

## Mössbauerjev efekt in možnost njegove uporabe v preiskavah jekla

*Teorija Mössbauerjevega efekta; možnosti uporabe; opis aparature in priprava vzorcev; nekateri primeri raziskav strukture jekel in železovih spojin.*

### UVOD

Pred dobrim desetletjem je Rudolf Mössbauer odkril pojav, ki ga sedaj po njem imenujemo Mössbauerjev efekt: jedra atomov, ki so vgrajeni v kristalno mrežo, lahko emitirajo in absorbirajo nizko energijske žarke gama, katerih energijska porazdelitev ima le naravno širino in imajo vso energijo prehoda med dvema jedrskima nivojema. Nič odzivne energije se ne prenese na mrežna nihanja. Vse kaže, da pojav ne bo dal največ podatkov za jedrsko fiziko, kot bi morda kdo pričakoval, ampak za fiziko trdnih snovi. Med najugodnejše izotope za brezodzivno resonančno absorpcijo spada železo 57, zato ni čudno, da Mössbauerjev efekt že uporabljajo v nekaterih laboratorijih tudi za raziskave faz in faznih premen v jeklih. Metoda je v nekem smislu podobna rentgenski strukturalni analizi in jo prav tako lahko prištevamo med neporušne. Namen tega članka je seznaniti bralce s pojavom in na osnovi podatkov iz literature ter lastnih izkušenj pri delu na Nuklearnem inštitutu »Jožef Stefan« prikazati možnost uporabe v raziskavah strukture jekel in železovih spojin.

### TEORIJA

Obravnavajmo najprej primer prostega jedra z maso  $M$ , ki ima nivoja  $A$  in  $B$  ločena za energijo  $E_r$ ! Če preide iz vzbujenega stanja  $B$  v osnovno stanje  $A$  z emisijo fotona z energijo  $E_\gamma$ , zahteva zakon o ohranitvi gibalne količine, da je gibalna količina  $\bar{p}$  fotona enaka po absolutni vrednosti, po smislu pa nasprotna gibalni količini  $\bar{P}$  odrinjenega jedra. Sevajoče jedro sprejme energijo  $R$ :

$$R = \frac{p^2}{2M} = \frac{p^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}; \quad (1)$$

za fotone velja  $p = \frac{E}{c}$ .

$c$  ... svetlobna hitrost

Odrinjeno jedro lahko obravnavamo nerelativistično, ker je  $E_\gamma \ll Mc^2$ . Zakon o ohranitvi energije nam še da enačbo

$$E_r = E_\gamma + R \quad (2)$$

in lahko zapišemo

$$R \simeq \frac{E_r^2}{2Mc^2}, \quad (3)$$

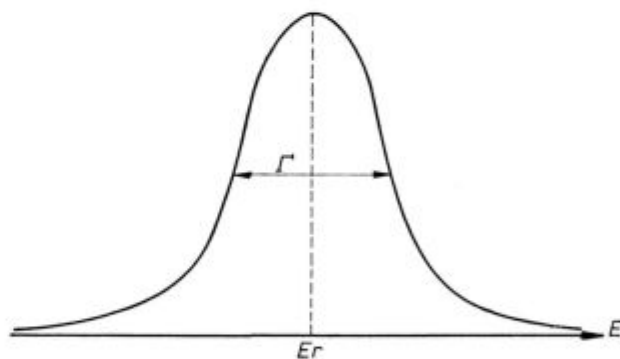
ker je  $E_\gamma \gg R$ .

Upoštevati je treba še širino vzbujenega stanja  $B$ . Naj bo povprečna življenjska doba energijskega nivoja  $B$   $\tau$ . Po Heisenbergovem nedoločnostnem principu kvantne mehanike je

$$\tau \Gamma = \frac{h}{2\pi} \quad (4)$$

$h$  ... Planckova konstanta ( $6,625 \cdot 10^{-34}$  Js)

Energija vzbujenega stanja  $E$  je porazdeljena okrog centralne energije  $E_r$  tako, kot kaže slika 1. Energija osnovnega stanja je ostra. Fotoni, ki jih dobimo pri emisiji  $B \rightarrow A$ , imajo torej porazdeljeno

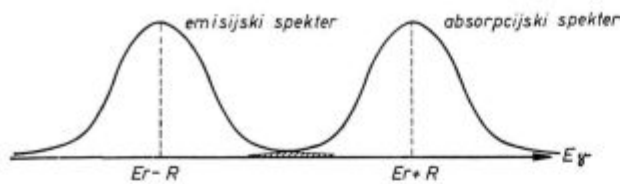


Slika 1  
 Porazdelitev energije vzbujenega stanja okrog centralne energije

energijo okoli  $E_r - R$  in razvijajo naravno širino črte  $\Gamma$ . Za  $\tau = 10^{-8}$  s je  $\Gamma \simeq 10^{-7}$  eV.

Če foton z energijo  $E_\gamma$  in gibalno količino  $\bar{p}$  zadene jedro z maso  $M$  v osnovnem stanju, ki pred trkom miruje, se celotna gibalna količina  $p$  prenese na zadeto jedro. Le-to odskoči in odzivna energija je spet podana s formulo (3). To energijo je prinesel žarek gama in se mu zato energija, ki je na razpolago za vzbuditev, še zmanjša. Da vzbudimo jedro na energijski nivo  $E_r$ , mora imeti vpadaajoči kvant energijo  $E_r + R$ . To nazorno kaže

slika 2. Za t. im. resonančno fluorescenco je odgovoren samo tisti del spektra, ki se prekriva. Pogoj za prekrivanje je približno



Slika 2  
Mesti emisijskega in absorpcijskega spektra žarkov gama, če prizadeta jedra sprva mirujejo

$$2R \gtrsim \Gamma \quad (5)$$

Ta pogoj je izpolnjen le za optične prehode, ne pa za jedrske (za 10 keV žarke gama je  $R = 10^{-4}$  eV)

Do tu smo predpostavili, da absorbirajoče in sevajoče jedro mirujeta. V resnici so atomi v termičnem gibanju in to povzroči dodatno razširitev emisijskih in absorpcijskih črt, kar imenujemo Dopplerjeva razširitev.

Vzemimo, da ima vzbujeno jedro gibalno količino  $\vec{P}_i$ , sevani foton pa  $\vec{p}$ . Za približno oceno prizvamemo, da sta  $\vec{P}_i$  in  $\vec{p}$  kolinearna; v tem primeru je absolutna vrednost gibalne količine izvora po emisiji enaka  $\vec{P}_i - \vec{p}$ . Kinetična energija, ki jo odda izvor in se sprosti s kvantom gama, je v dobri aproksimaciji (natančno vzeto se namreč masa

izvora po sevanju zmanjša za  $\Delta M = \frac{E_\gamma}{c^2}$ ):

$$R' = \frac{(P_i - p)^2}{2M} - \frac{P_i^2}{2M} = \frac{p^2}{2M} - \frac{p P_i}{M} \quad (6)$$

Prvi člen je odzivna energija  $R$ , drugi pa Dopplerjeva razširitev. Dopplerjeva energija je

$$D = \frac{p P_i}{M} = 2(\epsilon R)^{1/2} \quad (7)$$

$\epsilon$  ... kinetična energija izhodnega jedra

Če upoštevamo tudi kot  $\varphi = \angle(\vec{p}, \vec{P}_i)$ , je energija fotona

$$E_\gamma = E_r - R'' = E_r - R + D \cos \varphi \quad (8)$$

Kot  $\varphi$  je v intervalu  $(0, 2\pi)$  in bo Dopplerjev člen povzročil razširitev črte  $E_\gamma$  za red velikosti  $D$ . Pri izvorih, ki so glede na smeri hitrosti izotropni, glede na absolutne vrednosti hitrosti pa imajo Maxwellovo porazdelitev, je dodatna razširitev reda  $\bar{D} = 2(\bar{\epsilon} R)^{1/2}$ , pri čemer je  $\bar{\epsilon}$  povprečna kinetična energija jedra zaradi termičnega gibanja

$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$ ;  $k$  ... Boltzmannova konstanta  $1,38 \cdot 10^{-23}$  J/st. C,  $T$  ... temperatura).

Za optično sevanje je  $R \ll D$  ter se emisijski in absorpcijski spekter dobro prekrivata, za sevanje žarkov gama pa to ni vedno izpolnjeno. Resonančno-fluorescenčne poskuse delamo navadno tako, da merimo oslabitev toka fotonov, ki jih

sevajo jedra v vzbujenem stanju, za tarčo, ki jo sestavljajo enaka jedra v osnovnem stanju. Pri tem je najvažnejši parameter presek za resonančno absorpcijo  $\sigma_{\text{abs.}}$ , ki je definiran s formulo  $dj = -j N \sigma_{\text{abs.}} dx$

$j$  ... gostota toka fotonov ( $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )

$N$  ... gostota absorbirajočih jeder v tarči ( $\text{m}^{-3}$ )

$dj$  ... oslabitev gostote toka fotonov za plastjo tarče z debelino  $dx$

$$\sigma_{\text{abs.}}(E) = \sigma_0 \frac{\Gamma \Gamma_\gamma}{4(E - E_r)^2 + \Gamma^2} \quad (9)$$

Pri tem je  $\Gamma$  širina absorpcijske črte,  $\Gamma_\gamma$  širina črte žarkov gama in  $\sigma_0$  maksimalni resonančni presek.

$$\sigma_0 = \frac{2I_B + 1}{2I_A + 1} \frac{\lambda^2}{2\pi} \quad (10)$$

$I_A$  in  $I_B$  sta vrtilni količini stanja A oziroma B,  $\lambda$  pa valovna dolžina žarkov gama.

Formula (9) je osnova za Mössbauerjev efekt. Iz nje je razvidno, da ima spekter resonančno absorbiranih kvantov gama značilno Lorentzovo porazdelitev

$$I(E) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(E - E_r)^2 + (\frac{1}{2}\Gamma)^2} \quad (11)$$

ki je normalizirana:  $\int_0^\infty I(E) dE = 1$

Formula (9) je izpeljana s predpostavkami:

a) obstaja le eno vzbujeno stanje

b) širina vzbujenega energijskega nivoja je podana z razpadnim procesom. V jedru imamo dva možna procesa: sevanje kvantov gama in interno konverzijo, ki ji sledi sevanje beta minus. Totalna širina vzbujenega stanja in širina porazdelitve energij žarkov gama sta povezani s formulo

$$\Gamma_\gamma = \frac{1}{1 + \alpha} \Gamma; \quad (12)$$

pri tem je  $\alpha$  koeficient interne konverzije, to je razmerje med povprečnim številom sevanih delcev  $\beta$  in  $\gamma$ .

Če imajo vpadajoči fotoni energijsko porazdelitev  $J(E)$ , je efektivni presek

$$\sigma_{\text{ef.}} = \frac{\int_0^\infty \sigma(E) J(E) dE}{\int_0^\infty J(E) dE} \quad (13)$$

Iz (9) sledi, da je zaradi Dopplerjeve razširitve za žarke gama, ki imajo energijo centrirano okrog  $E_r$ , približno

$$\sigma_{\text{abs}}^D \sim \sigma_0 \frac{\Gamma_Y \Gamma}{\Gamma D} = \sigma_0 \frac{\Gamma_Y}{D} \quad (14)$$

$\Gamma_Y/D$  je za jedrske prehode sorazmerno majhen faktor. Zaradi termičnega gibanja se nam absorpcijski presek močno zmanjša in bi bila resonančna fluorescenca v splošnem močno oslABLJENA.

