

XII Международная конференция

“МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЯ”



ПРОГРАММА

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

Суздаль, 6-10 октября 2012

УДК 539.172
ББК 22.383

М53

М53 XII Международная конференция “МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЯ”. Суздаль, 06-10 октября 2012./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2012, 200 с.

ISBN 978-5-4253-0477-3

ОРГАНИЗАТОРЫ И ПАРТНЕРЫ

- Российская Академия Наук
- Совет РАН “Общая химия и наука о материалах”
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук
- Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики
- Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В.Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова
- ЗАО "РИТВЕРЦ"

Конференция поддержана РФФИ: грант 12-02-06131-г

Материалы публикуются в авторской редакции.

Сборник материалов доступен на сайте <http://icmsa.imetran.ru/>

ISBN 978-5-4253-0477-3



© ИМЕТ РАН 2012

Организационный комитет

Председатель Оргкомитета: Сигов Александр Сергеевич, академик, Москва
Сопредседатель Оргкомитета: Бурханов Геннадий Сергеевич, чл.-корр. РАН, Москва
Заместитель председателя: Годовиков Сергей Константинович, Москва

Члены оргкомитета:

Аржников А.К., Ижевск	Надутов В.М., Украина
Баринов С.М., чл.-корр. РАН, Москва	Перфильев Ю.Д., Москва
Вотяков С.Л., академик, Екатеринбург	Покатилов В.С. Москва
Григорович К.В. , чл.-корр. РАН, Москва	Радченко В.В., Москва
Елсуков Е.П., Ижевск	Русаков В.С., Москва
Иркаев С.М., С.-Петербург	Šerelak V., Germany
Кадыржанов К.К., Казахстан	Савченко А.Г. Москва
Камнев А.А., Саратов	Садыков Э.К., Казань
Колмаков А.Г., Москва	Сарычев Д.А., Ростов-на-Дону
Любутин И.С., Москва	Семенкин В.А., Екатеринбург
Морозов А.И., Москва	Семенов В.Г., С.-Петербург
Mašlan M., Czech Republic	Холмецкий А.Л., Белоруссия
Miglierini M., Slovakia	Чуев М.А., Москва
Митин А.В., Казань	Чумаков А.И., Москва
Nagy D.L., Hungary	Шабашов В.А., Екатеринбург

Программный комитет конференции:

Председатель: Чуев Михаил Александрович, Москва

Члены программного комитета:

Вотяков С.Л., Екатеринбург
Годовиков С.К., Москва
Елсуков Е.П., Ижевск
Русаков В.С., Москва
Шабашов В.А., Екатеринбург

Локальный комитет конференции:

Председатель: Просвирнин Дмитрий Викторович, Москва

Члены локального комитета:

Лещинская К.В., Москва
Ромашкина И.Л., Москва
Никитин С.М., Москва
Тютюнников А.А., Москва
Шаньгина Д.В., Москва

Программа
XII международной конференции
«Мессбауэровская спектроскопия
и её применения»

Суббота, 6 октября 2012 г.

День заезда участников

Воскресенье, 7 октября 2012 г.

9:30

Открытие конференции

Секция 1: «Физика твёрдого тела и магнетизм»

9:45

НЕКОТОРЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ ДЛЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРА

Бурханов Г.С

10:15

МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ : ОТ УНИВЕРСАЛЬНОГО КАЧЕСТВЕННОГО ОПИСАНИЯ К РЕАЛИСТИЧНЫМ МОДЕЛЯМ МАГНИТНОЙ ДИНАМИКИ ЧАСТИЦ РАЗНОЙ МАГНИТНОЙ ПРИРОДЫ И ДИАГНОСТИКЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Чув М.А.

10:45

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАРЯДОВОГО, ОРБИТАЛЬНОГО И СПИНОВОГО УПОРЯДОЧЕНИЙ В МАНГАНИТАХ $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$)

Русаков В.С., Пресняков И.А., Соболев А.В., Глазкова Я.С., Demazeau G, Мацнев М.Е., Гапочка А.М., Губайдулина Т.В.

11:15

ЛОКАЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ γ -ЛУЧАМИ И ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ

Годовиков С.К., Ермаков А.Н., Никитин С.М., Никитина Е.А.

11:45

Кофе-брейк

12:05

ТРАНСМИССИОННАЯ И СИНХРОТРОННАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ОКСИДОВ 3d МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ И СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Любутин И.С.

12:35

X-RAY DIFFRACTION, MÖSSBAUER AND DIELECTRIC STUDIES OF CERAMIC $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$ SYSTEM

Cherepanov V.M., Bush A.A., Shkuratov V.Ya., Kamentsev K.E.

12:50

FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS OF HYPERFINE PARAMETERS AT IRON MECHANICALLY ALLOYED WITH MO, AL, OR SI

Arzhanikov A.K., Dobysheva L.V.

13:05

Обед

14:15

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА FeSeTe

Фролов К.В., Васюков Д.М., Перунов И.В., Любутин И.С., Коротков Н.Ю., Беликов В.В., Казаков С.М., Антипов Е.В., Калюжная Г.А., Голубков М.В., Романова Т.А.

