изомерного сдвига, квадрупольного и магнитного расщеплений.

МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

В. Ф. МАСТЕРОВ

Санкт-Петербургский государственный
технический университет

ВВЕДЕНИЕ

Явление ядерного гамма-резонанса было открыто немецким физиком Р. Мёссбауэром в 1957 году и названо эффектом Мёссбауэра. В 1961 году автор этого открытия получил Нобелевскую премию, а само явление нашло широкое применение при исследованиях электронной структуры твердых тел.

Суть эффекта Мессбауэра состоит в испускании и поглощении квантов электромагнитной энергии (гамма-квантов) ядрами в твердом теле без потери энергии на отдачу. Поясним это определение. Дело в том, что атомное ядро, как и атом или ион, может находиться в основном состоянии, то есть состоянии с наименьшей энергией, и в возбужденных состояниях с более высокой энергией. Эти состояния обозначаются на диаграммах сплошными горизонтальными линиями, как это показано на рис. 1, а по вертикали откладываются значения энергии. Энергия основного состояния при этом принимается равной нулю. Энергия первого возбужденного состояния различна у разных ядер и может составлять десятки килоэлектронвольт ($1 \text{ кэВ} = 10^3 \text{ эВ}$, $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$).

В возбужденном состоянии ядро может оказать либо в результате поглощения гамма-кванта, энергия которого $\hbar\omega$ равна разности энергий между возбужденным и основным состояниями ядра, либо в результате радиоактивного распада. В первом случае происходит поглощение гамма-кванта, во втором – при переходе ядра из возбужденного состояния в основное – происходит его испускание. Если

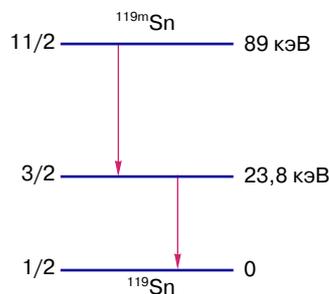


Рис. 1. Энергетическая диаграмма и схема внутрядерных переходов изотопа ^{119}Sn . Слева указаны значения спина основного и возбужденного состояний этого изотопа, а также изомера ^{119m}Sn

ядра, испускающие или поглощающие гамма-кванты, находятся в состоянии теплового движения (жидкость, газ), то при этом в соответствии с законами сохранения энергии и импульса энергия гамма-квантов будет определяться и состоянием движения ядер. Поскольку скорости движения ядер в газе или жидкости могут быть различными, то и энергии гамма-квантов будут составлять некоторый набор энергий, в результате чего линия поглощения (излучения) окажется широкой. Здесь можно привести аналогию с одинаковыми откатными орудиями, движущимися с различными скоростями; очевидно, что кинетическая энергия снарядов, выпущенных из них, будет различна. Однако если лафеты орудий упереть в неподвижную стену, то при прочих равных условиях кинетическая энергия выпущенных снарядов будет одна и та же независимо от того, из какого орудия выпущен снаряд. Аналогично при излучении гамма-кванта ядра, сравнительно жестко закрепленные в узлах кристаллической решетки твердого тела, должны испускать (поглощать) кванты практически одной и той же энергии. При этом линия излучения (поглощения) становится очень узкой, ее ширина в отдельных измерениях при низких температурах становится практически равной естественной ширине линии. Именно поэтому эффект Мёссбауэра определяют как поглощение (излучение) гамма-квантов атомными ядрами без потери энергии на отдачу (имеется в виду отдача ядра).

Очень малая ширина линии излучения гамма-квантов в эффекте Мёссбауэра была использована американскими физиками Паундом и Ребки в 1960 году для экспериментального подтверждения одного из основных выводов общей теории относительности А. Эйнштейна – красного смещения частоты электромагнитного излучения в поле тяжести Земли. Наиболее широкое применение эффект Мёссбауэра нашел в физике и химии твердого тела.

СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА. ШИРИНА СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ

В настоящее время известно более 90 изотопов, на которых наблюдается эффект Мёссбауэра. Наиболее часто в физических экспериментах используются два изотопа: ^{57}Fe и ^{119}Sn , что объясняется относительной простотой выполнения на них мёссбауэровских измерений.

Схема эксперимента для наблюдения эффекта была предложена и реализована Р.Л. Мёссбауэром в 1958 году и с тех пор лишь модернизируется. Эта схема приведена на рис. 2. Имеется источник монохромных гамма-квантов, представляющий собой вещество, содержащее короткоживущие изомеры определенных изотопов, например $^{57\text{m}}\text{Fe}$ и $^{119\text{m}}\text{Sn}$ для изотопов ^{57}Fe и ^{119}Sn с временами жизни 140 и 25,4 нс соответственно. В качестве материнских долгоживущих ядер, после распада которых образуются изомеры $^{57\text{m}}\text{Fe}$ и $^{119\text{m}}\text{Sn}$, используются ядра ^{57}Co (период

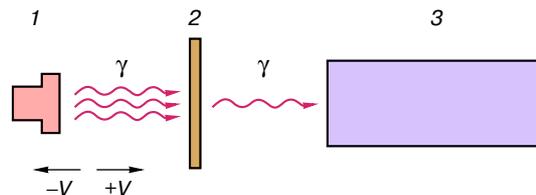


Рис. 2. Схема измерения мёссбауэровских спектров: 1 – излучатель, 2 – поглотитель, 3 – детектор гамма-квантов

полураспада 270 дней) и $^{119\text{m}}\text{Sn}$ (период полураспада 250 дней). Затем ставится поглотитель – вещество, содержащее тот же самый изотоп, что и излучатель, а за ним детектор гамма-квантов. Гамма-кванты, испускаемые излучателем, попадают на поглотитель. Те из них, энергия которых совпадает с разностью энергий возбужденного и основного состояний ядер изотопа в поглотителе, возбуждают ядро, поглощаясь при этом, и не попадают на детектор. Кванты же других частот проходят через поглотитель свободно и регистрируются детектором. Очевидно, что для того, чтобы получить спектральную линию (зависимость поглощаемых гамма-квантов от энергии), необходимо изменять энергию гамма-квантов излучателя. Поскольку спектральные линии в эффекте Мёссбауэра очень узкие, девиация (изменение) частоты гамма-квантов излучателя должна быть небольшой. Для этого используют эффект Доплера – зависимость частоты излучения электромагнитной энергии от скорости движения источника излучения. При мёссбауэровских измерениях излучатель движется со скоростью $\pm V$, поэтому вместо энергии или частоты по оси абсцисс откладывают скорость (обычно в мм/с), которая легко переводится в частоту или энергию, как будет показано ниже.

Естественная ширина линии испускаемых излучателем гамма-квантов определяется соотношением

$$\Gamma = \frac{h}{\tau}, \quad (1)$$

где h – постоянная Планка, τ – время жизни короткоживущего изотопа в возбужденном состоянии.

Будем считать для простоты, что мёссбауэровские атомы жестко закреплены в кристалле, имеющем высокосимметричную кубическую кристаллическую решетку, а излучатель и поглотитель имеют одинаковую химическую формулу, например CaSnO_3 . Если излучатель и поглотитель неподвижны один относительно другого, то, как отмечалось выше, в поглотителе реализуется условие резонансного поглощения гамма-квантов, испускаемых излучателем. Если же излучатель движется со скоростью $\pm V$, то энергия испускаемых излучателем

гамма-квантов за счет эффекта Доплера будет меняться в пределах

$$\Delta E = \pm E_0 \frac{V}{c},$$

где E_0 – разность энергий между возбужденным и основным состояниями мёссбауэровского ядра (энергия изомерного перехода); c – скорость света. Следовательно, часть гамма-квантов, испускаемых излучателем, энергия которых отличается от E_0 , будет свободно проходить через поглотитель. Зависимость скорости счета N детектора от скорости движения источника V и называется мёссбауэровским спектром. Типичный вид этого спектра приведен на рис. 3.

