

## Сверхтонкие магнитные взаимодействия в антимониде железа на $^{57}\text{Fe}$ , $^{121}\text{Sb}$ и $^{119}\text{Sn}$

M.F. Thomas<sup>1</sup>, Т.М. Ткаченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Department of Physics, Oliver Lodge Laboratory, the University of Liverpool, Oxford Street, Liverpool L69 3BX, UK*

<sup>2</sup>*НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь*  
E-mail: lttt@physics.by

Статья поступила в редакцию 13 мая 2013 г., после переработки 6 августа 2013 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии на трех резонансных изотопах — железе, олове и сурьме — исследованы сверхтонкие магнитные взаимодействия в антимониде железа  $\text{Fe}_{1,22}\text{Sb}$  со структурой типа *B8*. В температурном диапазоне 10–150 К рассчитаны величины эффективных магнитных полей на ядрах атомов железа в структурно-неэквивалентных позициях. Показано, что сурьма в  $\text{Fe}_{1,22}\text{Sb}$  при  $T = 77$  К в магнитных взаимодействиях не участвует, в отличие от олова, введенного в состав антимонида железа в качестве мессбауэровского зонда.

Методом мессбауерівської спектроскопії на трьох резонансних ізотопах — залізі, олові та сурмі — досліджено надтонкі магнітні взаємодії в антимоніді заліза  $\text{Fe}_{1,22}\text{Sb}$  із структурою типу *B8*. У температурному інтервалі 10–150 К розраховано величини ефективних магнітних полів на ядрах атомів заліза в структурно-нееквівалентних позиціях. Показано, що сурма в  $\text{Fe}_{1,22}\text{Sb}$  при  $T = 77$  К в магнітних взаємодіях не бере участь, на відміну від олова, яке введено до складу антимоніду заліза в якості мессбауерівського зонду.

**PACS:** 75.50.Bb Железо и его сплавы;  
75.50.Ee Антиферромагнетики;  
76.80.+y Эффект Мессбауэра; другая  $\gamma$ -лучевая спектроскопия.

**Ключевые слова:** антимонид железа, антиферромагнетик, сверхтонкие магнитные взаимодействия, структура типа *B8*, эффект Мессбауэра, ядерный гамма-резонанс.

### Введение

Структурная фаза *B8* в двухкомпонентной системе Fe–Sb (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ) имеет протяженную концентрационную область существования  $\text{Fe}_{1+x}\text{Sb}$ ,  $0,08 \leq x \leq 0,38$ , наиболее легко образуется состав с избытком металла  $x = 0,22$  [1]. В системе Fe–Sb может образоваться фаза  $\text{FeSb}_2$ , но энтальпия ее образования значительно выше, чем для *B8* [2]. По магнитным свойствам  $\text{Fe}_{1+x}\text{Sb}$  — антиферромагнетик, однако в различных исследованиях приводят значения температуры Нееля от 20 до 178 К [1,3–5]. Данные по величинам магнитных моментов атомов металла в двух различных структурных позициях — октаэдрических и тригонально-бипирамидальных — также противоречивы. Такое расхождение в результатах обусловлено сильной зависимостью свойств антимонида железа со структурой *B8* от содержания металла в пределах фазы и способа его синтеза. В то же время эта зависимость

делает антимонид железа чрезвычайно привлекательным объектом с научной и практической точек зрения, так как позволяет в одном соединении получать разнообразные магнитные свойства.

Целью настоящей работы было изучение сверхтонких магнитных взаимодействий в антимониде железа  $\text{Fe}_{1,22}\text{Sb}$  в температурной области  $10 \text{ К} \leq T \leq 293 \text{ К}$  методом мессбауэровской спектроскопии на трех резонансных изотопах: железе, сурьме и олове.

### Эксперимент и обсуждение

Антимонид железа состава  $\text{Fe}_{1,22}\text{Sb}$  был получен методом гетерофазного взаимодействия смеси порошков компонентов, взятых в рассчитанных весовых соотношениях, в вакуумированных кварцевых ампулах. В процессе синтеза 2 ат.% сурьмы были замещены на 2 ат.% олова для проведения мессбауэровского эксперимента на изотопе  $^{119}\text{Sn}$ .