Mössbauer je raziskoval jedrsko resonančno sipanje žarkov gama z energijo 129 keV, ki jih oddajajo jedra  $^{191}\text{Ir}$  pri prehodu iz vzbujenega v osnovno stanje. Ta eksperiment poteka tako, da merimo intenziteto žarkov gama, ki jih sevajo jedra po resonančni absorpciji in sicer na ta način, da postavimo števec v smeri, ki se ne ujema s smerjo primarnih žarkov gama. Za omenjeni prehod je odzivna energija  $R$  približno dvakrat manjša od Dopplerjeve širine pri sobni temperaturi in se zato emisijski in absorpcijski spekter precej prekrivata in naj bi torej bilo možno opaziti resonančno sipanje. Mössbauer je ohladil tako izvor kot absorber in pričakoval, da se bo efekt zmanjšal, ker se zmanjša Dopplerjeva širina emisijske in absorpcijske črte in se spektra ne prekrivata več. Poskus pa je pokazal ravno nasprotno. Svoje odkritje je Mössbauer razložil na osnovi Lambove teorije o vplivu mrežnega vezanja na presek za zajetje počasnih nevtronov. Del 129 keV žarkov gama, ki jih seva ohlajen izvor v kristalni obliki, ne kaže merljive izgube energije zaradi odzivne energije in ti tudi ne razvijejo Dopplerjeve širine, ampak ustreza njihova širina energijskega spektra naravni širini črte. **Gibalno količino je prevzel kristal kot celota.** Pojav imenujemo Mössbauerjev efekt.

Najvažnejši podatek pri Mössbauerjevem efektu je faktor  $f$  — nekateri ga imenujejo Lamb-Mössbauerjev, drugi pa kar Debye-Wallerjev, ker ustreza temperaturnemu (Debye-Wallerjevemu) faktorju pri rentgenski difrakciji — ki pove, kolikšen del vseh sevanih fotonov je brezodrivnih. Na osnovi Lambove teorije ga je kljub nekaterim poenostavitvam težko izpeljati. Tu bomo naredili le bolj kvalitativni račun<sup>2</sup>, ki bo pa zato nazornejši. Ne bomo se opirali na poseben model kristala. Upoštevali bomo le spremembo v stanju mreže ob absorpciji ali emisiji kvanta gama. Za ta račun ne bo važna oblika spektra fotonov.

V kristalu so medatomske sile slabe v primeri z jedrskimi in lahko domnevamo, da vezalne sile delujejo le na gibanje težišča posameznih atomov. Tako lahko zapišemo izraz za matrični element, ki opisuje prehod, v katerem emitira jedro s koordinato težišča  $X_L$  kvant gama z gibalno količino  $nK$  ( $K \dots$  valovni vektor kvanta gama,  $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ ) medtem ko prehaja mreža iz stanja  $|n_i\rangle$  v stanje  $|n_f\rangle$  in se notranje stanje sevajočega jedra spremeni iz  $|i\rangle$  v  $|f\rangle$ :

$$M_L = \langle n_f | \exp(i \bar{K} \bar{X}_L) | n_i \rangle \langle f | a(q) | i \rangle \quad (15)$$

Matrični element smo separirali na produkt dveh faktorjev, izmed katerih je prvi odvisen le od stanja mreže, drugi pa le od stanja jedra.

Verjetnost  $P(n_f, n_i)$ , da bo mreža po prehodu iz stanja  $|n_i\rangle$  v končnem stanju  $|n_f\rangle$ , je po osnovnem principu kvantne mehanike kvadrat zapisanega matričnega elementa, vzetega absolutno in pomnoženega s takim faktorjem, da bo

$$\sum_{n_f} P(n_f, n_i) = 1. \quad (16)$$

Pri tem se matrični element jedrske strukture  $\langle f | a(q) | i \rangle$  pojavi kot skupni faktor in ga lahko izstavimo. Tako se nam izraz za verjetnost poenostavi

$$P(n_f, n_i) \propto | \langle n_f | \exp(i \bar{K} \bar{X}_L) | n_i \rangle |^2 \quad (17)$$

Ker so stanja mreže ortonormirana, je sorazmernostna konstanta 1.

Izračunajmo sedaj eksplicitno, kolikšna je verjetnost  $P(n_i, n_i)$ , da ostane mreža po emisiji kvanta gama v prvotnem stanju! Vzemimo, da so medatomske sile take, kot pri harmonskem oscilatorju. Potem lahko opišemo načine nihanja z normalnimi koordinatami  $\xi_s$ . Stanje mreže specificiramo s serijo kvantnih števil  $\{n_s\}$ , ki opisujejo stanje vzbujenja vsakega načina nihanja. Koordinato  $X_L$  razvijemo v vrsto po normalnih koordinatah (kar mora biti možno po teoriji Fourierovih vrst):

$$\bar{\epsilon}_K \bar{X}_L = \sum_s a_{sK} \xi_s \quad (18)$$

Pri tem je  $\epsilon_K$  enotni vektor v smeri vektorja  $\bar{K}$ . Koeficienti  $a_{sK}$  so normalizirani

$$\sum_s (a_{sK})^2 = 1. \quad (19)$$

Imamo

$$P(\{n_s\}, \{n_s\}) = | \langle \{n_s\} | \exp(i K \sum_s a_{sK} \xi_s) | \{n_s\} \rangle |^2 = \prod_s | \langle n_s | \exp(i K a_{sK} \xi_s) | n_s \rangle |^2 \quad (20)$$

Ta izraz bomo izračunali aproksimativno. Če razvijemo eksponentno funkcijo v vrsto, nam ostanejo le tisti matrični elementi, ki vsebujejo sode potence  $\xi_s$ , ker imajo lihe potence koordinate  $\xi_s$  na definicijskem področju ravno tolikokrat pozitivno kot negativno vrednost in se to v povprečju uniči.

$$P(\{n_s\}, \{n_s\}) = \prod_s (1 - h_s)^2 \quad (21)$$

$n_s = \frac{1}{2} / \langle n_s | (K a_{sK} \xi_s)^2 | n_s \rangle / +$  členi višjega reda

$$\prod_s (1 - h_s) = 1 - \sum_s h_s + \sum_{s \neq t} \frac{1}{2} h_s h_t + \dots \quad (22)$$

Razvoj (22) je isti kot za  $\exp(-\sum_s h_s)$ , razen

členov, ki imajo ponovljene indekse; za te pa predpostavimo, da so majhni.

$$\prod_s (1 - h_s) \simeq \exp\left(-\sum_s h_s\right)$$

$$P(\{n_s\}, \{n_s\}) = \exp \sum_s \left\{ -K^2 a_{1s} \langle n_s | \xi_s^2 | n_s \rangle \right\} \quad (23)$$

Pričakovana vrednost  $\xi_s^2$  v stanju  $n_s$  dobimo z upoštevanjem, da je povprečna potencialna energija harmoničnega oscilatorja  $\frac{1}{2} M \omega_s^2 \langle \xi_s^2 \rangle$  ( $\omega_s \dots$  ... krožna frekvenca s-tega vzbujenega stanja) enaka polovici totalne energije oscilatorja, ki jo da kvanta mehanika  $(n_s + \frac{1}{2}) n \omega_s$ . Iz (21) dobimo:

$$P(\{n_s\}, \{n_s\}) \approx \exp \sum_s \left\{ - (2n_s + 1) \frac{(nK)^2}{2Mn\omega_s} a_{1s}^2 \right\} \quad (24)$$

Faktor  $(nK)^2 / 2Mn\omega_s$  je razmerje med odzivno energijo in energijo s-tega načina nihanja. Pri temperaturi  $0^\circ \text{K}$  je vsak  $n_s$  nič in je eksponent v (24) ravno razmerje med odzivno energijo in povprečno energijo nihanja mreže  $n\omega$ , ki je definirana

$$\overline{(n\omega)^{-1}} = \sum_s a_{1s}^2 / n\omega_s \quad (25)$$

Faktor  $f$  je ravno verjetnost  $P(n_s, n_s)$ . Če prizamemo Debyeov model kristala (gostota načinov nihanja je enaka  $\frac{3\omega_s^2}{\omega_s^3 \max}$  za akustično vejo fononskega spektra), dobimo:

$$\overline{(n\omega)^{-1}}_{\text{Debye}} = \frac{1}{n} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{3\omega^2}{\omega^3 \max} d\omega =$$

$$= \left[ \frac{2}{3} (n\omega_{\max}) \right]^{-1} = \left[ \frac{2}{3} k \Theta \right]^{-1} \quad (26)$$

$\Theta \dots$  Debyeova temperatura

$$P(\{n_s\}, \{n_s\})_{\text{Debye}} = \exp \left\{ -\frac{3}{2} (nK)^2 / 2Mk\Theta \right\} \quad (27)$$

$$= \exp \left\{ -\frac{3}{2} R/k\Theta \right\} \quad (27')$$

(27') sledi iz (27) zaradi de Broglieove relacije  $nK = p$

Pri višjih temperaturah je  $n_s \neq 0$  in je račun težji. Splošni rezultat je<sup>3</sup>

$$f = e^{-2w} \quad (28)$$

Pri tem je  $w$ :

a) za akustično vejo mrežnih nihanj

$$6 \frac{R}{k\Theta} \left( \frac{T}{\Theta} \right)^2 \int_0^{\Theta/2T} \coth x dx \quad (29)$$

V limitnih primerih lahko zapišemo ta izraz

$$\frac{R}{2k\Theta} \left[ \frac{3}{2} + \left( \frac{\pi T}{\Theta} \right)^2 \right] \quad T \ll \Theta \quad (30)$$

$$\frac{R}{2k\Theta} \left( 3 + 6 \frac{T}{\Theta} \right) \quad T \gg \Theta \quad (31)$$

b) za optično vejo mrežnih nihanj, ki jo predstavlja nihanje z eno samo frekvenco  $\omega_0$ , pa

$$\frac{R}{2k\Theta} \coth \frac{\Theta}{2T} \quad (32)$$

### MOŽNOST UPORABE

Energija vzbujenega stanja jeder v izvoru se lahko razlikuje od ustrezne energije jeder v absorberju zaradi različnih vzrokov kot notranjega magnetnega polja na mestu jedra, gradienta električne poljske jakosti na mestu jedra, različne kemične sestave okolice jeder itd. Podobno velja za energijo osnovnega stanja. To pomeni, da ne moremo dobiti resonančne absorpcije, če izvor in absorber mirujeta, pač pa šele takrat, ko z ustrezno hitrostjo med izvorom in absorberjem dosežemo primeren Dopplerjev premik

$$\Delta E = E_r \frac{v}{c} \quad (33)$$

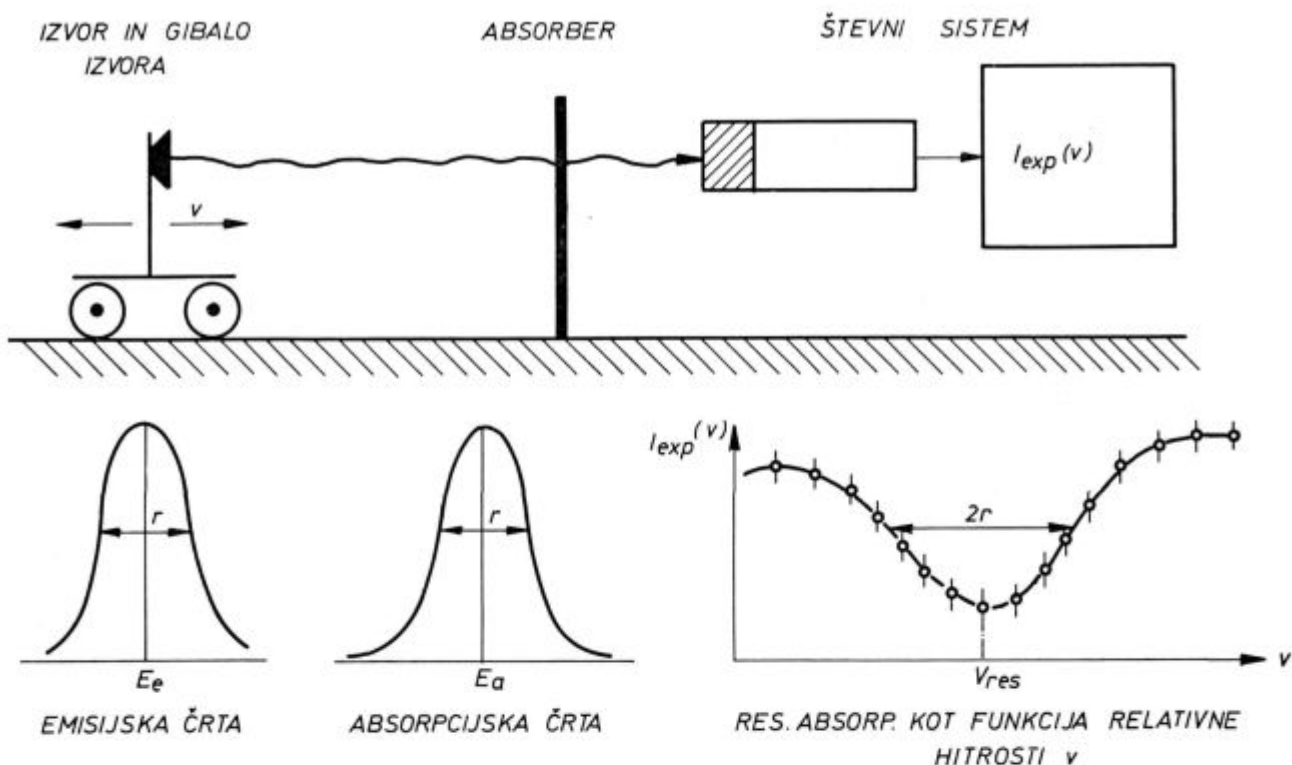
v... relativna hitrost med izvorom in absorberjem.

