

Fe-Ge 非化学量論的金属間化合物における原子空孔 のメスバウワー解析

Mössbauer Study of Vacancy in a Fe-Ge Non-stoichiometric Intermetallic Compound

成瀬 明輔*・石田 洋一**・加藤 正夫**

Akisuke NARUSE, Yoichi ISHIDA and Masao KATO

1. 序

Fe₂Ge 金属間化合物は、六方晶系の Ni₂In 型 (B8₂) という図 1 に示すような構造をしており¹⁾、安定に存在するのは、Fe_{1.75}Ge~Fe_{1.50}Ge の範囲で、B site の鉄原子が一部欠損した形になっている²⁾³⁾。このような欠損がおこるのは、鉄の電子状態に原因があると考えられる。ゲルマニウムは共有性の強い半導体で 4 価、A site の鉄は 2 価、B site の鉄は 3 価とすると、単位胞中の電荷の収支から安定組成は、Fe_{1.67}Ge 付近になる。

このとき、B site には、試料を高温にしたとき導入される空孔濃度 (≒ 10⁻³) よりはるかに高濃度の原子空孔が存在し、この原子空孔周囲での原子の状態をメスバウワー効果を用いて解析することが可能である。

2. 試料及び測定法

電解鉄 (99.9%) とゲルマニウム (99.999%) を粉末

にして目的の組成で混合し、タンマン管に入れ更に石英管に入れて一たんアルゴン雰囲気にした後、10⁻⁵ torr で真空封入した。これを 1,300°C で 2 時間融解し、そのまま 800°C で 24 時間焼鈍し均一化した。得られたものを約 10μ の粉末とし、450°C、24 時間焼鈍し加工歪を取り除いた。

メスバウワー効果の測定は、磁気分裂をなくすため、キューリー点 (約 220°C) 以上の 240°C にして約一日測定している。1 チャンネル当りの総カウント数は、約 30 万カウント、従って、統計誤差は 0.2% 程度であった。使用した装置は、本学アイソトープ総合センターの HITACHI 101 である。

3. 結果と解釈

図 2 に、Fe_{1.52}Ge, Fe_{1.65}Ge, Fe_{1.75}Ge のスペクトルを示す。いずれも 240°C で測定したものである。曲線はピークの半値幅を鉄の場合と同程度とし、ローレンツ型ピ