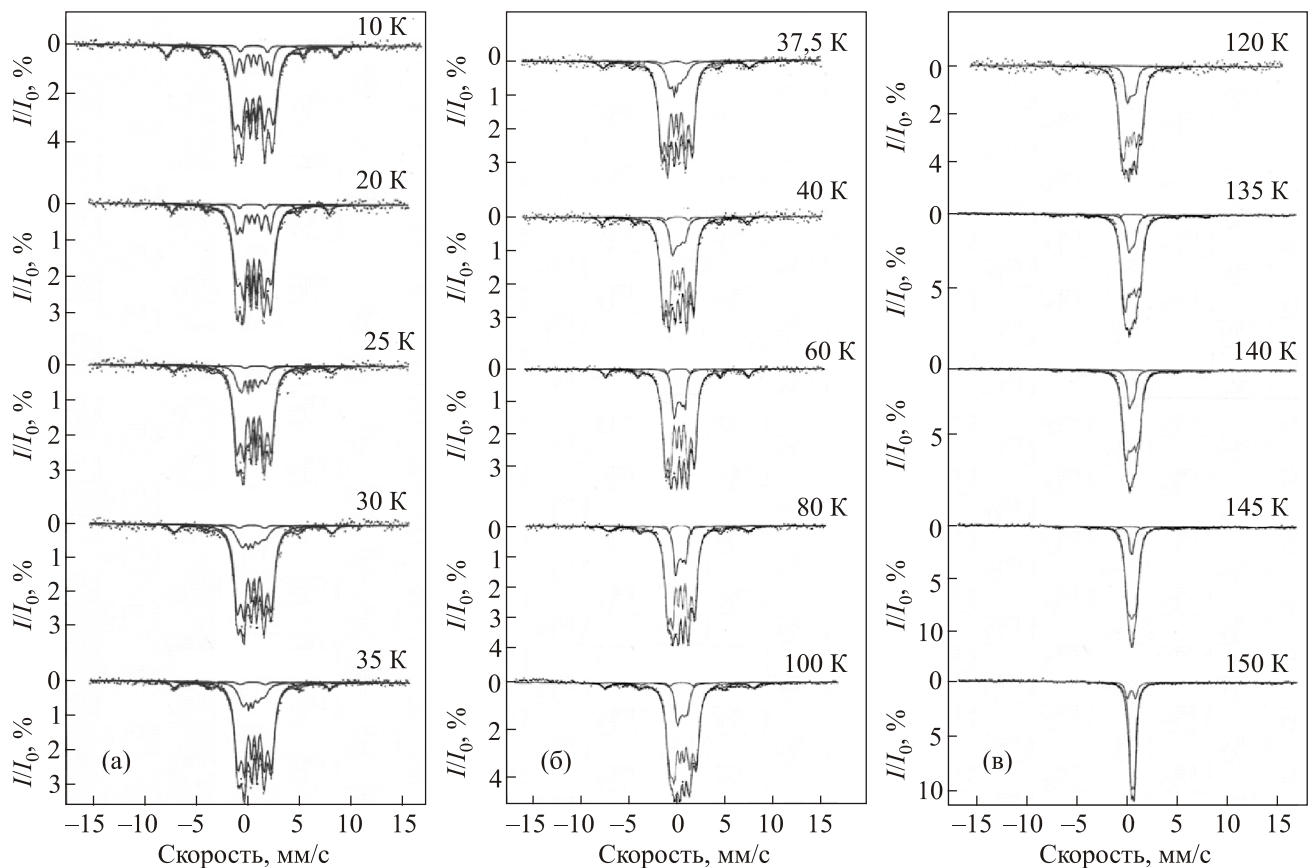


Рис. 1.  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровские спектры  $\text{Fe}_{1,22}\text{Sb}$  в интервале температур 10–150 К.

По результатам рентгенографического анализа полученный  $\text{Fe}_{1,22}\text{Sb}$  представляет собой монофазу *B8*, дополнительных пиков на рентгенограмме не выявлено.

Мессбауэровский эксперимент проведен на трех различных изотопах — железе, сурьме (основные компоненты соединения) и олове, с соответствующими источниками резонансного гамма-излучения  $^{57m}\text{Co}/\text{Rh}$ ,  $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$  и  $^{121m}\text{Sb}$ . Измерения проведены в обычной геометрии прохождения и режиме постоянных ускорений. Спектры обработаны по программам FfitA и FCFCORE\_3 [6].