S preminjanjem hitrosti med izvorom in absorberjem lahko merimo premik resonančne absorpcije. Imamo torej možnost primerjati razliko energij med vzbujenim in osnovnim stanjem jeder v izvoru in absorberju.

Iz gornjega sledi, da mora biti sistem za merjenje Mössbauerjevega efekta sestavljen iz:

- izvora brezodzivno emitiranih žarkov gama
- absorberja žarkov gama, ki vsebuje ista jedra kot izvor, le da so v osnovnem stanju
- priprave za dosego različnih hitrosti med izvorom in absorberjem
- sistema za merjenje jakosti prepuščenih žarkov gama v odvisnosti od hitrosti med izvorom in absorberjem (slika 3).

Za merjenje Mössbauerjevih spektrov se največ uporablja  $^{57}\text{Fe}$ , za določevanje strukture in faznih premen v jeklih z brezodzivno resonančno absorpcijo je pa to seveda tudi edini izotop, ki pride v poštev. Izvor vsebuje  $^{57}\text{Fe}$  v prvem vzbujenem stanju z energijo 14,4 keV, ki ga dobimo po raz-



Slika 3  
Principielna shema aparature za merjenje Mössbauerjevega efekta

padu  $^{57}\text{Co}$ , kot kaže slika 4<sup>1</sup>.  $^{57}\text{Co}$  pridobivajo v ciklotronu z reakcijo



$^{57}\text{Fe}$  je ugodno za merjenje brezdrivne resonančne absorpcije zaradi dolgega razpolovnega časa izhodnega izotopa  $^{57}\text{Co}$  in zaradi nizke energije žarkov gama, ki jih seva pri prehodu iz prvega

vzbujenega stanja v osnovno stanje; tako je Debye-Wallerjev faktor v  $\alpha$  železu pri sobni temperaturi okrog 75 %. Naravna širina 14,4 keV črte je  $\Gamma = 4,6 \cdot 10^{-9}$  eV.<sup>1</sup> Tolikšen Dopplerjev premik dobimo pri hitrosti 0,0958 mm/s med izvorom in absorberjem. Zaznamo lahko pojave, ki povzročajo enake ali večje energijske premike, kot je  $\Gamma$ . Velik je totalni resonančni presek

$$\sigma'_0 = \sigma_0 \frac{1}{1 + \alpha} = 22,6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2.$$

Na sliki 5 so shematsko prikazani energijski nivoji osnovnega in vzbujenega stanja  $^{57}\text{Fe}$  v treh tipičnih snoveh: železu  $\alpha$  (feritu),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in avstenitnem korozijsko odpornem jeklu (»nerjavečem jeklu«)<sup>5</sup>. Energijski premiki so tile:

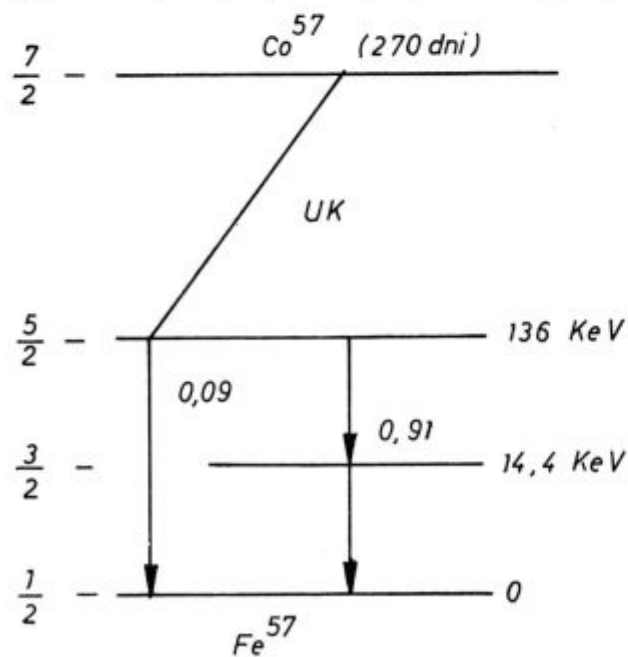
1.  $g_0$  in  $g_1$  sta Zeemanovi razcepitvi osnovnega stanja ( $I_0 = 1/2, m = \pm 1/2$ ) in prvega vzbujenega stanja ( $I_1 = 3/2, m = \pm 3/2, \pm 1/2$ ) zaradi efektivnega magnetnega polja z gostoto  $B$  na mestu jedra. Podani sta s formulama

$$g_0 = \frac{\mu_0 B}{I_0} \text{ in } g_1 = \frac{\mu_1 B}{I_1} \quad (34)$$

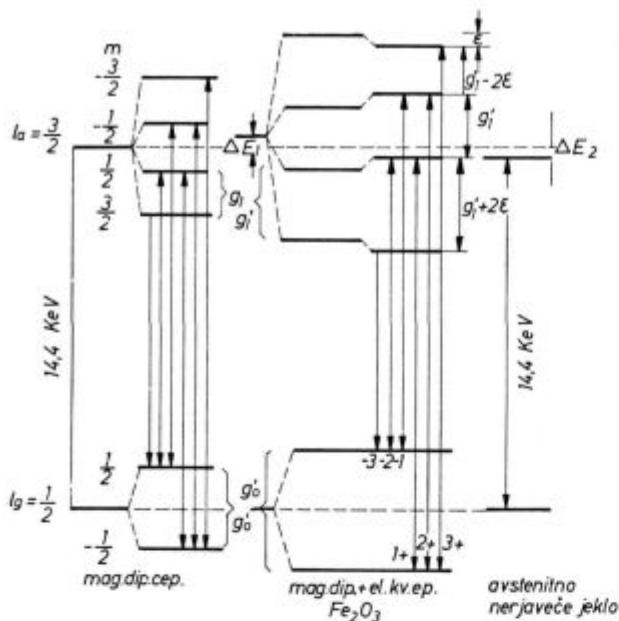
$\mu_0$ ...magnetni moment jedra v osnovnem stanju

$I_0$ ... vrtilna količina jedra v osnovnem stanju

$\mu_1$  in  $I_1$ ...ustrezni količini v prvem vzbujenem stanju



Slika 4  
Razpadna shema  $^{57}\text{Co}$



Slika 5

Shema energijskih nivojev jeder  $^{57}\text{Fe}$  v železu  $\alpha$ , železovem trioksidu in avstenitnem nerjavečem jeklu

Efektivno magnetno polje na mestu železovega jedra lahko določimo iz znanega magnetnega momenta v osnovnem stanju<sup>6</sup>

$\mu_0 = + (0,0903 \pm 0,0007)$  jedrskih magnetov ( $= 3,16 \cdot 10^{-8} \text{ eV/T}$ ) in izmerjene razcepitve jedrskega osnovnega stanja

$$g_0 = \nu \begin{matrix} -\nu \\ 1/2^- \rightarrow 1/2^+ \end{matrix} \quad \begin{matrix} -\nu \\ \rightarrow 1/2^+ / 1/2^+ \end{matrix}$$

Prvi indeks pri hitrosti pomeni magnetno kvantno število  $m$  za osnovno stanje, drugi indeks pa ustrezno število za vzbujeno stanje, v katerega preide jedro po absorpciji kvanta gama z Dopplerjevimi premikom  $E_0 \frac{v}{c}$ . S pomočjo sheme na sliki 5 določimo še  $g_1$  in sicer po formuli

$$g_1 = \frac{1}{2} \left[ \begin{matrix} \nu & -\nu & -\nu & + \\ 1/2^- \rightarrow 3/2^- & 1/2^+ \rightarrow 3/2^+ & 1/2^- \rightarrow 1/2^- & \\ & +\nu & & \\ & 1/2^+ \rightarrow 1/2^+ & & \end{matrix} \right]$$

Seveda lahko na tako enostaven način določamo  $g_1$  in  $g_2$  iz hitrosti izvora, pri kateri dobimo maksimalno resonančno absorpcijo, le takrat, če je osnovno in prvo vzbujeno stanje  $^{57}\text{Fe}$  v izvoru nerazcepljeno; v nasprotnem primeru so Mössbauerjevi spektri zelo komplicirani. Take izvore je res možno narediti. Iz sheme na sliki 5 je razvidno, da v avstenitnem nerjavečem jeklu nimamo efektivnega magnetnega polja na mestu jedra  $^{57}\text{Fe}$ . Podobno bi ugotovili tudi za feromagnetni ferit in

antiferomagnetni  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , če bi ju segreti nad premsko temperaturo. Curiejeva temperatura, ki jo določimo na ta način, se ujema z ono, ki jo določimo makroskopsko z merjenjem susceptibilnosti. V tem je tudi glavna možnost uporabe Mössbauerjevega efekta za spremljanje premenskih procesov. Pri identifikaciji posameznih faz v absorberju nam pomagata še dva energijska premika.

2.  $\epsilon$  je energijski premik vsakega podstanja prvega vzbujenega stanja in je dan s formulo

$$\epsilon = \frac{1}{4} \left[ \begin{matrix} \nu & -\nu & +\nu & - \\ 1/2^- \rightarrow 3/2^- & 1/2^+ \rightarrow 3/2^+ & 1/2^+ \rightarrow 1/2^+ & \\ & -\nu & & \\ & 1/2^- \rightarrow 3/2^- & & \end{matrix} \right]$$

Povzroča ga interakcija kvadrupolnega momenta jedra  $Q$  z gradientom električne poljske jakosti na mestu železovega jedra. Če je kvadrupolna interakcija kombinirana z Zeemanovo cepitvijo, ne moremo dobiti splošnega izraza za  $\epsilon$ . Energijski premiki posameznih podstanj so namreč odvisni od orientacije magnetnih osi glede na simetrijsko os gradienta električne poljske jakosti in so v splošnem za vsako podstanje drugačni. V nekaterih primerih (na primer za  $^{57}\text{Fe}$  v  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) je električna kvadrupolna interakcija majhna v primeri z magnetno hiperfino razcepitvijo, zato lahko uporabljamo približek, da je absolutna vrednost za vsa štiri podstanja ista<sup>5</sup>. V primeru aksialne simetrije gradienta električne poljske jakosti dobimo<sup>7</sup>

$$\epsilon = -\frac{1}{8} e^2 q Q \quad \text{pri } T = 25^\circ\text{C} \quad (35)$$

$$q = \frac{1}{e} \frac{\delta^2 V}{\delta z^2}$$

$e \dots$  osnovni naboj ( $= 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}$ )