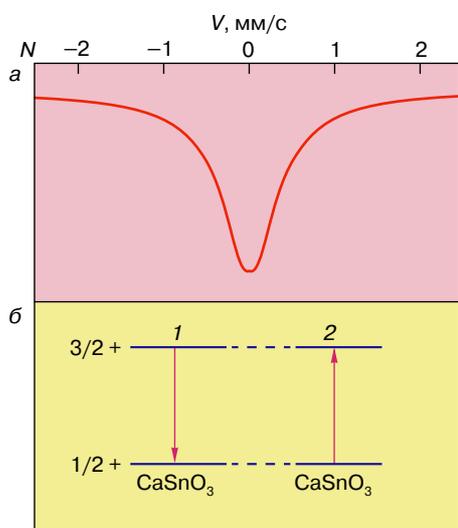


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр (а) и схема ядерных переходов (б) в излучателе (1) и поглотителе (2). Излучатель $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$, поглотитель – $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$

Ширина экспериментального спектра, определяемая на полувысоте линии,

$$\Gamma_{\text{экс}} = 2\Gamma,$$

то есть экспериментальный спектр должен иметь ширину, равную удвоенной естественной ширине спектральной линии. Это связано с тем, что форма линии мёссбауэровского спектра является результатом наложения линий излучателя и поглотителя.

КОЭФФИЦИЕНТ МЁССБАУЭРА

Выше мы рассматривали ядра, жестко закрепленные в твердом теле, и указали, что только в этом случае реализуется резонансное поглощение поглотителем гамма-квантов, испускаемых излучателем. Если же ядро свободно, то излучение гамма-кванта сопровождается появлением энергии отдачи ядра

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2},$$

где M – масса ядра. В этом случае гамма-квант имеет энергию, отличную от энергии изомерного перехода на величину E_R :

$$\hbar\omega = E_0 - E_R.$$

Обычно энергия отдачи равна приблизительно 10^{-2} эВ, но этого достаточно для того, чтобы резонансное поглощение исчезло. Поэтому эффект Мёссбауэра и наблюдается только в твердых телах.

В реальном твердом теле атомные ядра при конечных температурах (выше абсолютного нуля) совершают тепловое колебательное движение относительно некоторого равновесного положения. Поэтому более адекватной является модель твердого тела, согласно которой кристалл представляет собой совокупность жестко закрепленных осцилляторов, энергия колебательного движения каждого из которых может быть записана в виде

$$E = \hbar\omega(n + 1/2),$$

где $\hbar = h/(2\pi)$, ω – частота колебаний, $n = 0, 1, 2, \dots$

Увеличение (уменьшение) n на единицу рассматривается как исчезновение (появление) фоновых квантов тепловых колебаний кристаллической решетки. В связи с этим наряду с безотдачным испусканием (поглощением) гамма-квантов в твердом теле будут излучаться и гамма-кванты, энергия которых отличается от энергии изомерного перехода на $\pm\hbar\omega$, $\pm 2\hbar\omega$ и т.д. Чем выше температура тела, тем больше в нем фононов. Следовательно, с повышением температуры число безотдачных гамма-квантов уменьшается. Вероятность испускания f (поглощения f') гамма-квантов без отдачи и называется коэффициентом Мёссбауэра. Этот коэффициент всегда меньше единицы, поэтому даже при неподвижном излучателе при измерениях мёссбауэровских спектров скорость счета детектора будет отличаться от нуля (детектор регистрирует гамма-кванты, испускаемые с отдачей и прошедшие через поглотитель). Очевидно, что чем выше температура, тем меньше коэффициент Мёссбауэра.