На рис. 1 приведены температурные мессбауэровские спектры  $\text{Fe}_{1,22}\text{Sb}$  на изотопе  $^{57}\text{Fe}$  в интервале 10–150 К. Все мессбауэровские спектры, полученные при температурах от комнатной до 150 К, представляют собой квадрупольно-расщепленные линии, что соответствует немагнитному состоянию антимонида железа в этом температурном диапазоне. Лучший результат обработки немагнитного спектра при  $T = 150$  К, приведенный в табл. 1, получен в модели двух квадрупольных дублетов, которые можно приписать двум различным кристаллографическим положениям атомов железа в структурах типа *B8* — октаэдрическом и тригонально-бипирамидальным. При снижении температуры от 150 до 10 К спектры трансформируются в магнитно-расщепленные, причем вплоть до 10 К сверхтонкие

магнитные поля на ядрах железа монотонно возрастают. Аномалий в поведении величин сверхтонких полей не наблюдается, в отличие от результатов [7,8].

Таблица 1. Параметры мессбауэровских спектров  $\text{Fe}_{1,22}\text{Sb}$  на  $^{57}\text{Fe}$  в интервале температур 10–293 К

$T \pm 0,01$ , К	1 подспектр			2 подспектр		
	ИС, мм/с	КР, мм/с	$H_{\text{эфф}}$ , Тл	ИС, мм/с	КР, мм/с	$H_{\text{эфф}}$ , Тл
10	0,578	0,103	117	0,588	-0,040	109
20	0,567	0,019	102	0,471	0,180	104
25	0,546	0,048	102	0,272	0,190	82
30	0,548	0,054	102	0,290	0,190	77
35	0,543	0,049	101	0,292	0,190	69
37,5	0,537	0,079	101	0,540	0,190	56
40	0,544	0,080	100	0,540	0,190	44
60	0,548	0,080	96	0,519	0,075	39
80	0,542	0,091	89	0,509	0,100	38
100	0,577	0,113	87	0,535	0,100	36
120	0,525	0,108	65	0,541	0,100	29
135	0,537	0,094	53	0,531	0,100	22
140	0,536	0,057	46	0,511	0,100	18
145	0,528	0,008	33	0,503	0,100	5
150	0,566	0,310	0	0,459	0,786	0

Примечание: ИС — изомерный сдвиг относительно  $\alpha\text{-Fe}$ , КР — квадрупольное расщепление.

Основные мессбауэровские параметры (табл. 1) получены обработкой магнитных спектров в модели двух секстетов, обусловленных атомами железа в двух структурно-неэквивалентных позициях. При обработке учитывали наличие третьего секстета, в общей площади спектра его вес не превышал  $\sim 1\text{--}2\%$ . Исходя из величины соответствующего поля подспектр приписан небольшому количеству примесной фазы оксида железа в составе образца. Очевидно, эта фаза не была обнаружена при проведении рентгенографических исследований, так как этот метод не обладает достаточной чувствительностью.

Рассчитанные величины эффективных магнитных полей на ядрах атомов железа в октаэдрических  $H_{\text{eff}}(T)_{\text{MeI}}$  и тригонально-бипирамидальных  $H_{\text{eff}}(T)_{\text{MeII}}$  позициях в интервале  $10\text{ K} \leq T \leq 150\text{ K}$  возрастают при снижении температуры, однако ход кривых  $H_{\text{eff}}(T)_{\text{MeI}}$  и  $H_{\text{eff}}(T)_{\text{MeII}}$  существенно различен (рис. 2). Наблюдаемое резкое изменение хода  $H_{\text{eff}}(T)_{\text{MeI}}$  при  $T < 40\text{ K}$  указывает на изменения в магнитной подсистеме атомов в октаэдрических позициях, происходящие в этой температурной области. Максимальные эффективные магнитные поля достигаются при  $T = 10\text{ K}$ , при этом сближаются по величине и составляют: для атомов в октаэдрических позициях  $\sim 12\text{ Тл}$ , для атомов в тригонально-бипирамидальных позициях  $\sim 11\text{ Тл}$ .

Определенное по мессбауэровским измерениям значение температуры перехода антиферромагнетик–парамагнетик составляет  $T_N \sim 150\text{ K}$ , что несколько отличается от полученного нами из температурных измерений намагниченности по методу Фарадея ( $T_N = 130\text{ K}$ ). Подобное различие было показано ранее для станнида марганца [9], также имеющего структуру типа B8. Вероятно, это связано с особой чувствительностью спектроскопии Мессбауэра к взаимодействиям в первой координационной сфере.