$V \dots$  električni potencial

$z \dots$  simetrijska os gradienta električne poljske jakosti

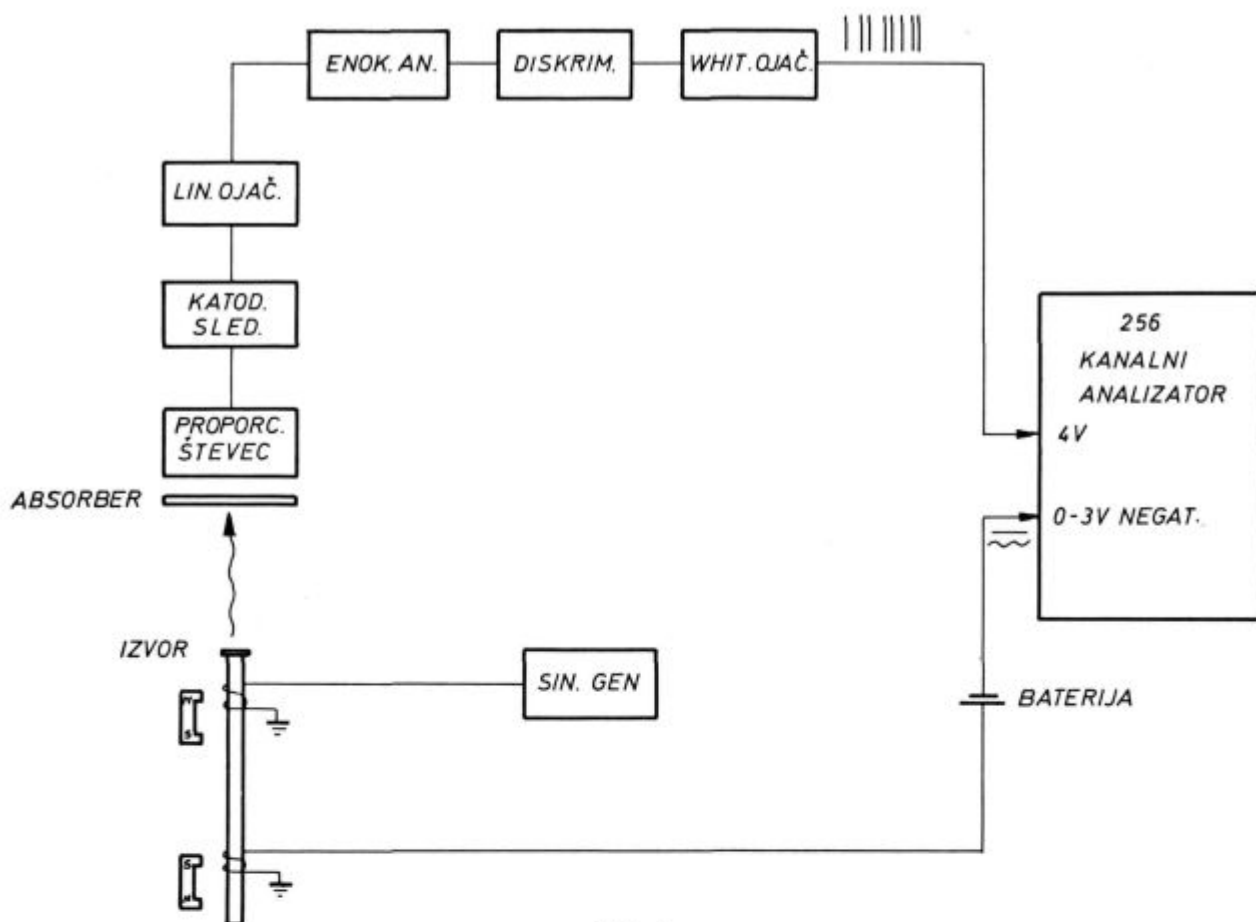
3.  $\Delta E$  je energijski premik med težiščem absorpcijskega spektra in emisijsko črto  $^{57}\text{Fe}$  v izvoru. Imenujemo ga kemični premik. Ustvarjata ga lahko dva vzroka<sup>6</sup>:

— Dopplerjev premik drugega reda, ki ga povzročata mrežno nihanje; je funkcija temperature izvora in absorberja ter njenih Debyejevih temperatur

— jedrski volumski efekt, ki predstavlja spremembo v prehodni energiji med jedrskima stanjima v izvoru in absorberju in ga povzročajo elektroni na mestu končnega jedra.

$\Delta E$  določimo iz brezvodnih absorpcijskih spektrov, ki so podobni onim z absorberjem iz železa  $\alpha$  ali  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , po formuli

$$\Delta E = \frac{1}{4} \left[ \begin{matrix} \nu & +\nu & +\nu & + \\ 1/2^+ \rightarrow 3/2^+ & 1/2^+ \rightarrow 1/2^+ & 1/2^- \rightarrow 3/2^- & \\ & +\nu & & \\ & 1/2^- \rightarrow 1/2^- & & \end{matrix} \right]$$



Slika 6  
Shema aparature za merjenje Mössbauerjevega efekta

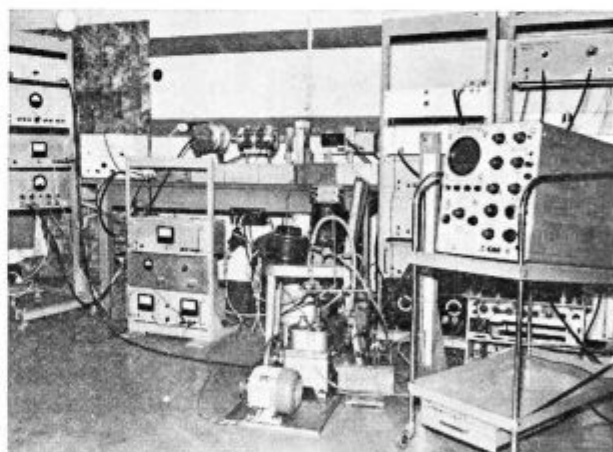
Vsi prehodi, ki nastopajo v formulah za posamezne energijske premike, se pokoravajo znanemu izbirnemu pravilu  $\Delta m = \pm 1$  ali 0.

Omenjeno je že bilo, da je faktor  $f$  pri sobni temperaturi v železu  $\alpha$  okrog 75 %, zato bi pričakovali izrazit spekter brezodzivne resonančne absorpcije. Žal pa je v naravnem železu le okrog 2 %  $^{57}\text{Fe}$ , zato imamo v spojinah z naravnim železom preslab efekt<sup>8</sup>. V takih primerih mora biti železo obogateno z izotopom  $^{57}\text{Fe}$ . Na srečo to pri jeklenih absorberjih ni potrebno, ker predstavlja  $^{57}\text{Fe}$  v tem materialu precej visok odstotek vseh atomov.

#### APARATURA IN VZORCI

V različnih laboratorijih uporabljajo najrazličnejše merilne sisteme za snemanje Mössbauerjevih spektrov. Shema aparature, ki jo uporabljajo v Nuklearnem inštitutu »Jožef Štefan« v Ljubljani, je na sliki 6, fotografija aparature brez več kanalnega analizatorja pa na sliki 7.

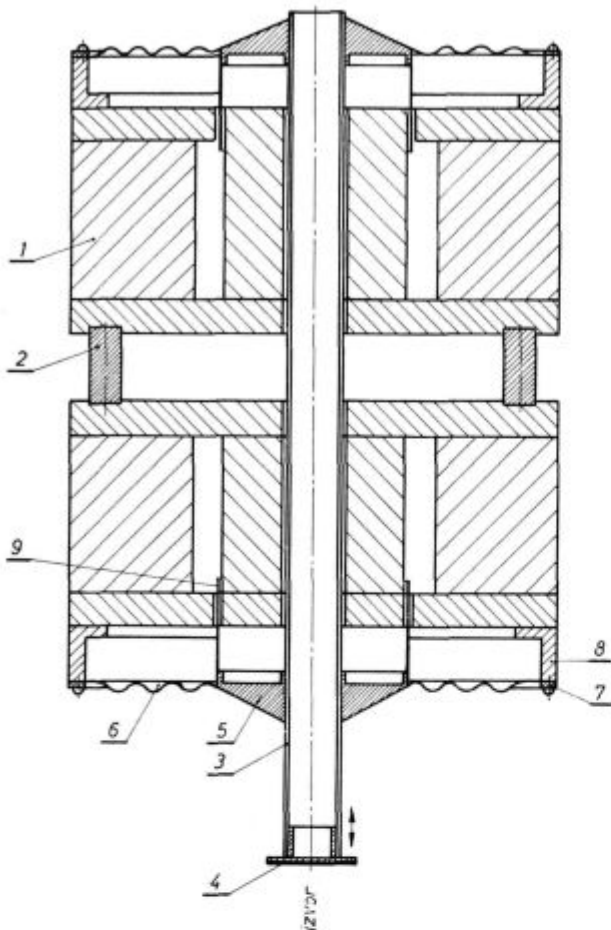
Različne hitrosti izvora dobimo z elektromehanskim sistemom (slika 8), ki je priključen na generator sinusne napetosti.<sup>9</sup>



Slika 7  
Slika aparature za merjenje Mössbauerjevega efekta brez več kanalnega analizatorja

Z njimi dosežemo v polovici nihajnega časa vse hitrosti med  $+v_0$  in  $-v_0$ , če je  $v_0$  največja hitrost, in lahko tako posnamemo cel hitrostni spekter.

Elektromehanski sistem ima dva permanentna magneta (1) z magnetno poljsko gostoto okrog 0,2 T (na mestu tuljavic), ki sta medsebojno ločena s palicami iz nerjavečega jekla (2). Skozi središči



Slika 8

**Prerez elektromehanskega sistema za doseg različnih hitrosti med izvorom in absorberjem**

obeh magnetov gre tanka aluminijasta cevka (3), ki prenaša gibanje s pogonske na odvzemno tuljavico. Njena osnovna lastna frekvenca je nad 2 kHz. Na cevki je na enem koncu pritrjen izvor (4) na posebnem nosilcu, ki ga je mogoče skupaj z izvorom zamenjati. Cevka je centrirana s pomočjo vodil (5) in membran (6), vpetih v obroček iz pertinaksa (7), ki je pritrjen na valjih iz mehkega železa (8). V reži vsakega magneta je po ena tuljavica (9), ki je centrično nameščena na vodilo. Napetost, ki se inducira v odvzemni tuljavici, je sorazmerna hitrosti izvora. Lastna frekvenca tega sistema je 25 Hz, napajajo pa ga s tokom s frekvenco 38,3 Hz.

Za detekcijo žarkov gama uporabljajo proporcionalni števec iz zlitine magnezija in aluminija. Premer okence iz pleksi stekla je 2,5 cm, debelina pa 2 mm. Tako okence, ki dopušča tlačne razlike do 4 atm, služi tudi kot absorber za rentgenske fluorescenčne žarke z energijo 6 keV, ki nastanejo kot posledica fotoefekta žarkov gama. Števec je polnjen z mešanico argona in metana v razmerju 9:1 pod pritiskom 2 atm in ima za žarke gama z

energijo 14,4 keV ločljivost 22 %. Proporcionalni števec ima pred scintilacijskim kot prednost ugodnejše razmerje med sunki v črti in sunki ozadja v istem energijskem intervalu, kar je pri Mössbauerjevem eksperimentu zelo važno, ker motijo žarki gama z energijo 122 keV, ki jih izvor seva hkrati s 14,4 keV žarki gama, s katerimi merimo brezodzivno resonančno absorpcijo.

S števca vodijo sunke preko katodnega sledilnika in ojačevalnika v enokanalni analizador. Sunke, ki pripadajo žarkom gama z energijo 14,4 keV, uniformirajo tako, da imajo približno pravokotno obliko, ostale pa izločijo. Po ponovni ojačitvi jih vodijo v več kanalni analizador, kjer jih naložijo na sinusni signal z odvzemne tuljavice elektromehanskega sistema.

Uporabljajo 256 kanalni analizador z vgrajenim modulatorjem. Z baterijo z napetostjo 3 V, priključeno na konec kabla za sinusno modulacijsko napetost in vhod v večkanalni analizador, dobijo negativne modulacijske napetosti, ki jih dopušča analizador. Amplituda sinusnih signalov je okrog 2,8 V. S tem, da modulirajo prvotno enako visoke sunke s sinusno napetostjo, ki je sorazmerna hitrosti izvora, dosežejo, da razvrsti večkanalni analizador sunke v različne kanale, ki predstavljajo različna hitrostna območja.

