

# 穆斯堡尔谱学在固体物理中应用的最近进展

郑裕芳

(中山大学物理系)

## 摘 要

本文扼要地介绍了穆斯堡尔谱学在固体物理中的一些重要应用及最近的进展,涉及的领域包括磁性材料、非晶态材料、金属和合金、半导体材料、表面和界面、超导体及铁电材料等方面。

穆斯堡尔效应(即原子核无反冲的 $\gamma$ 射线共振吸收或散射现象)自1957年被发现以来,已经历了三十年。它具有极高的能量分辨本领(对 $^{57}\text{Fe}$ ,为 $10^{-12}$ ,对 $^{67}\text{Zn}$ ,为 $10^{-13}$ ),已广泛地应用于物理学、化学、生物学、医学、地质学、矿物学、考古学等领域。固体物理是穆斯堡尔效应应用最广泛、最活跃的一个领域,从原则上讲,单晶、多晶、非晶态以及冷冻液体,只要其中含有穆斯堡尔核素,都可以应用穆斯堡尔谱学技术进行研究。对于一些不含穆斯堡尔核素的材料,可人为地掺入或注入穆斯堡尔核素作为微探针进行间接研究,只要加入后不改变材料的特性和状态就行。本文只扼要地介绍穆斯堡尔谱学在固体物理中的一些重要应用及最近的进展。

## 一、磁性材料

磁学和磁性材料是穆斯堡尔谱学应用最早和较集中的领域,这主要是因为铁是组成磁性材料的最重要元素,而 $^{57}\text{Fe}$ 核素具有良好的穆斯堡尔性能,它可在室温、低温以至高温条件下应用。

根据穆斯堡尔参数可以确定磁有序化温度和磁有序化类型,进行相分析,研究相变、磁结构、弛豫等。这里仅简单介绍如何确定磁有序化温度。

在低于磁有序化温度条件下,测量几个不

同温度的穆斯堡尔谱,解谱后计算出它们对应的内磁场 $H_i$ 的大小。由于 $H_i$ 与磁性材料的磁化强度 $M_i$ 成正比,即

$$H_i = AM_i,$$

式中 $A$ 近似为常数,因此可以外推到 $H_i = 0$ 来确定磁有序化温度。Freier等人就是采用这种方法来确定 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的奈耳温度的<sup>[1]</sup>。

对于相当厚的样品,可测量总共振吸收面积与温度的关系。由于饱和效应,在磁转变温度时,可观测到突变<sup>[2]</sup>。

另一种较为快速的方法是,测量出顺磁状态的一条共振线吸收强度与温度的关系曲线。在磁有序化温度时,由于 $H_i$ 的出现而使吸收强度急剧减小。图1示出如何确定 $\text{ScFeO}_3$ 的磁转变温度<sup>[3]</sup>。

现在常采用由后一种方法发展而来的热扫描技术<sup>[4]</sup>。只要测量某一速度(一般选取谱中心位置附近所对应的速度)处计数率随温度的变化关系(此时放射源作等速运动,仅改变样品的温度),便可确定材料的磁有序化温度。

目前,关于永磁材料、非晶态磁性材料、磁记录材料和铁氧体材料的穆斯堡尔谱学研究十分活跃,尤其是对新发展的第三代稀土永磁材料Nd-Fe-B系的研究更为重视。已经测定了Nd-Fe-B系永磁合金中主要相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 及Nd用Y, Ce, Pr, Gd, Dy和Ho代换后的 $^{57}\text{Fe}$ 室温穆斯堡尔参数。其平均内磁场 $\bar{H}_i$ 约为24—31 T,与不同稀土元素代换后的居里温度,

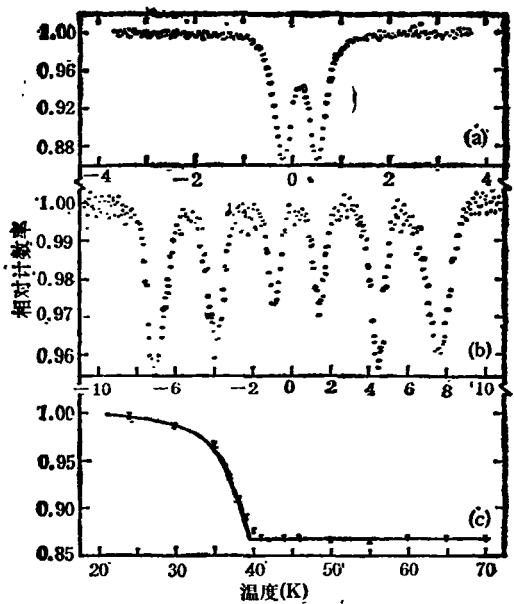


图1 ScFeO<sub>3</sub>的穆斯堡尔谱(放射源为<sup>57</sup>Co/Cu, 处于23°C 温度)