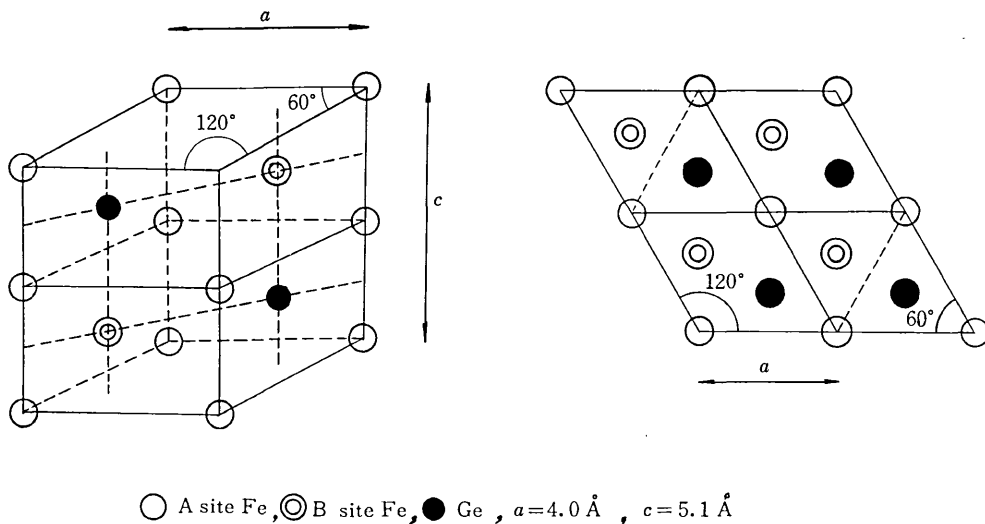


図 1 Crystals structure of Fe₂Ge

* 東京大学大学院生 ** 東京大学生産技術研究所 第 4 部

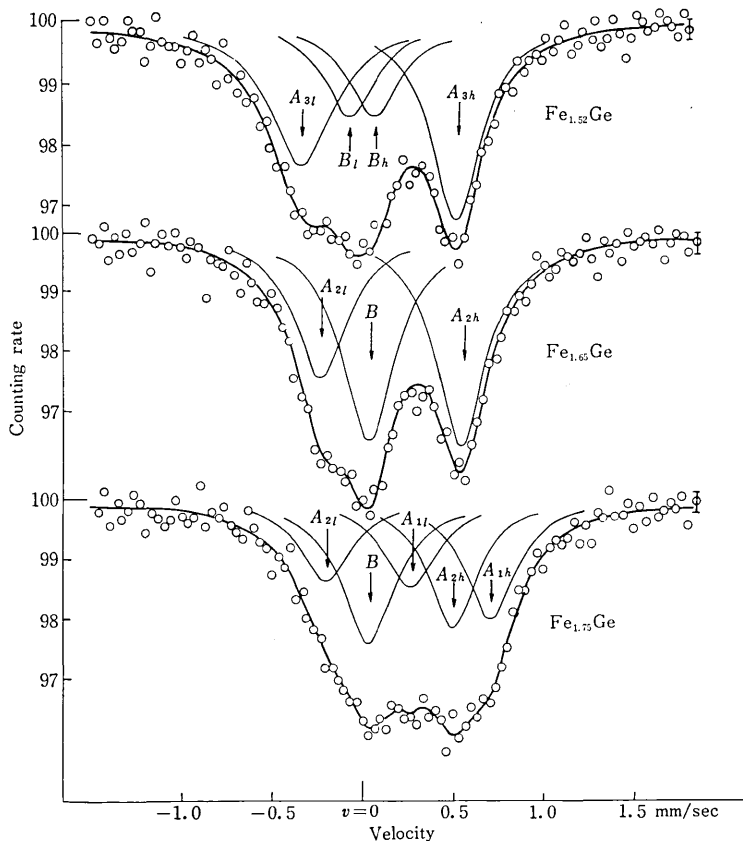


図 2 Mössbauer spectra of Fe_2Ge nonstoichiometric intermetallic compounds at $240^\circ C$

ークの重さね合せとして、非線型最小自乗法により生研 FACOM 270 20/30 で分離したものである。

ピークの同定は最もスペクトルの簡単な $Fe_{1.65}Ge$ から行なった。A site のまわりの最近接 B site は 6 個あるから、平均してこのうち 2 個が空孔となるが規則化していると考えられるので電子状態の異なる鉄は、結局 A site と B site の二つである。ピーク面積は、A site と B site の両方で、無反跳分率 f が、ほぼ同じであるとすれば、その比 B/A は、0.65 に近い値となる。B site の鉄は 3 個だと予想されるが、3 個の鉄は電荷分布が球対称故、一般にアイソマーシフトも四極子分裂も小さい。事実図 2 で B site に対応するピークはどの組成でもほぼ同じ位置に現われている。一方 A site の鉄は、B site にある空孔と四極子相互作用をすることで、2 本のピークに分裂していると考えられる。以上のことから、図 2 に示した B ピークは、B site Fe によるもの、 A_{2h} 、 A_{2l} は、A site Fe が空孔との相互作用によって、四極子分裂したものと解釈できる。

これに対し、 $Fe_{1.52}Ge$ では、空孔が A site のまわりに、約 3 個あるため、B ピークも小さな四極子分裂をお

こす。

又 $Fe_{1.75}Ge$ では、A site は、1 個の空孔をもつもの A_1 と、2 個もつもの A_2 がほぼ等量存在するはずで、2 個もつものは $Fe_{1.65}Ge$ の場合の A_2 と大体同じ位置に現われる。

このようにして、各ピークを同定し、整理したのが、表 1 である。

表 1

試 料	$Fe_{1.52}Ge$		$Fe_{1.65}Ge$		$Fe_{1.75}Ge$		
	A_3	B	A_2	B	A_1	A_2	B
アイソマーシフト mm/sec	0.11	0.01	0.17	0.05	0.50	0.17	0.05
四極子分裂 mm/sec	0.86	0.31	0.78	0	0.43	0.69	0
面積比 %	66	34	63	37	34	32	34
非対称性	0.96	0.99	0.81		0.85	0.80	
N_B/N_A	0.53		0.59		0.51		
$\frac{\langle u_{ }^2 \rangle - \langle u_{\perp}^2 \rangle}{\lambda^2/4\pi^2}$	0.33	0.08	1.80		1.20	1.75	

アイソマーシフトは 310 stainless steel 基準
 $\lambda = 0.86 \text{ \AA}$ λ はメスバウワー r 線の波長

研 究 速 報

4. 考 察

(a) アイソマーシフト

アイソマーシフトは、核位置における電子密度の変化に由来し、⁵⁷Fe の場合電子密度が減少すると正の方へずれる⁴⁾。表 1 によれば、空孔が多くなるとアイソマーシフトは減少している。これは *d* 電子が空孔の方向へ広がり、このため *d* 電子による核電荷の遮蔽がとれて、*s* 電子が核に引き寄せられたためと考えられる。アイソマーシフトの値から推定して、A site Fe は 2 価的、B site Fe は 3 価的である⁴⁾。

(b) 四極子分裂の非対称性と格子振動の異方性

A site Fe の四極子分裂は、空孔方向に広がった *d* 電子が、核位置に電場勾配を作ったためと考えられる。この分裂したピークは多結晶体でも無反跳分率 *f* に異方性があると、非対称となる。これはいわゆる Karyagin-Gol'danskii 効果と呼ばれるもので、ピーク強度比 *R* は

$$R = \frac{I\left(\pm \frac{3}{2} \longleftrightarrow \pm \frac{1}{2}\right)}{I\left(\pm \frac{1}{2} \longleftrightarrow \pm \frac{1}{2}\right)} = \frac{\int_0^\pi f \sin \theta (1 + \cos^2 \theta) d\theta}{\int_0^\pi f \sin \theta \left(\frac{3}{2} + \sin^2 \theta\right) d\theta} \dots\dots\dots (1)$$