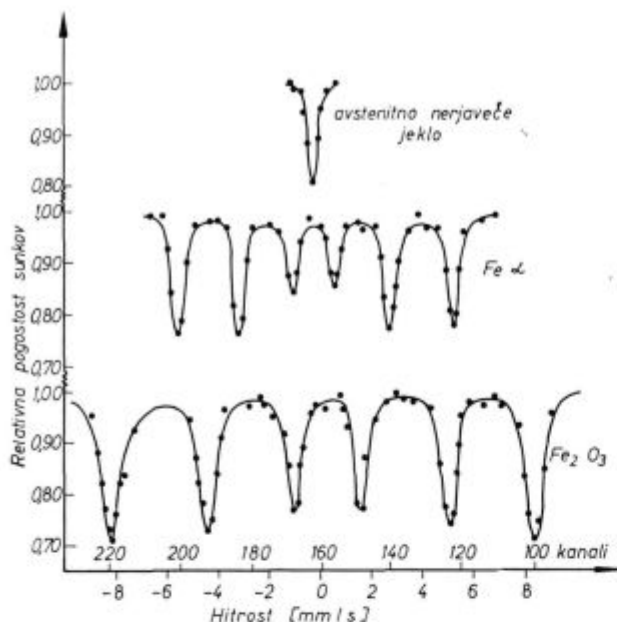
Pri poskusih z zgoraj opisano aparaturo je časovna odvisnost hitrosti izvora  $v(t) = v_0 \sin \omega t$ , pri čemer je  $v_0$  maksimalna hitrost,  $\omega$  pa krožna frekvenca nihanja izvora. Odvod te funkcije je

$$\frac{dv}{dt} = v_0 \omega \cos \omega t = \sqrt{v_0^2 - v^2}. \text{ To pomeni, da »pre-$$

živi« izvor v enakih hitrostnih intervalih več časa pri večjih kot pri manjših hitrostih. V kanalih analizatorja, ki nam predstavljajo večje hitrosti izvora po absolutni vrednosti, dobimo v enakem času več sunkov in ima spekter obliko črke U. Izmerjene spektre je treba popraviti. Posneti je treba spekter brez absorberja in sicer pri toliko spremenjeni geometriji med izvorom in števcem, da je pogostost sunkov približno enaka kot pri merjenju brezodzivne resonančne absorpcije. S tem je mrtev čas večkanalnega analizatorja v obeh primerih isti. Z deljenjem števila sunkov iz ustreznih kanalov pri merjenju brezodzivnega resonančnega spektra in pri merjenju spektra brez absorberja dobimo normalizacijo. Dobljene spektre je ugodno prirediti tako, da je relativna pogostost sunkov pri hitrostih, kjer ni resonančne absorpcije, enaka 1.

Hitrostno skalo smo pri naših poskusih<sup>9</sup> umerili z Mössbauerjevim spektrom  $^{57}\text{Fe}$  v foliji iz železa  $\alpha$ , ki je vsebovalo 92 %  $^{57}\text{Fe}$ , in s pomočjo že objavljenih rezultatov<sup>10</sup>. Kanale, v katerih je bilo najmanj sunkov, smo označili s hitrostmi, pri katerih dobimo maksimalno brezodzivno reso-





Slika 9  
Spektri za umeritev hitrostne skale

nančno absorpcijo. Za razširitev hitrostne skale smo posneli še spekter  $^{57}\text{Fe}$  v železovem trioksidu, za kontrolo ničle pa še spekter  $^{57}\text{Fe}$  v nerjavečem jeklu, ki ima eno samo črto. Umeritev kaže slika 9.

Kot je bilo že omenjeno, mora jedro  $^{57}\text{Fe}$  v izvoru pri prehodu iz prvega vzbujenega stanja v osnovno stanje sevati monokromatsko črto, da je spektre enostavno razlagati. Temu pogoju ustreza med drugimi izvor iz paladija, ki ima v kristalno mrežo vgrajene atome  $^{57}\text{Co}$ . Za naše poskuse<sup>8</sup> smo na tanko folijo iz paladija, ki smo jo zvaljali na debelino 0,05 mm, nanašali po kapljicah raztopino  $^{57}\text{CoCl}_2$  v solni kislini in sproti posušili z lučjo. Zadoščalo je že deset kapljic s skupno aktivnostjo okrog 0,5 milicurijejev. Aktivno folijo smo dali v stekleno posodo, ki smo jo evakuirali in nato napolnili z vodikom. V pečici smo jo dve uri držali na temperaturi 900° C. V vodikom se je  $^{57}\text{CoCl}_2$  reduciral v elementarni  $^{57}\text{Co}$ , ki pri tako visoki temperaturi dokaj dobro difundira v paladij. Po ohlaiditvi smo folijo umili z vodo in alkoholom, da smo odstranili s površine nedifundirani  $^{57}\text{Co}$ .

Aktivni  $^{57}\text{Co}$  je možno iz  $^{57}\text{CoCl}_2$  nanašati na kovinsko folijo tudi elektrolitsko; pri tem postopku pa ga difundiramo pri visoki temperaturi v vakuumu.

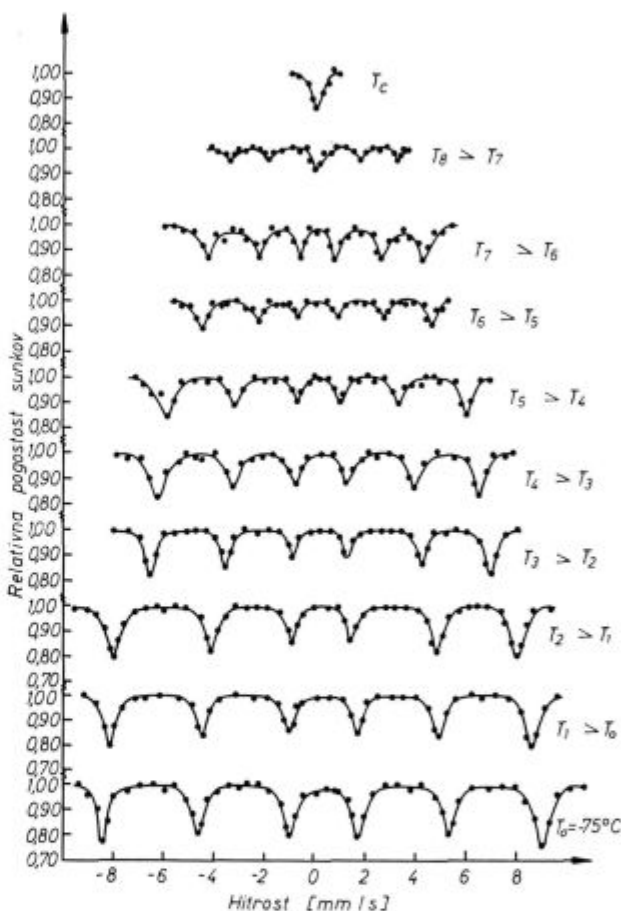
Ko se odločimo za določen izvor, je s tem tudi določeno, da bomo vse energijske premike merili glede na črto, ki jo daje  $^{57}\text{Fe}$  pri prehodu iz prvega vzbujenega stanja v osnovno stanje v tem izvoru.

Če je absorber v obliki prahu iz drobnih kristalov, ga stisnemo med dva sljudna lističa. Pri tem mora biti prah enakomerno razporejen, plast pa ne sme biti veliko debelejša kot 50 mg/cm<sup>2</sup>, da ni pre-

močne absorpcije. Kovinske absorberje zvaljamo na podobno debelino, kar je pri jeklu okrog 0,04 mm.

### PRIMERI UPORABE MÖSSBAUERJEVEGA EFEKTA ZA RAZISKAVE ŽELEZOVIH SPOJIN IN STRUKTURE JEKEL

1. Slika 10 kaže spektre brezdrivne resonančne absorpcije z železom 57 v kristalih lantanovega ferita pri nekaj temperaturah med -75° C in Cu-



Slika 10  
Spektri brezdrivne resonančne absorpcije z  $^{57}\text{Fe}$  v kristalih  $\text{LaFeO}_3$  pri nekaj temperaturah med -75° C in Curiejevo temperaturo

riejevo temperaturo (465° C)<sup>9</sup>. Absorber v obliki prahu iz kristalčkov lantanovega ferita smo segreli v pečici, ki je imela sljudni okenci za prehod žarkov gama, na posamezne temperature, pri katerih smo merili Mössbauerjeve spektre. Za merjenje brezdrivne resonančne absorpcije pri temperaturi -75° C smo absorber ohladili s tekočim dušikom.

Mössbauerjevi spektri  $^{57}\text{Fe}$  v  $\text{LaFeO}_3$  so podobni onim pri  $^{57}\text{Fe}$  v  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , in jih lahko tudi razlagamo s pomočjo sheme energijskih nivojev na sliki 5.

Absorpcijski maksimum, ki ga vidimo na skrajni levi (izvor se oddaljuje od absorberja), ustreza

prehodu  $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$ , nato pa si sledijo proti desni

prehodi:  $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ ,  $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ ,  $-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$

$-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$  in  $-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$ . Pri temperaturi

21° C so posamezni energijski premiki (v hitrostnih

enotah  $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$ ):  $g_0 = 6,15$ ;  $g_1 = 3,67$ ;  $\epsilon = 0,01$ ;  $\Delta E =$

$= 0,25$ . V energijskih enotah jih dobimo z množenjem s faktorjem

$\frac{E_0}{c} = 4,8 \cdot 10^{-8} \text{ eV} / \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ . Ko

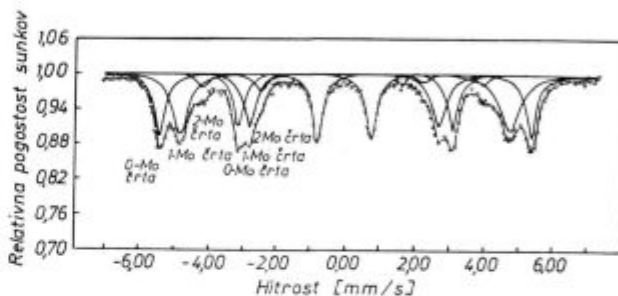
dvigamo temperaturo, očitno pada efektivno magnetno polje na mestu jedra, pri Curiejevi temperaturi pa ga sploh ni več, zato tudi nimamo več magnetne hiperfine razcepitve jedrskih nivojev.

2. S pomočjo Mössbauerjevega efekta so H. L. Marcus, M. E. Fine in L. H. Schwartz<sup>10</sup> študirali trdno raztopino in intermetalne spojine železa z molibdenom. Ker so jedrski energijski nivoji <sup>57</sup>Fe občutljivi za okolico <sup>57</sup>Fe atomov, je Mössbauerjev efekt zelo uspešna metoda za študij spremembe strukture zlitine med termično obdelavo. Iz brezodrivnih resonančnih spektrov dobimo informacije na dva različna načina: prvič je v feromagnetnih železovih zlitinah notranje magnetno polje, ki da spektru značilno obliko s šestimi absorpcijskimi maksimi, funkcija bližnje okolice <sup>57</sup>Fe, drugič pa lahko imajo različni <sup>57</sup>Fe atomi različne okolice in se v tem primeru vsaka absorpcijska črta lahko še nadalje razcepi (fina struktura); dobimo karakteristično notranje magnetno polje in razcepitev za vsako različno okolico. Analiza te fine strukture nam pove relativno število železovih atomov z različnimi okolici, v konkretnem primeru različno število Mo sosedov. Sprememba fine strukture pri staranju dá spremembo porazdelitve Mo atomov okrog Fe atomov v trdni raztopini. Drugič pa nam integracija totalne intenzitete resonančno absorbiranih žarkov gama v različnih fazah dá odstotek Fe, ki je vezano v tej fazi.