(a) 23°C 时,处于顺磁状态; (b) 5K 时,处于磁有序状态; (c) 顺磁区域中,能量最高谱线吸收强度与温度的关系,39±2K 处 ScFeO<sub>3</sub> 变为磁有序

$T_c$  (约 430—670K) 呈线性关系(见图2)<sup>[2]</sup>, 但谱线基本上与稀土元素代换无关,这表示 Fe 原子的电子组态在这些代换中是几乎不变的, Fe 的 3d 电子壳层决定了内磁场<sup>[2]</sup>. 在 4.2K 处同时研究 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 的 <sup>57</sup>Fe 穆斯堡尔谱和 <sup>119</sup>mSn, <sup>57</sup>Fe 的核磁共振谱,确定其六组 <sup>57</sup>Fe 亚谱的内磁场范围为 30.7—37.2 T, 比室温值 (25.4—34.5 T)

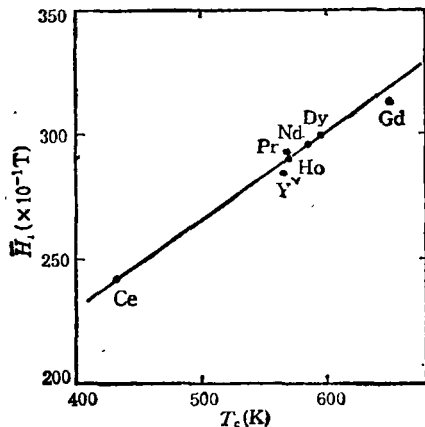


图2 R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (R 分别为 Nd, Y, Ce, Pr, Gd, Dy 和 Ho) 中的平均内磁场  $\bar{H}_i$  与居里温度  $T_c$  间的关系

物理

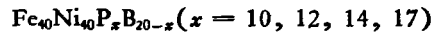
高; <sup>119</sup>B 的转移内场为 3.125T (4.2K 时), 具有强烈的局域特性<sup>[6]</sup>.

## 二、非晶态材料

某些非晶态合金具有优良的磁、电、机械和化学性能,受到人们的极大重视. 穆斯堡尔谱学在研究非晶合金的结构、短程有序、非晶化条件及其稳定性、表面晶化、应力等方面是十分有用的<sup>[7]</sup>.

非晶态固体结构是以长程无序和小区间内短程序为特征的, 而穆斯堡尔谱学对探针原子周围的短程序敏感, 因此可以得到关于非晶态固体结构的许多信息. 由于晶态合金和非晶态合金的穆斯堡尔谱有明显的不同, 所以根据穆斯堡尔谱能够确切地判定材料是否为非晶态.

应用穆斯堡尔谱学可以得到非晶态合金中的内磁场分布. 图3表示非晶合金



在室温时的内磁场分布  $P(H)$ <sup>[8]</sup>. 由图3可见, 所有这些  $P(H)$  都是双峰分布的, 即有一个高场最大值 (23—24.5T) 和一个低场最大值 (约为 13.5T). 这说明样品中共存着两种类型的短程有序相. 从图中还可见,  $P(H)$  中高场成分的非对称性随着样品中 P 含量的增大而增大. 另外, 文献[8]还报道, 当  $x = 0$  时,  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  样品的  $P(H)$  为一单峰曲线, 且峰形对称性好. 这些说明 P 元素在  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_x\text{B}_{20-x}$  非晶合金内超精细相互作用中起了重要的作用.

利用穆斯堡尔谱, 可以观察到非晶态合金在结晶之前的结构弛豫以及结晶过程中各晶相形成和转变的情况, 同时还可以研究结晶后合金中各晶相的结构和所占的比例. 实验中若对样品施加外磁场和张力, 则可以获得更多的信息. 例如, 当一个横向磁场  $H_{\perp}$  垂直于非晶态合金带平面时, 可以观察到一个各向异性现象, 即平均的自旋取向有垂直于外磁场的倾向<sup>[9]</sup>.