で与えられ、*f* が θ によって変化すれば *R* は 1 でなくなる。*f*(θ) は格子振動が軸対称のとき次のように求める。

γ 線の方向を *i* ($|i|=1$) 原子の変位を *u*、電場勾配の主軸を *Z* 軸とすれば、 γ 線方向の原子の変位成分は、

$$u \cdot i = u_x \sin \theta \cos \varphi + u_y \sin \theta \sin \varphi + u_z \cos \theta$$

従って、 γ 線方向の平均の平均自乗変位 $\langle u^2 \rangle$ は、

$$\langle u^2 \rangle = \langle u_x^2 \rangle + [\langle u_y^2 \rangle - \langle u_z^2 \rangle] \cos^2 \theta$$

但し、 $\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle$ 、 $\langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle$ である。これを Debye-Waller 因子に代入すると、

$$f(\theta) = \exp\{-4\pi^2 [\langle u_x^2 \rangle + [\langle u_y^2 \rangle - \langle u_z^2 \rangle] \cos^2 \theta] / \lambda^2\} \dots\dots\dots (2)$$

(2) を (1) に代入すると測定されたピーク強度比 *R* につき $4\pi^2 (\langle u_y^2 \rangle - \langle u_z^2 \rangle) / \lambda^2$ が求まる⁵⁾。電場勾配の主軸は空孔の方向に近く、格子振動は当然空孔の方向が大きいと考えられるから、

$$\langle u_y^2 \rangle > \langle u_z^2 \rangle$$

これを考慮してピーク強度比から格子振動の異方性を読みとった値を表 1 に示した。

一方、無反跳分率 *f* は、Debye Model によると

$$f = \exp\{-6 E_R T / k \theta_D^2\} \quad T \gg \theta_D \dots\dots\dots (3)$$

である。*k* はボルツマンの定数、 θ_D はデバイ温度、*T* は測定温度、*E_R* は反跳エネルギーで、メスバウワー核の質量を *M*、メスバウワー γ 線のエネルギーを *E_γ*、光速を *C* とすると $E_R = E_\gamma^2 / 2MC^2$ である。

デバイ温度は Fe_{1.75}Ge について、室温および 240°C における強度より $\theta_D = 300K$ と見積られ、これから *f* は 0.35 と計算された。

これを次式に代入し、すでに求めた

$$4\pi^2 (\langle u_y^2 \rangle - \langle u_z^2 \rangle) / \lambda^2 \text{ 値と比較すると } \langle u_y^2 \rangle, \text{ および } \langle u_z^2 \rangle \text{ の } 240^\circ\text{C における大きさが見積られる。}$$

$$f = \exp\{-4\pi^2 \langle u^2 \rangle / \lambda^2\},$$

$$\text{ただし } \langle u^2 \rangle = [\langle u_y^2 \rangle + 2\langle u_z^2 \rangle] / 3$$

空孔が一つある場合 (*A*₁ ピーク)

$$\sqrt{\langle u_y^2 \rangle} \sim 0.1 \text{ \AA} \quad \sqrt{\langle u_z^2 \rangle} \sim 0.15 \text{ \AA}$$

空孔が二つある場合 (*A*₂ ピーク)

$$\sqrt{\langle u_y^2 \rangle} \sim 0.1 \text{ \AA} \quad \sqrt{\langle u_z^2 \rangle} \sim 0.2 \text{ \AA}$$

(c) A site と B site の無反跳分率 *f*

表 1 に示したように鉄の組成が増加しても、A site と B site の面積強度比 $N_B f_B / N_A f_A$ は常にほぼ一定であった。但し、ここで *N_A*, *N_B* はそれぞれの site の鉄原子数である。

B site の Fe は、NiAs 型結晶に interstitial として入った形をしているから結合は弱く、*f_B* は小さいと思われる。また A site Fe は、Fe の組成が下るに従って空孔が多くなり、*f_A* は低下する。*N_B* の増加と *f_A* の低下が相殺したと考えれば、 $N_B f_B / N_A f_A$ が一定な傾向は説明可能である。

5. 謝 辞

本研究を進めるに当たり、加藤・石田研究室の井上健助手メスバウワーグループの佐々紘一氏、梅山伸二氏、森実氏に多大の有力な助言を頂きましたことを、深く感謝致します。
(1973 年 3 月 10 日受理)

参 考 文 献

- 1) K. Yasukochi, K. Kanematsu and T. Ohoyama: J. Phys. Soc. Japan 16 (1961) 429
- 2) K. Kanematsu and T. Ohoyama: J. Phys. Soc. Japan 20 (1965) 236
- 3) K. Kanematsu: J. Phys. Soc. Japan 20 (1965) 36
- 4) L. R. Walker, G. K. Wertheim and V. Jaccarino: Phys. Rev. L 6 (1961) 98
- 5) V. I. Gol'danskii and E. F. Makarov: Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy, P 105 Academic press (1968)