ИЗОМЕРНЫЙ СДВИГ

Если излучатель и поглотитель содержат одни и те же изотопы, но их электронные структуры различны, например разное число внешних (валентных) электронов, или различны типы химической связи в веществах излучателя и поглотителя, то энергии переходов для ядра источника гамма-квантов и ядра-поглотителя оказываются также различными. Это обусловлено тем, что энергии основного и возбужденного состояний атомного ядра кроме всего прочего определяются и электронно-ядерным (сверхтонким) взаимодействием. В результате любая

перестройка внешней оболочки мёссбауэровского атома приводит к изменению энергии испускаемых (поглощаемых) гамма-квантов. Наличие разности в энергии перехода для излучателя и поглотителя приводит к тому, что при неподвижном излучателе не наблюдается резонансного поглощения гамма-квантов в поглотителе. Для того чтобы зарегистрировать мёссбауэровский спектр в этом случае, необходимо изменить энергию гамма-квантов, испускаемых излучателем, что достигается движением излучателя со скоростью $\pm V$, то есть использованием эффекта Доплера, о чем говорилось выше.

На рис. 4 представлен в качестве примера мёссбауэровский спектр изотопа олова ^{119}Sn для излучателя $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ и поглотителя $^{119}\text{SnTe}$. В излучателе олово находится в зарядовом состоянии Sn^{4+} , а в поглотителе — Sn^{2+} . В результате центр линии мёссбауэровского спектра поглотителя сдвинут относительно исходного перехода на $V = 3,55$ мм/с. Этот сдвиг и называется изомерным сдвигом мёссбауэровского спектра. Таким образом, мы приходим к выводу, что по величине изомерного сдвига при известном зарядовом состоянии мёссбауэровских атомов в излучателе можно определить зарядовое состояние аналогичных атомов в поглотителе.

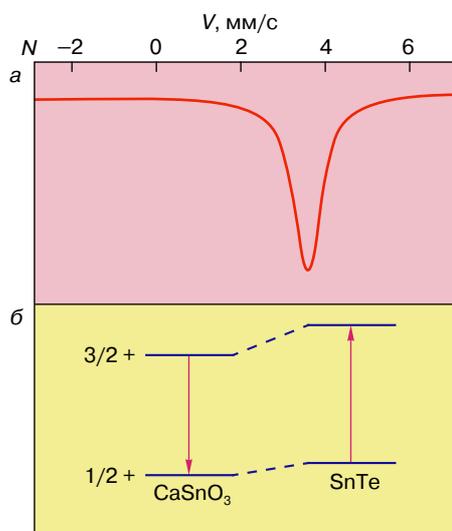


Рис. 4. Мёссбауэровский спектр (а) и схема ядерных переходов (б) в случае, когда ионы одного элемента находятся в разных зарядовых состояниях (иллюстрация изомерного сдвига). Излучатель $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$, поглотитель $^{119}\text{SnTe}$

КВАДРУПОЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ

В кристаллической решетке твердого тела каждый атом находится в окружении ближайших соседей. В бинарных и более сложных соединениях атом металла, например, окружен и химически связан с несколькими атомами неметалла. Рассмотрим для

простоты ионный кристалл, в котором будем предполагать химическую связь, имеющую чисто электростатическую природу, то есть атом металла отдает валентные электроны (или часть их) неметаллическому атому. В результате атом металла превращается в положительный ион (катион), а атом неметалла — в отрицательный ион (анион). Таким образом, ядро металлического атома оказывается в электрическом поле, создаваемом отрицательно заряженными анионами. Это поле называется кристаллическим.

Выше мы рассматривали высокосимметричный кубический кристалл. Если же мёссбауэровское ядро находится в кристаллическом поле, симметрия которого ниже кубической, то электрическое поле на ядре неоднородно. При этом энергетический уровень ядра, имеющего собственный механический момент (спин) больше $(1/2)\hbar$, расщепляется, то есть появляются несколько энергетических уровней, число которых определяется значением спина ядра. Причиной расщепления является взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра с неоднородным кристаллическим полем, неоднородность которого характеризуется так называемым градиентом электрического поля (ГЭП). В свою очередь, электрический квадрупольный момент существует только у ядер, спин которых $I > 1/2$. В частности, у изотопов ^{57}Fe и ^{119}Sn спин основного состояния равен $1/2$ и возбужденного $3/2$. В неоднородном электрическом поле энергетический уровень основного состояния остается нерасщепленным, а возбужденного расщепляется на два, как показано на рис. 5. В результате мёссбауэровский спектр содержит две линии (рис. 5), расстояние между которыми определяется энергией квадрупольного взаимодействия.