Za študij spremembe strukture pri staranju Fe-Mo zlitine in določitev hiperfinega magnetnega polja ter izomernega premika v <sup>57</sup>Fe, ki je vgrajeno v telesno centrirano kubično trdno raztopino Mo v Fe ( $\alpha$ ), Fe<sub>2</sub>Mo ( $\lambda$ ) in Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub> ( $\mu$ ) so pripravili zlitine železa s sledečimi atomskimi odstotki Mo: 2,5; 6,0; 19,6; 29,7; 36 in 38,8. 2,5-Mo in 6-Mo vzorce so Mössbauerjev eksperiment so izdelali s hladnim valjanjem in pogostno normalizacijo na temperaturi 1025° C v vakuumu, ostale vzorce pa so po zaželeni termični obdelavi zmleli med kolesi iz

WC. 2,5-Mo in 6-Mo vzorce so po enournem držanju na temperaturi 1050° C ohladili s čistim helijem pri 77° K, 20-Mo vzorec pa so po enournem držanju v vakuumu pri temperaturi 1420° C gasili. Vsi vzorci so bili po končani pripravi brez oksidne plasti. Vzorce so starali v temperaturnem območju 550° C do 970° C v vakuumu. Vse Mössbauerjeve spektre so posneli pri sobni temperaturi.

Eksperimentalne spektre so razstavili na posamezne pod spektre in sicer tako, da so za vse črte teh pod spektrov privzeli Lorentzovo obliko, lokacijo in amplitudo teh črt pa so poiskali tako, da se je vsota pod spektrov najbolj prilegala eksperimentalnemu spektru. Če privzamemo, da je Debye-Wallerjev faktor enak za vsak različen tip okolice Fe atomov, dá razmerje med integralnimi intenzitetami za vsako različno Fe okolico odstotek Fe atomov v vsaki okolici.



Slika 11

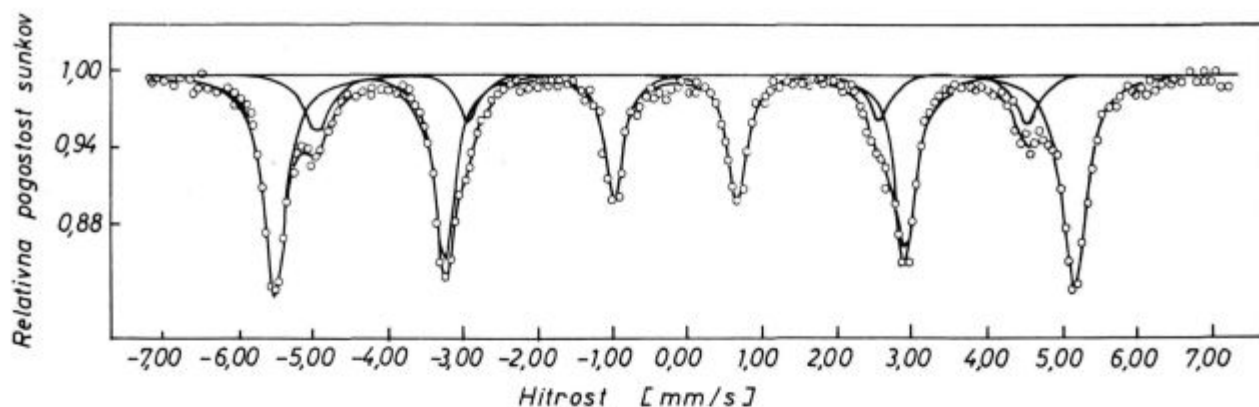
Mössbauerjev spekter Fe-6 at. % Mo zlitine po ohladitvi s hladnim plinastim helijem s temperature 1050° C, pri kateri so vzorec držali 0,5 ure

Slika 11 kaže izmerjeni in razstavljeni spekter 6-Mo preizkušanca po ohladitvi v mrzlem heliju s temperature 1050° C. Razlika med tem spektrom in spektrom čistega Fe- $\alpha$  je očitna. V telesno centrirani kubični strukturi imata prvi dve koordinacijski lupini (površini krogel, ki gresta skozi izhodišču najbližje atome) skoraj enaka polmera, zato upravičeno sklepamo, da imajo atomi v vsaki izmed teh dveh lupin skoraj enak vpliv na elektronsko strukturo Fe atoma v izhodišču. Glede na to si razlagamo tri pod spektre na sliki 2 tako, da pripadajo Fe atomom z 0,1 in 2 Mo med štirinajstimi najbližjimi sosedi (14-*nn* model). Srednji dve črti pri eksperimentalnem spektru ni bilo mogoče razstaviti na podčrte.

V ohlajenem Fe-6 Mo vzorcu so za vse tri vrste pod spektrov izomerni premiki majhni, kvadrupolne razcepitve sploh niso ugotovili, efektivna notranja magnetna polja za 0-Mo, 1-Mo in 2-Mo pod spektre pa so zapovrstjo po absolutni vrednosti: 33,5 T;

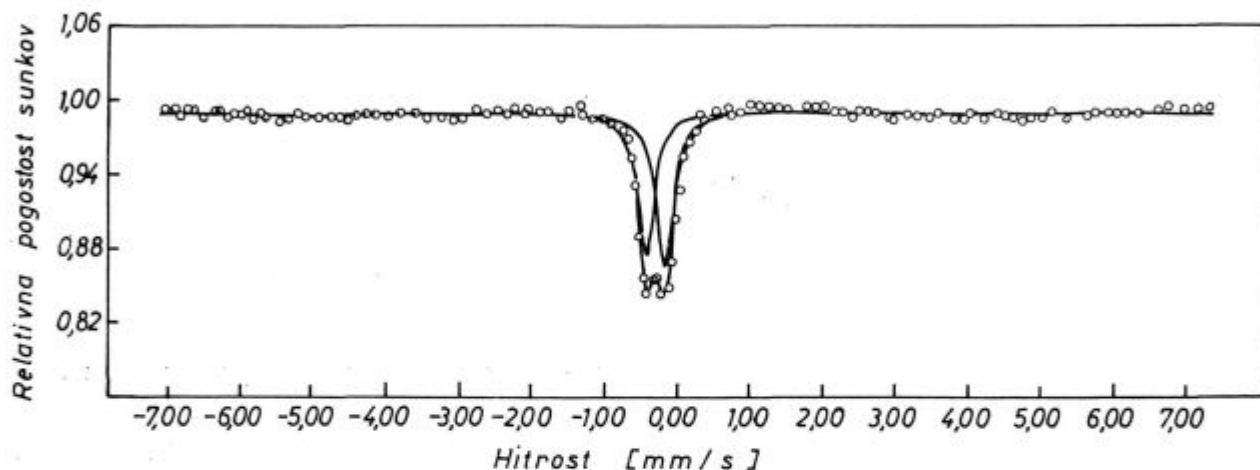
29,6 T in 25,5 T ( $T = \text{Tesla} = 1 \frac{\text{Vs}}{\text{m}^2}$ ); za čisto žem-

lezo  $\alpha$  je to magnetno polje 33,0 T. Mo ima na notranje magnetno polje vpliv z dolgim dosegom in ga povečuje tudi pri Fe atomih, ki nimajo med 14 najbližjimi sosedi nobenega Mo atoma.



Slika 12

Mössbauerjev spekter Fe — 2,5 at. % Mo zlitine po ohladitvi v hladnem plinastem heliju s temperature 950° C, pri kateri so vzorce držali 12 ur



Slika 13

Mössbauerjev spekter Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>, ki so ga pripravili s staranjem vzorca Fe — 38,7 at. % Mo na temperaturi 950° C

Na spektru Fe-6 Mo preizkušanca, ki je bil termično obdelan na zgoraj opisani način, nimamo centralne črte, ki bi ustrezala paramagnetni fazi (glej spekter avstenitnega nerjavečega jekla!).

Na sliki 12 je spekter vzorca iz Fe-2,5 Mo zlitine, ki je bila ohlajena s temperature 950° C. Razstavimo ga lahko samo na dva pod spektra in sicer 0-Mo in 1-Mo. Notranje magnetno polje za 0-Mo pod spekter je 33,1 T (malo več kot pri čistem Fe- $\alpha$ ), za 1-Mo pod spekter pa 29,4 T.

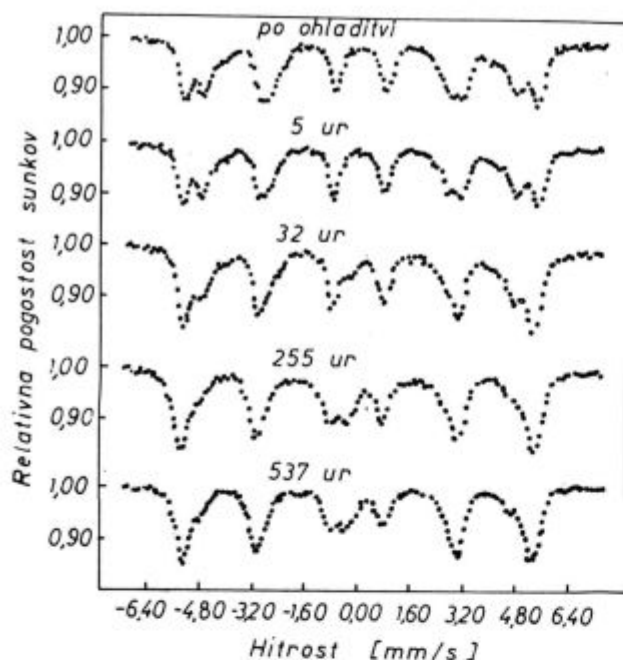
Spekter Fe-20 Mo vzorca je bil tako kompliciran, da ga še niso uspeli razstaviti.

Z namenom, da bi dobili Fe<sub>2</sub>Mo ( $\lambda$  fazo), so vzorec Fe-30 Mo starali pri 810° C. Rentgenska analiza je pokazala, da so dobili Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub> ( $\mu$  fazo). Mössbauerjev spekter Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub> je na sliki 13. Takoj opazimo kvadrupolno razcepljeno črto, ki ustreza paramagnetnemu železu. Izomerni premik za Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub> je  $-0,267$  mm/s, kvadrupolna razcepitev pa  $0,270$  mm/s. Zaradi romboedrično-heksagonalne

strukture Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub> imamo namreč na mestu jedra <sup>57</sup>Fe gradient električne poljske jakosti.

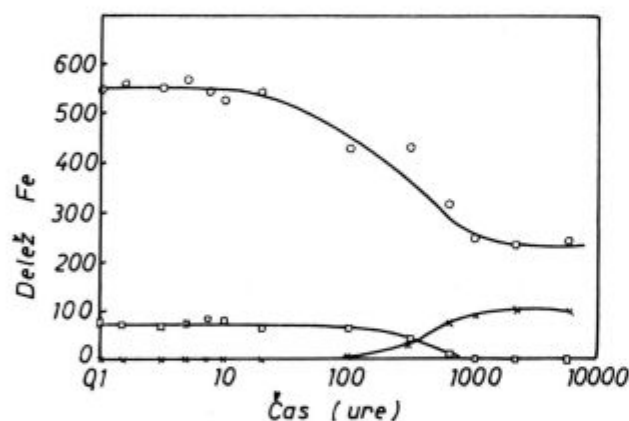
Če zlitino Fe-20 Mo po ohladitvi staramo 45 ur pri temperaturi 715° C, nam rentgenska analiza pokaže prisotnost Fe<sub>2</sub>Mo in Fe- $\alpha$ . Če posnamemo Mössbauerjev spekter takega vzorca, dobimo na sredi kvadrupolno razcepljeno črto, ki pripada heksagonalnemu Fe<sub>2</sub>Mo. Izomerni premik za to črto je  $0,260$  mm/s, kvadrupolna razcepitev pa  $0,225$  mm/s; samo po kvadrupolni razcepitvi se ločita spektra brezodrivne resonančne absorpcije v Fe<sub>2</sub>Mo in Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>.