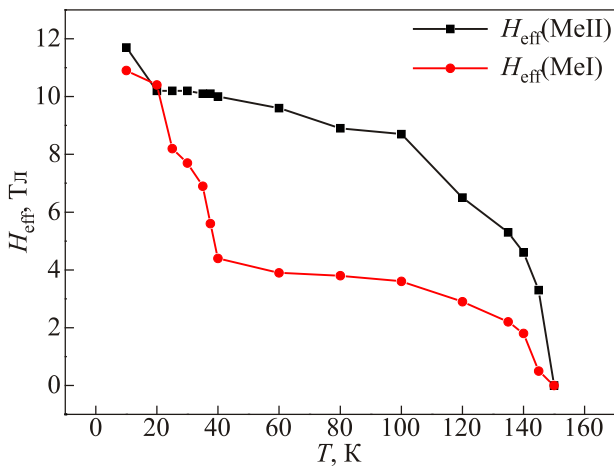


Рис. 2. Зависимость величин эффективных магнитных полей на ядрах атомов железа в октаэдрических (FeI) и тригонально-бипирамидальных (FeII) позициях от температуры.

Мессбауэровские спектры  $\text{Fe}_{1,22}\text{Sb}$  на сурьме и олове при температуре жидкого азота приведены на рис. 3. Мессбауэровский спектр на изотопе сурьмы  $^{121}\text{Sb}$  (рис. 3(a)) представляет собой квадрупольно расщепленную линию и магнитной составляющей не имеет. На спектре проявляется малоинтенсивная (не более 2%) примесная фаза, которая, исходя из нулевого значения изомерного сдвига, представляет собой металлическую сурьму. Парамагнитный характер спектра на изотопе Sb при температуре 77 K и отсутствие сверхтонкого магнитного расщепления предполагают, что сурьма в магнитных взаимодействиях не участвует, а магнитное взаимодействие атомов железа в  $\text{Fe}_{1,22}\text{Sb}$  является прямым обменным взаимодействием.

Ранее [10] методом мессбауэровской спектроскопии на  $^{121}\text{Sb}$  показано, что в образце состава  $\text{Mn}_{1,00}\text{Fe}_{0,22}\text{Sb}$  магнитное поле на сурьме отсутствует, но наблюдается в образце экваторного состава —  $\text{Mn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Sb}$ . Таким образом, характер магнитных взаимодействий в антимониде марганца зависит от степени отклонения состава от экваторного. В нашей работе был исследован только антимонид железа состава  $x = 0,22$ . Наличие либо отсутствие зависимости характера магнитных взаимодействий от степени отклонения состава антимонида железа от экваторного является предметом дальнейших исследований.

Мессбауэровский спектр на изотопе олова  $^{119}\text{Sn}$  (рис. 3(б)) представляет собой наложение двух магнитных секстетов. Это означает, что олово, введенное в количестве 2 ат.% в состав антимонида железа, при температуре жидкого азота участвует в косвенном обменном взаимодействии. Величины сверхтонких маг-

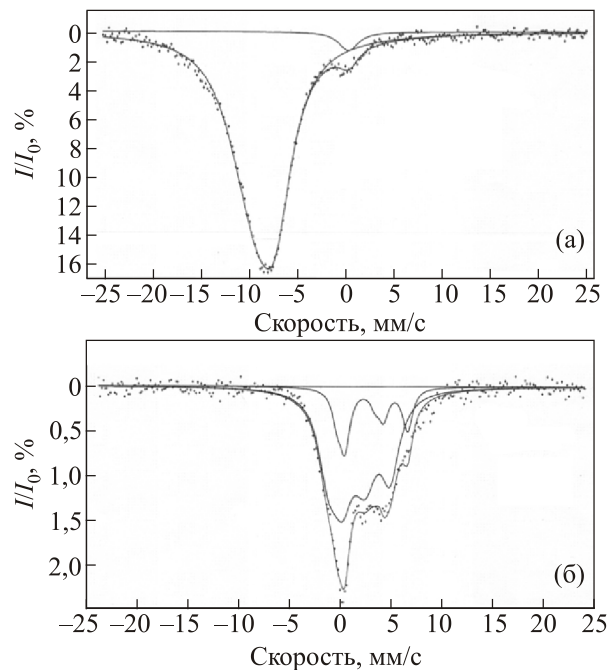


Рис. 3. Мессбауэровские спектры антимонида железа на изотопах  $^{121}\text{Sb}$  (а) и  $^{119}\text{Sn}$  (б) при  $T = 77\text{ K}$ .