非晶态固体——玻璃的穆斯堡尔效应研究是物理学家、化学家和材料学家感兴趣的. 从研究中可得到它局域的信息, 了解在玻璃中添

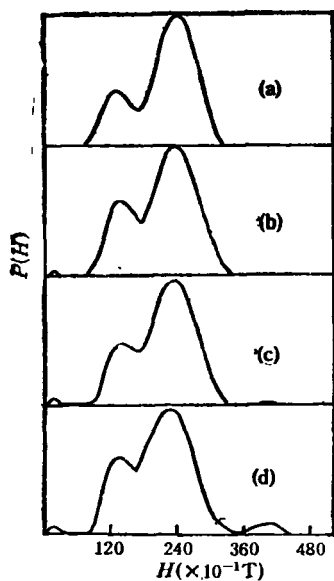


图3 非晶合金  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_x\text{B}_{20-x}$  在室温时的内磁场分布  
(a)  $x = 10$ ; (b)  $x = 12$ ; (c)  $x = 14$ ; (d)  $x = 17$

加离子的动力学结构,探讨玻璃中化学键特征、氧化状态、配位等等。

### 三、金属和合金

穆斯堡尔谱学在这领域中可用作相分析和相变研究,以及研究金属中的点缺陷和合金的有序化等。例如,当分别将不同杂质(金属离子)掺入  $\alpha\text{-Fe}$  中形成替代式合金时,每种杂质离子都将显著地影响附近位置上铁原子的电荷分布和自旋密度,从而引起合金中有效内磁场和同质异能移位的变化。当杂质离子种类和浓度不同以及它与共振原子间距离不同时,影响也就不同。实验所见到的  $^{57}\text{Fe}$  穆斯堡尔谱不再是简单的六线谱,而是这些不同贡献的统计相加<sup>[10]</sup>。通过对谱形进行正确分析,尤其是精确计算第一和第六条分裂谱线的精细结构(因为在这二条谱线上的反映最为灵敏),可以得知:当周期表中铁元素之左或之下的过渡元素(如 Ti, V, Cr, Mn, Mo, Ru, W, Re 和 Os)杂质进入后,  $^{57}\text{Fe}$  原子核处有效内磁场显著减小,且谱线有些加宽;而周期表中铁元素之右的过渡元素(如 Co, Ni, Rh, Ir 和 Pt)进入后,有效

内磁场增大并且谱线非对称地加宽。这些实验结果被用来验证有关的理论,并得到一些有意义的结论<sup>[10]</sup>。

穆斯堡尔谱学还用于研究合金的力学性质、马氏体转变、固溶体分解等。

### 四、半导体材料

穆斯堡尔谱学用于 III-V 族、II-VI 族化合物半导体和 IV 族元素半导体方面已取得若干成果。例如,将  $^{57}\text{Co}$  或  $^{57}\text{Fe}$  注入 Si, 将  $^{125}\text{Te}$  注入 Ge, 将  $^{119}\text{In}$  或  $^{119}\text{Sb}$  注入 III-V 族半导体(如 GaAs, GaP, GaSb, InP, InAs, InSb)等,然后用穆斯堡尔谱学研究杂质或缺陷的位置和影响,以及热退火或激光退火对掺杂半导体的作用。

文献[11]报道了关于  $^{119\text{m}}\text{Cd}^+$  和  $^{119}\text{In}^+$  离子注入 CdTe 单晶的研究,应用穆斯堡尔谱研究了子体  $^{119}\text{Sn}$  所形成的缺陷。所有穆斯堡尔谱都可以按三条亚谱线来分析。这是由于替代的 Sn 处于二种不同电荷态的 Cd 位置以及 Sn-空位络合物所产生的。

离子注入 III-V 族化合物半导体中,由于注入过程中的化学效应<sup>[12]</sup>,各种离子注入杂质占据着不同位置(至少对于退火样品是这样),因此 In 和 Sn 主要占据着 III 族的位置,而 Sb 和 Te 处于 V 族的位置。类似的位置一经选择注入机制也可以从 IV 族化合物 SiC 得到<sup>[13]</sup>。当  $^{119}\text{In}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ,  $^{119}\text{Sb}$  和  $^{119\text{m}}\text{Te}$  离子分别注入 SiC 中时,它们的穆斯堡尔谱在大部分情况中可以分解为两组亚谱线:一组起源于  $^{119}\text{Sn}$  原子在替代的 Si 位置;另一组起源于各种 Sn-空位络合物。退火实验揭示了缺陷结构以及退火动力学对于杂质的化学性质的强烈依赖关系<sup>[13]</sup>。