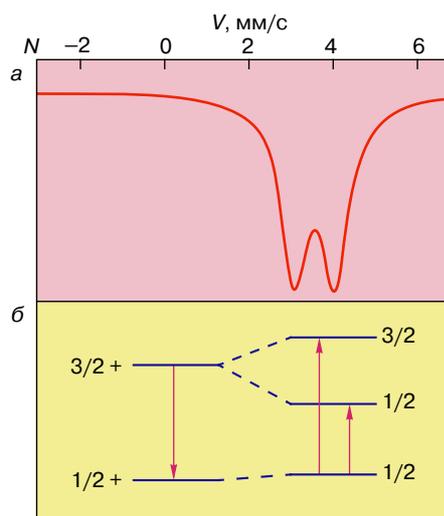


Рис. 5. Квадрупольное расщепление в мёссбауэровском спектре и схема ядерных переходов. Излучатель $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$, поглотитель ^{119}SnS

На самом деле существуют два источника ГЭП: заряды окружающих ядро ионов (кристаллический ГЭП) и несферическое распределение в пространстве валентных электронов атома или иона (валентный ГЭП). Окружающие мёссбауэровский атом ионы вносят вклад в ГЭП только в том случае, если симметрия окружения ниже кубической, а валентные электроны самого мёссбауэровского атома или иона — если их распределение отлично от сферического (в частности, полностью или наполовину заполненные электронные оболочки не дают вклада в ГЭП). Если структура металла известна, а заряды ионов окружения принять точечными, то значение ГЭП в месте расположения мёссбауэровского ядра можно получить из прямых расчетов электростатического поля. Однако это не будет истинное значение ГЭП в месте расположения ядра. Дело в том, что неоднородное кристаллическое поле деформирует электронные оболочки мёссбауэровского атома (иона), что приводит к появлению дополнительного ГЭП от собственного атома, обычно усиливающего ГЭП, создаваемый внешними зарядами. Это явление называется антиэкранированием, оно может быть проанализировано количественно.

Валентный ГЭП в большинстве случаев превышает ГЭП от внешних зарядов, что обусловлено малыми расстояниями от валентных электронов до ядра по сравнению с расстояниями от ядра до ионов окружения. Эта часть градиента электрического поля также изменяется за счет экранирования или антиэкранирования внутренних оболочек мёссбауэровского атома.

Таким образом, квадрупольное расщепление мёссбауэровских спектров позволяет получить информацию о симметрии окружения мёссбауэровского атома.

МАГНИТНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ МЁССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ

Энергия ядра может изменяться не только в результате квадрупольного электрического взаимодействия, но и магнитного. Если в месте расположения ядра действует магнитное поле \mathbf{V} , а ядро имеет отличный от нуля магнитный момент μ , то энергия ядра в магнитном поле равна

$$E_{\mu} = -\mu \mathbf{V}. \quad (2)$$

При классическом описании скалярное произведение векторов магнитного момента и магнитного поля может принимать любые значения от μV до $-\mu V$, то есть энергия ядра может изменяться непрерывно.

На самом деле это изменение энергии ядра в магнитном поле квантуется, то есть может принимать лишь значения, определяемые проекцией спина ядра I на направление магнитного поля. При этом число энергетических уровней равно $2I + 1$. В частности, основное состояние ядер ^{57}Fe и ^{119}Sn со

спином $1/2$ расщепляется на два, а возбужденное ($I = 3/2$) — на четыре подуровня, как показано на рис. 6. Правила отбора разрешают переходы между подуровнями основного и возбужденного состояний только с изменением проекции спина на ± 1 . Эти переходы на рис. 6 отмечены стрелками. Соответственно в мёссбауэровском спектре наблюдаются шесть линий с отношением интенсивностей $3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3$.