Slika 14 kaže spektre Fe-6 Mo zlitine pri staranju na temperaturi 650° C. Spekter preizkušanca po petih urah staranja na omenjeni temperaturi se ne loči od spektra vzorca pred staranjem. Po 32 urah očitno izgine 2-Mo pod spekter, 1-Mo črte so oslABLJENE, zato pa dobimo na sredi spektra kvadrupolno razcepljeno črto, ki pripada Fe<sub>2</sub>Mo. Po nadaljnjem staranju se srednja črta okrepi,



Slika 14

Mössbauerjev spekter ohlajenega Fe-6 at. % Mo vzorca, ki so ga na temperaturi 650° C starali 0-537 ur



Slika 15

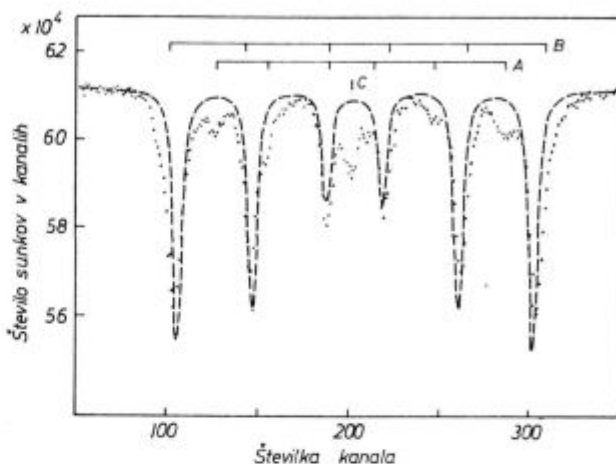
Delež železa v področju

- kjer imajo Fe atomi med najbližjimi sosedi 1 Mo atom (o)
  - kjer imajo Fe atomi med najbližjimi sosedi 2 Mo atoma (□)
  - FeMo (x)
- v odvisnosti od logaritma časa staranja na temperaturi 650° C

1-Mo pa se zreducira. Če staramo vzorec še več kot 225 ur, se spekter ne spreminja več.

Slika 15 kaže spreminjanje integralne intenzitete črt, ki pripadajo  $^{57}\text{Fe}$  z enim (○) ali dvema (□) Mo atomoma med 14 najbližjimi sosedi, oziroma  $^{57}\text{Fe}$ , vgrajenem v  $\text{Fe}_2\text{Mo}(x)$ , v odvisnosti od časa v logaritmski skali. Kot je bilo že omenjeno, kažejo ti diagrami hkrati tudi spreminjanje deleža Fe v posameznih okolih.

3. Avtorji H. Ino, T. Moriya, F. E. Fujita, Y. Maeda, Y. Ono in Y. Inokuti<sup>11</sup> so s pomočjo Mössbauerjevega efekta spremljali spreminjanje strukture ogljikovega jekla med popuščanjem. Prednost študija snovi z brezodrivno resonančno absorpcijo pred drugimi metodami je v tem, da dobimo podatke tudi o elektronskem stanju atomov v materialu in da lahko raziskujemo tudi



Slika 16

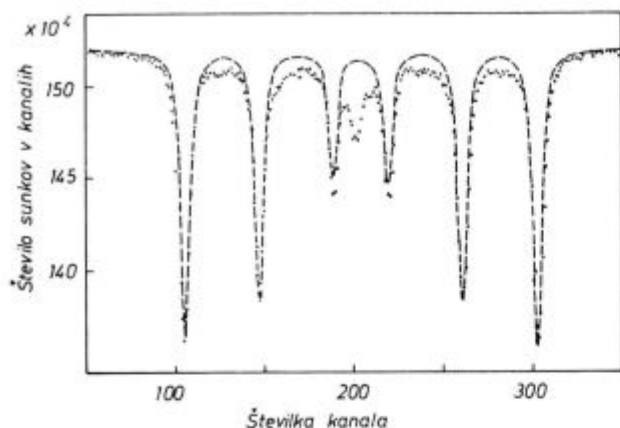
Mössbauerjev absorpcijski spekter preizkušanca iz ogljikovega jekla s 5,1 at. % C. Crtkana črta je spekter čistega Fe  $\alpha$  za umeritev

majhne fazne dele s premerom reda velikosti 10 Å, če le zavzemajo precejšen del celotnega volumna preizkušanca; tega z rentgenskimi žarki ne moremo.

Fazne spremembe med popuščanjem železo-ogljikovega martenzita so že prej spremljali s pomočjo rentgenske difrakcije, merjenja nasičene magnetizacije in električne upornosti. Ugotovili so, da martenzitna struktura visokoogljčnih jekel razpada v cementit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) in  $\alpha$ -trdno raztopino preko serije prehodnih metastabilnih karbidov. Med temi karbidi je bil zlasti dvomljiv  $\chi$ -karbid, ki ima, če ga kemično sintetiziramo, monoklinsko strukturo s sestavo  $\text{Fe}_3\text{C}_2$ . Rentgenski uklonski sliki  $\chi$ -karbida, in ortorombičnega cementita sta si namreč zelo podobni. Tu si lahko z Mössbauerjevim spektrom precej pomagamo. Z njim so odkrili med popuščanjem martenzita tudi prisotnost metastabilnega  $\epsilon$ -karbida.

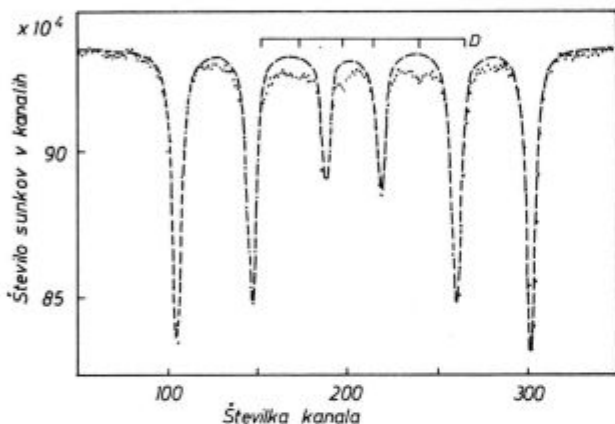
Vzorci za Mössbauerjev eksperiment so pripravili iz elektrolitsko čistih železnih palic tako, da so jih najprej zvaljali v folije z debelino 0,03 mm in jih nato naogljčili v mešanici plinov  $\text{CH}_4$  in  $\text{H}_2$  pri 850° C, nato pa so jih ohladili v ledeno mrzli vodi.

Slika 16 kaže Mössbauerjev absorpcijski spekter preizkušanca s 5,1 atomskimi odstotki ogljika, ki so ga po ohladitvi v ledeno mrzli vodi ohladili še na temperaturo tekočega dušika. Eksperimentalni spekter je sestavljen iz različnih absorpcijskih pod spektrov, pripadajočim železovim atomom, ki so najbližje ogljikovemu atomu (1 nn), malo bolj



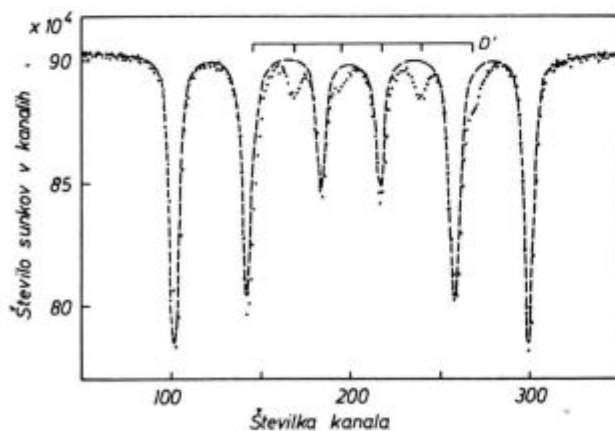
Slika 17

Mössbauerjev absorpcijski spekter za enak preizkušaneec kot na sliki 16 po enournem popuščanju na temperaturi 140° C



Slika 18

Mössbauerjev absorpcijski spekter za enak preizkušaneec kot na sliki 16 po enournem popuščanju na temperaturi 220° C

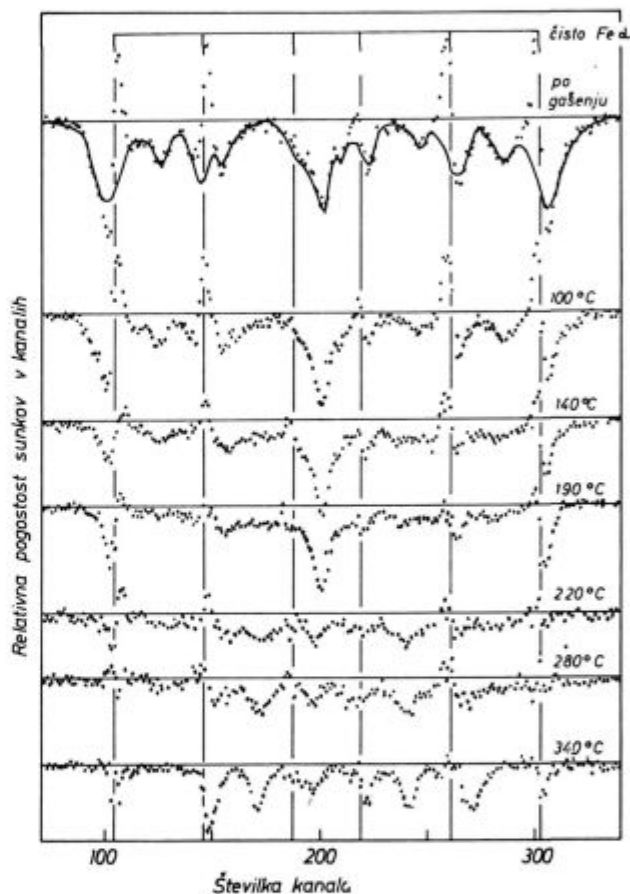


Slika 19

Mössbauerjev absorpcijski spekter za enak preizkušaneec kot na sliki 16 po enournem popuščanju na temperaturi 340° C

oddaljenim železovim atomom (2 nn) itd. (3 nn, 4 nn...). Spektra, ki ustezata 1 nn in 2 nn železovim atomom, sta na sliki označena z A in B. Srednja črta ustreza paramagnetnemu avstenitu in je označena s C. Za lažjo orientacijo je na sliki črtkano vrisan še Mössbauerjev spekter čistega železa  $\alpha$ .

Po enournem držanju na temperaturi 140° C rentgenski difrakcijski spekter pokaže, da se je tetragonalna martenzitna struktura spremenila v kubično, obe intenziteti prvotnih 1 nn in 2 nn železovih črt v Mössbauerjevem spektru se zmanjšata, črte, ki pripadajo 1 nn železovim atomom, pa postanejo širše (slika 17). Na prvi pogled bi iz tega spektra sklepali, da so 1 nn črte popolnoma izgini-



Slika 20

Mössbauerjevi absorpcijski spektri za različne stopnje popuščanja prvotnega martenzitnega prizkušaneec po odštetju spektrov, ki pripadajo čistemu Fe  $\alpha$

le, vendar se po odštetju kalibracijskega spektra čistega železa pokaže, da so še prisotne.

Po enournem popuščanju na temperaturi 220° C (slika 18) centralna črta C, ki ustreza zaostalemu avstenitu, popolnoma izgine, pa tudi črte 1 nn in 2 nn Fe spektra skoraj popolnoma izginejo. Namesto tega dobimo spekter D, ki je očitno posledica manjšega notranjega polja.

Po enournem popuščanju na temperaturi 340° C (slika 19) se absorpcijske črte D, ki so vidne pri

220 °C, malo spremenene in so označene z D'. Z držanjem na še višjih temperaturah se te črte še bolj razmikajo, kar je posledica višjega notranjega polja; pri 520 °C dobimo črte, ki ustrezajo notranjemu magnetnemu polju 20,8 T, kar je učinkovito magnetno polje na mestu jedra  $^{57}\text{Fe}$ , vgrajenem v cementit pri tej temperaturi.

Z namenom, da bi dobili tudi kvantitativno oceno o zgoraj omenjenih različnih spremembah Mössbauerjevih spektrov po popuščenju so avtorji<sup>11</sup> od vsakega spektra odšteli delež, ki pripada čistemu železu  $\alpha$ . Rezultati tega so za vzorec s 5,1 % C prikazani na sliki 20. Za delež odštete spektra železa  $\alpha$  so vzeli 84,7 % celotne intenzitete absorpcijskega spektra, ker so 15,3 % intenzitete pripisali železovim atomom, ki se vežejo z ogljikom v razmerju 3 : 1.