### 五、表面和界面

穆斯堡尔谱学是研究固体表面和界面特性的有力手段。研究内容包括表面和界面磁性、

腐蚀、超薄薄膜、超细微晶、催化、材料表面的钝化、氮化等。

由于存在本征的表面和界面效应，薄膜的电子性质及结构和体块样品不同。Aggarwal 等人<sup>[14]</sup>测量了沉积于 SiO<sub>2</sub> 基片上的 FeTe 薄膜的 <sup>57</sup>Fe 穆斯堡尔谱，观察到其四极分裂和同质异能移位值随着薄膜厚度减小而增大，表明电子性质随着薄膜厚度变化。Ducan 等人<sup>[15]</sup>系统地研究了厚度从 20 Å 到 100 Å 的外延铁膜，测量出它们从 4.2K 到 500K 温度时的穆斯堡尔谱，实验结果如图 4 所示。从图可见，对于较薄的膜，随着温度的升高其内磁场减小得较快；从 4.2K 到 300K 范围内，内磁场随温度近于线性变化；在 4.2K 时，较薄的薄膜的内磁场比较厚的薄膜大。

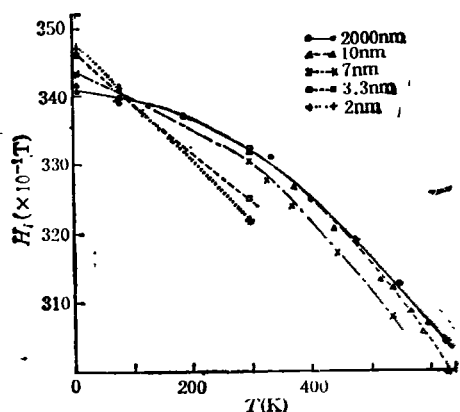


图 4 不同厚度的铁薄膜内磁场与温度的关系<sup>[15]</sup>

近几年来关于人工超晶格的研究做了不少工作。Shinjo 等人<sup>[16]</sup>在超高真空下，用不同材料的组合 (Fe-Mg, Fe-V, Fe-Mn 等) 制备人工金属超晶格，应用穆斯堡尔谱学并配合 X 射线衍射、核磁共振、电镜等手段研究它的多层性和磁性。在 Fe-Mg 超晶格中，当夹在 Mg 层之中的“Fe 单层”的厚度为 2 Å，在 4.2K 时呈现铁磁性，其平均内磁场约为体块值之 0.77，其易磁化方向沿着膜平面的法线。

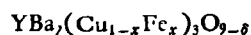
## 六、超导体的研究

Cashion 等人<sup>[17]</sup>应用穆斯堡尔谱学研究了

物理

两种铁基超导体——Sc<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 和 Th<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub>，观测到它们在低温处于超导状态下之内磁场为零，说明此时 Fe 在它的化合物中无磁有序的自发磁矩。

1987 年 8 月，在澳大利亚的墨尔本召开的国际穆斯堡尔效应应用会议上，一些科学家报告了他们在高温超导材料方面研究的成果。文献[18]报道了用不同量 Fe 掺杂的



高温超导体的穆斯堡尔谱学研究。Fe 的浓度下限为 0.3%。随着 Fe 掺入(替代 Cu)量增加，超导转变温度  $T_c$  值降低(十分低浓度 Fe 的掺入几乎不改变  $T_c$ )。它们的穆斯堡尔谱都为对具有不同分裂的四极双线，说明 Fe 处于两种不同的状态：一种是处于 Ba 层的两边；一种是处于 Ba 和 Y 之间。作者基于实验结果，讨论了这种高温超导体的机制。还有一些学者，应用 <sup>151</sup>Eu 穆斯堡尔谱学研究了用铕部分或全部替代钡钇铜氧化物中的钡之后的高温超导体之机制。

## 七、铁电材料

穆斯堡尔谱学可用来研究铁电体的结构、铁电相的转变等。通过穆斯堡尔参数可得到点阵动力学、结构变化和物理性质等方面的信息。由参数的变化可得到相变温度、电极化与温度的关系等方面的信息。

夏元复等人<sup>[19]</sup>在 LiNbO<sub>3</sub> 单晶中掺入增丰 <sup>57</sup>Fe 作为探针，通过穆斯堡尔谱观察表明，LiNbO<sub>3</sub> 单晶在 75℃ 附近的一系列反常性能(双折射、膨胀系数、超声衰减等)是由晶体场转动引起。郑裕芳等人<sup>[20]</sup>研究了属于钙钛矿型结构的 Sr(Fe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.99, y ≤ 3) 材料的穆斯堡尔谱，着重研究了材料中 Ti 的加入量对 Fe<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>4+</sup> 的存在、Fe<sup>4+</sup>/Fe<sub>总</sub> 的比率、 $\gamma$  值、材料电阻率和负温度特性热敏电阻材料常数 B 的影响，得到了一些用化学分析方法未能得到的有用信息。例如，在 0 ≤ x ≤ 0.6 时，

(下转第 654 页)