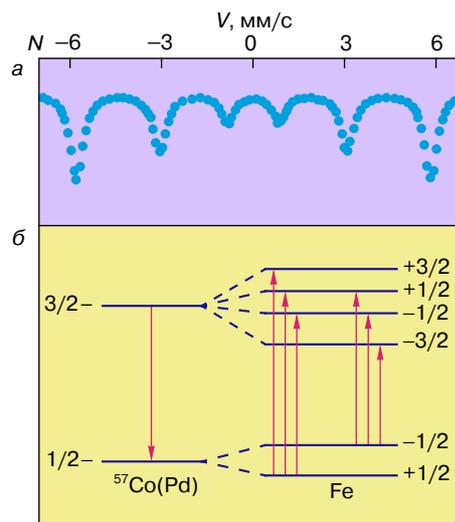


Рис. 6. Магнитная структура мёссбауэровского спектра (а) и схема ядерных переходов (б) в присутствии магнитного поля на ядре. Излучатель ^{57}Co , поглотитель — металлическое железо ($\alpha\text{-}^{57}\text{Fe}$)

Как следует из формулы (2), величина расщепления, а значит, и расстояние между центрами линий в мёссбауэровском спектре определяется магнитным полем в месте расположения ядра. Таким образом, из структуры мёссбауэровского спектра можно получать значения магнитного поля на ядре. Природа этого поля может быть двойкой: внешнее магнитное поле или поле, обусловленное спонтанной (самопроизвольной) намагниченностью вещества, как это имеет место в магнитоупорядоченных твердых телах (ферромагнетиках, антиферромагнетиках, ферримагнетиках, спиновых стеклах). В последнем случае мёссбауэровская спектроскопия применяется для исследования магнитных фазовых переходов, то есть переходов вещества при определенной температуре из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выше рассмотрен один из вариантов мёссбауэровской спектроскопии — абсорбционная спектроскопия, когда исследуемый материал является поглотителем гамма-квантов. Абсорбционная

мёссбаэровская спектроскопия широко используется в физике и химии твердого тела для определения зарядового состояния атомов, симметрии их локального окружения и при исследовании процессов магнитного упорядочения. В настоящее время насчитывается около 90 мёссбаэровских изотопов. Основным недостатком абсорбционной мёссбаэровской спектроскопии является то, что для уверенной регистрации мёссбаэровских спектров необходимо, чтобы содержание мёссбаэровских атомов в исследуемом образце составляло несколько процентов от общего числа атомов, то есть абсорбционная МС не может быть использована для изучения электронного состояния примесных атомов в твердых телах, содержание которых составляет обычно тысячные доли процента.

Этого недостатка лишена эмиссионная мёссбаэровская спектроскопия, когда исследуемый образец является излучателем. При этом исследуется мёссбаэровский спектр самого излучателя, который представляет собой исследуемый образец. Образец в небольших количествах содержит мёссбаэровские атомы (мёссбаэровские зонды), ядра которых испускают гамма-кванты. При этом мёссбаэровский зонд может быть изотопом атома матрицы или примесным атомом. Эмиссионная мёссбаэровская спектроскопия успешно используется при исследо-

вании высокотемпературных сверхпроводников и полупроводников.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Вертхейм Г.* Эффект Мёссбаэра. М.: Мир, 1966. 250 с.
2. *Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Серегин П.П.* // Физика твердого тела. 1995. Т. 37, № 5. С. 1265–1292.
3. *Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Серегин П.П.* Мёссбаэровская спектроскопия (Лабораторный практикум). СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1996. 52 с.

* * *

Вадим Федорович Мастеров, профессор, доктор физико-математических наук, зав. кафедрой экспериментальной физики Санкт-Петербургского государственного технического университета, член редколлегии журнала “Физика и техника полупроводников”. Область научных интересов – физика твердого тела (исследование легированных полупроводников, высокотемпературных сверхпроводников, фуллеренов методами резонансной и оптической спектроскопии). Автор более 230 научных работ в отечественных и зарубежных научных изданиях.