нитных полей, наводимые на ядрах атомов олова, составляют, по результатам обсчета спектра,  $H \sim 34,5$  и  $44,5$  Тл, что практически совпадает с величинами полей на ядрах атомов железа в тригонально-бипирамидальных позициях при этой температуре, полученным по мессбауэровским измерениям на  $^{57}\text{Fe}$ . Атомы железа в тригонально-бипирамидальных позициях кристаллической решетки типа  $B8$  очевидно участвуют в косвенном обмене в цепочках  $\text{FeII-Sn-FeII}$ . В таком предположении вышеуказанное совпадение величин эффективных магнитных полей объяснимо.

### Заклучение

Мессбауэровские измерения в  $\text{Fe}_{1,22}\text{Sb}$  на  $^{57}\text{Fe}$  показали, что при понижении температуры от 150 до 10 К величины эффективных магнитных полей на ядрах атомов железа, находящихся и в октаэдрических, и в тригонально-бипирамидальных позициях, растут, однако ход кривых существенно различен. Наблюдаемое при  $T \sim 40$  К резкое изменение хода температурной зависимости эффективного магнитного поля на ядрах атомов железа в октаэдрических позициях свидетельствует об изменениях, происходящих в магнитной подсистеме атомов. При  $T \sim 10$  К величины эффективных магнитных полей на ядрах атомов железа в структурно-неэквивалентных позициях сближаются.

Отсутствие сверхтонкого магнитного расщепления мессбауэровского спектра на  $^{121}\text{Sb}$  при  $T = 77$  К свидетельствует о том, что сурьма в  $\text{Fe}_{1,22}\text{Sb}$  в магнитных взаимодействиях не участвует.

По данным мессбауэровского эксперимента на  $^{119}\text{Sn}$ , олово, введенное в состав антимонида в качестве мессбауэровского зонда вместо сурьмы, участвует в косвенном магнитном взаимодействии.

Значение температуры магнитного фазового перехода  $\text{Fe}_{1,22}\text{Sb}$ , определенное по мессбауэровским данным, составляет  $T_N = 150$  К, что несколько выше температуры, полученной из измерений намагниченности.

1. K. Yamaguchi, Y. Yamamoto, Y. Yamaguchi, and H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 1292 (1972).
2. D. Boa, S. Hassam, J. Rogez, and K.P. Kotchi, *J. Alloys Compd.* **365**, 228 (2004).

3. K.A. Dyuldina, T.K. Liev, R.N. Kuzmin, V.K. Grigorovich, and N.K. Abrikosov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Neorg. Mater.* **10**, 594 (1974).
4. Y. Yashiro, Y. Yamaguchi, S. Tomiyoshi, N. Kazama, and H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **34**, 58 (1973).
5. F.W. Richter and K. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **30(a)**, 1621 (1975).
6. M. Attenborough, *Ph.D. Thesis, University of Liverpool* (1997).
7. P.J. Picone and P.E. Clark, *J. Magn. Magn. Mater.* **25**, 140 (1981).
8. P.J. Picone and P.E. Clark, *J. Magn. Magn. Mater.* **12**, 233 (1979).
9. В.А. Вирченко, М.Ф. Томас, Т.М. Ткаченко, *ФНТ* **33**, 1097 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 839 (2007)].
10. Jin Nakamura, Yoshio Kobayashi, Kichizo Asai, *et al.*, *RIKEN Rev.* No. 16, 31 (1997).

### Hyperfine magnetic interactions in iron antimonide on $^{57}\text{Fe}$ , $^{121}\text{Sb}$ , and $^{119}\text{Sn}$

M.F. Thomas and T.M. Tkachenko

The Mössbauer spectroscopy on iron, antimony and tin isotopes have been applied to study the hyperfine magnetic interactions in the iron antimonide  $\text{Fe}_{1,22}\text{Sb}$  of a  $B8$ -type crystal structure. The values of effective magnetic fields in the temperature range 10–150 K were calculated for the iron atoms at structural nonequivalent positions. It is shown, that antimony in  $\text{Fe}_{1,22}\text{Sb}$  is not involved into magnetic interactions at  $T = 77$  K in contrast to tin introduced into the compound as a Mössbauer probe.

**PACS:** 75.50.Bb Fe and its alloys;  
75.50.Ee Antiferromagnetics;  
**76.80.+y** Mössbauer effect; other  $\gamma$ -ray spectroscopy.

**Keywords:** iron antimonide, antiferromagnetic, hyperfine magnetic interactions,  $B8$ -type structure, Mössbauer effect, nuclear gamma-resonance.