Iz spektrov na sliki 20 razberemo:

a) prvotne 1 nn Fe črte A se razširijo pri 140 °C in izginejo pri 280 °C.

b) intenziteta prvotnih 2 nn Fe črt B postopoma pada in pri 220 °C te črte izginejo

c) centralna črta C izginje pri 220 °C.

d) spekter z manjšim notranjim magnetnim poljem D se pojavi pri 220 °C in postopoma menja mesta svojih črt po držanju na višjih temperaturah.

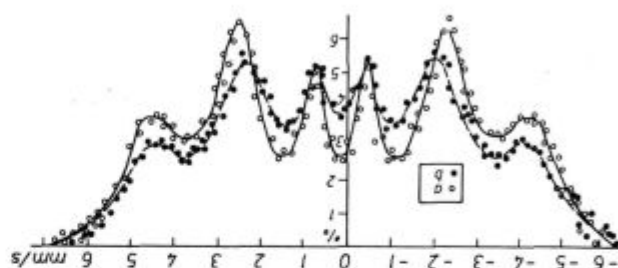
S primerjavo spreminjanja električne upornosti v odvisnosti od temperature držanja in Mössbauerjevih spektrov so ugotovili, da spekter s širokimi črtami pri 140 °C pripada karbidom  $\epsilon$ , paramagnetna črta pripada avstenitu in faza, ki dá precej ožji spekter zaradi nizkega notranjega magnetnega polja, je karbid  $\chi$ , ki počasi prehaja v cementit. Karbid se torej loči od cementita. Mössbauerjev spekter sintetično izdelanega karbida  $\chi$  se da razdeliti na tri podspektre, katerim ustrezajo različna notranja magnetna polja; notranje magnetno polje je namreč odvisno tudi od mesta železovega atoma v osnovni celici. Povprečno notranje magnetno polje se ujema z onim, ki ga dobimo pri popuščenem ogljikovem jeklu pri temperaturi 220 °C.

Iz Mössbauerjevih spektrov se da sklepati, da imata karbid  $\chi$  in cementit podobna elektronska stanja železovih atomov ali pa podoben vezalni karakter, pač pa je elektronsko stanje železovih atomov v karbidu  $\epsilon$  močno različno od onega v cementitu in karbidu  $\chi$ . Verjetno nastane tvorba karbida  $\chi$  in cementita zaradi pridobitve elektro-kemijske vezalne energije, medtem ko nastane karbid  $\epsilon$  v glavnem zaradi notranjih napetosti v martenzitu; to sklepamo iz tega, ker imata karbid  $\epsilon$  in martenzit podobno notranje magnetno polje.

Ko so za posamezne omenjene strukturne faze določili notranje magnetno polje, so dobili zanimivo zakonitost, da pada učinkovito magnetno polje na mestu jedra  $^{57}\text{Fe}$  proporcionalno s številom ogljikovih atomov med najbližjimi sosedi in sicer se za vsak nadaljnji ogljikov atom med najbližjimi

atomi zmanjša za približno 6,0 T. Npr. v cementitu ima vsak Fe atom dva C atoma med najbližjimi sosedi,  $B_{\text{ef}}$  za cementit je 21,0 T, za čisto železo  $\alpha$  pa 33,0 T, razlika je 12,0 T, to je  $2 \times 6,0$  T.

4. Podobno kot vpliva plastična deformacija na rentgenski difrakcijski spekter, vpliva ta vrsta predelave snovi tudi na Mössbauerjev spekter, saj se pri tem procesu deformira kristalna mreža in se spremeni medsebojna lega atomov. Vpliv plastične deformacije na Mössbauerjev efekt v zlitini železa z nikljem so proučevali avtorji I. Ja. Dehtjar, B. G. Jegiazarov, L. M. Isakov, V. S. Mihaljenkov in V. P. Romaško<sup>12</sup>.



Slika 21

Spektra normaliziranega (a) in deformiranega (b) prelkušanca iz Fe-Ni zlitin s 36 % Ni (na abscisni osi: hitrost gibanja izvora, na ordinatni osi: resonančna absorpcija žarkov gama)

7 % vsega železa v vzorcu je bilo  $^{57}\text{Fe}$ . 36 % Ni in 64 % Fe so stalili v peči z argonovo atmosfero. Za merjenje Mössbauerjevega efekta so iz te zlitine zvaljali foliji z debelino 12  $\mu$ . Eno so takoj uporabili za absorber, eno pa so 3 1/2 ure žarili na temperaturi 800 °C, da je po prekrizalizaciji izginila plastična deformacija.

Izmerjena spektra sta na sliki 21. (a) je spekter nedeformiranega vzorca po žarjenju, (b) pa deformiranega. Vidimo, da se s plastično deformacijo spremeni intenziteta resonančnih črt. Najbolj opazna je sprememba intenzitete skrajnih črt spektra, ki ustreza prehodu  $-1/2 \rightarrow -3/2$  in  $1/2 \rightarrow 3/2$ . Relativna sprememba intenzitete teh črt je  $\Delta I_D/I_1 \approx -20$  %.

$I_1$  ... maksimalna intenziteta omenjenih črt pri plastično nedeformiranem vzorcu

$\Delta I_D$  ... sprememba intenzitete po plastični deformaciji.

## ZAKLJUČEK

Mössbauerjev efekt služi v metalografiji jekel za identifikacijo strukturnih faz in faznih premen. Podobno kot za rentgensko strukturno analizo si je treba tudi pri tej metodi najprej narediti zbirko Mössbauerjevih spektrov za posamezne strukturne faze, ki se v jeklu lahko pojavijo. Pri tem si moramo pomagati z že znanimi metodami. To pa nikakor ne pomeni, da z brezodrivno resonančno

absorpcijo ne bi mogli rešiti nekaterih problemov strukturne analize, ki jim z že uveljavljenimi metodami metalografije nismo kos. Jedrski energijski nivoji  $^{57}\text{Fe}$  so namreč odvisni od lokalne okolice atomov  $^{57}\text{Fe}$ , z drugimi besedami: Mössbauerjev efekt nam nudi informacije o elektronskem stanju železovih atomov. Na hitrostne spektre brezdrivne resonančne absorpcije vplivajo tudi zelo majhna zrna strukturnih faz v jeklu, če je le njihov skupni volumen znaten v primeri s celotnim volumnom vzorca. V tem je prednost Mössbauerjevega efekta pred rentgensko strukturno analizo. Nekaj težav pa je pri pripravi vzorcev, ker morajo biti v obliki tankih folij in jih je navadno treba posebej pripraviti, da imajo enake lastnosti kot večji jekleni kosi. Pogosto pa so rezultati, ki jih dobimo, dragoceno plačilo za trud.

Danes je za druge metode metalurgije jekla na razpolago več podatkov, zato imajo v industrijskih laboratorijih prednost. Čez nekaj let bo morda postal Mössbauerjev efekt enakovredna metoda. O tem nas prepričuje vedno več člankov s tega področja. Vsekakor pa nam bo skupaj z ostalimi metodami razkril še marsikatero lastnost jekla.

#### Literatura

1. Frauenfelder H.: *The Mössbauer Effect*, New York, W. A. Benjamin, 1962.
2. Lipkin H. J.: »Some Simple Features of the Mössbauer Effect« (*Frauenfelder: The Mössbauer Effect*)
3. Herber R. H., Wertheim G. K.: »Mössbauer Effect in Ferrocene and Related Compounds« (*Compton, Shoen: The Mössbauer Effect*, New York, London, J. Wiley, 1962)

4. Bara J., Hryniewicz A. Z., Stronski J.: »Herstellung von trägerfreien  $^{57}\text{Co}$  — Quellen zur Untersuchung des Mössbauer—Effekter«, *Kernenergie*, Heft 5, 1964
5. Kistner O. C., Sunyar A. W.: »Evidence for Quadrupole Interaction of  $\text{Fe}^{57m}$ , and Influence of Chemical Binding on Nuclear Gamma-Ray Energy« (*Frauenfelder: The Mössbauer Effect*)
6. Bauminger R., Cohen S. G., Marinov A., Ofer S.: »Study of the internal Fields Acting on Iron Nuclei in Iron Garnets, Using the Recoil-Free Absorption in  $\text{Fe}^{57}$  of the 14,4-keV Gamma Radiation from  $\text{Fe}^{57}$ « (*Frauenfelder: The Mössbauer Effect*)
7. Gastebois J.: »Quadrupole moment of  $\text{Fe}^{57m}$ « (*Compton, Shoen: The Mössbauer Effect*)
8. Grešovnik F. *Diplomsko delo*, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo., 1968
9. Hanžel D., Moljk A., Pahor J.: Merilni sistem za Mössbauerjev eksperiment, NIJS Poročilo P-200, februar 1967
10. Marcus H. L., Fine M. E., Schwartz L. H.: »Mössbauer-Effect Study of Solid-Solution and Precipitated Fe-Rich Fe-Mo Alloys«, *Journal of Applied Physics*, Volume 36, Number 12 (Nov. 1967), str. 4750—4758.
11. Ino H., Moriya T., Fujita E. F., Maeda Y., Ono Y., Inokuti Y.: »A Study of the Mössbauer Effect during the Tempering of Iron-Carbon Martensite«, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 25, No. 1 (July 1968), str. 88—99
12. Dehtjar Ja. I., Jegiazarov B. G., Isakov L. M., Mihaljenkov V. S., Romaško V. P.: »Vlijanje plastičeskoj deformacii na efekt Mjossbauera v splavah Fe-Ni invarnogo sostava«, *Doklady Akademii nauk SSSR*, Tom 175, No 3 (1967), str. 556—559.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es sind die theoretischen Grundbegriffe des Mössbauer-effektes gegeben. Für den besonderen Fall  $T = 0^\circ \text{K}$  ist der Debye Waller Faktor ausgerechnet, für die übrigen Temperaturen sind nur die Endergebnisse wieder gegeben. Die Möglichkeit der Anwendung der Abstosslosen Resonanzabsorption ist angegeben, besonders für die Messungen mit der Isotopen  $^{57}\text{Fe}$ , welche auch bei der Metallographie der Stähle angewendet werden kann. Im weiteren ist die Versuchsanordnung deren Wirkung und die Probenvorbereitung beschrieben.

Es sind die theoretischen Grundbegriffe des Mössbauer-Mössbauereffektes beider Untersuchungen von Eisenverbindungen und Eisenlegierungen angegeben zum Beispiel die Bestimmung der Curie-temperatur, die Verteilung der Atome des legierenden Elementes in den Grundzellen der Gitterstruktur, die Prozesse beim Nachlassen des Kohlenstoffmartensitstahles und der Einfluss der plastischen Verformung auf die Form des Mössbauer Spekters.

#### SUMMARY

Basic theory of Mössbauer effect is explained. Debye-Waller factor is evaluated for a special case when  $T = 0^\circ \text{K}$ , at the other temperatures only final results are given. Possibilities for use of resonance absorption is discussed, especially for measurement with the isotope  $^{57}\text{Fe}$  which can also be used in metallographical tests for steels. Experimental apparatus, its operating, and preparation of samples are described.

Some practical examples of use of Mössbauer effect in investigations of iron compounds and alloys are given: determination of the Curie temperature, distribution of atoms of an alloying element in elementary lattice cells, processes in tempering of carbon martensitic steel, and influence of plastic deformation on the shape of Mössbauer spectrum.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены теоритические основы эффекта по Мессбауер-у (Mössbauer). Для примера  $T = 0^\circ \text{K}$  высчитан Дебью-Валер-ов фактор  $f$  (Debye—Waller); за остальные температуры даны только конечные результаты. Рассмотрены возможности употребления резонансной абсорбции без оттолкения, специально для измерения с изотопом  $^{57}\text{Fe}$ , это измерение можно также употребить при металлографии стали. Описаны опытные приборы, ихнее действие

и приготовление образцов. Приведены некоторые примеры из практики применения этого эффекта при испытании соединений и сплавов железа и то: определение температуры по Кюри (Curie), расположение атомов легирующего элемента в основных целнах кристаллической сетки, при процессе отпуска углеродистой мартенситной стали и, наконец, о влиянии пластической деформации на форму спектра этого эффекта.