14:30

СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИМЕСНЫХ ЯДЕР ^{57}Fe В НИКЕЛАТАХ TmNiO_3 И YbNiO_3 В ОЛАСТИ МАГНИТНОГО И СТРУКТУРНОГО ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Русаков В.С., Пресняков И.А., Гапочка А.М., Соболев А.В., Толмачев Т.Д., Demazeau G., Alonso J.A.

14:45

САМООРГАНИЗАЦИЯ АТОМНЫХ НАНОПЕРЕМЕЩЕНИЙ В МУЛЬТИФЕРРОИКЕ ViFeO_3 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО УДАРА

Годовиков С.К., Никитин С.М., Никитина Е.А., Покатилов В.С., Тютюнников А.А.

15:00

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ, МАГНИТНЫХ И ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ПЕРОВСКИТАХ $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ПРИ $x = 0 \div 1$

Сигов А.С., Покатилов В.С., Коновалова А.О.

15:15

МХА-ДВМ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ ЯДЕР ^{57}Fe В $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$

Юрьева Э.И.

15:30

Кофе-брейк

15:50

АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЕ ФЛУКТУАЦИИ В ТЯЖЕЛОФЕРМИОННОМ СОЕДИНЕНИИ CePdSn ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Мищенко И.Н., Поликарпов М.А., Черепанов В.М., Чуев М.А.

16:05

МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕМОНОТОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Седых В.Д., Русаков В.С.

16:20

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Семенов В.Г., Панчук В.В., Ломанова Н.А., Гусаров В.В.

16:35

МАГНЕТИЗМ КВАЗИУПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВОВ Fe-Al С ДОБАВКАМИ Ga, V И Mn: МЕССБАУЭРОВСКИЕ И МАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Воронина Е.В., Елсуков Е.П., Королев А.В.

16:50 - 19:30

Стендовые доклады.

Секция 1: «Физика твёрдого тела и магнетизм»

Секция 2: «Структура поверхности, тонких плёнок, многослойных и наносистем»

Секция 8: «Новые методики и техника эксперимента»

Понедельник, 8 октября

Секция 2: «Структура поверхности, тонких плёнок, многослойных и наносистем»

9:30

ЗОНДОВАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН И НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ МЕХАНИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ В НАНОСИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ Mg, Al, Si И Mo С Fe

Елсуков Е.П.

10:00

MOSSBAUER STUDIES OF MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF Fe₆₅Co₃₅ THIN FILMS DEPOSITED ON DIFFERENT UNDERLAYERS

Kamzin A.S., Wei F.L., Ganeev V.R., Zaripova L.D.

10:15

COMPARATIVE STUDY OF MAGNETITE NANOPARTICLES AS-PREPARED AND DISPERSED IN COPAIBA OIL USING MÖSSBAUER SPECTROSCOPY AND MAGNETIC MEASUREMENTS

Ushakov M.V., Oshtrakh M.I., Semenova A.S., Kellerman D.G., Šepelák V., Rodriguez A.F.R., Semionkin V.A., Morais P.C.

10:30

КОМПЛЕКСНЫЙ СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Савченко А.Г., Юртов Е.В., Ягодкин Ю.Д.

Секция 3: «Новые материалы и интенсивные воздействия на вещество (термическое, радиационное, деформационное и др.)»

10:45

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Fe-V МЕТОДАМИ ЯМР И ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРА

Покатилов В.С. Сигов А.С.

11:15

ТВЕРДОФАЗНОЕ МЕХАНИЧЕСКОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ АЗОТОМ СТАЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ «РАСТВОРЕНИЕ-ВЫДЕЛЕНИЕ» НИТРИДОВ

Шабашов В.А.

11:45

Кофе-брейк

12:05

MOSSBAUER ANALYSIS OF Fe ION STATE IN LiFePO₄ CATHODE MATERIALS FOR Li-Ion BATTERIES

Kamzin A.S., Bobyl A.V., Ershenko E.M., Terukov E.I., Agafonov D.V., Valiullin A.A.

12:20

НОВЫЕ АНИЗОТРОПНЫЕ МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ

Киселева Т.Ю., Жолудев С.И., Ильиных И.А., Григорьева Т.Ф., Новакова А.А.

12:35

ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА БОРА В ГЦК Fe-NI СПЛАВЕ ПРИ ХОЛОДНОЙ МЕГАДЕФОРМАЦИИ

Литвинов А.В., Шабашов В.А., Ляшков К.А., Катаева Н.В.

12:50

MÖSSBAUER AND X-RAY STUDIES OF MgO-Fe NANOCOMPOSITE

Nadutov V. M., Vojnash V. Z., Perekos A.O., Svistunov E. O.

13:05

Обед

14:15

EMISSION MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF GRAIN BOUNDARIES OF POLY- AND SUBMICROCRYSTALLINE Mo

Рорov V.V., Sergeev A.M.

14:30

INTERPLAY BETWEEN LOCAL STRUCTURE AND MAGNETIC INTERACTIONS IN NaFeAs STUDIED BY ⁵⁷Fe MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Presniakov I.A., Morozov I.V., Sobolev A.V., Roslova M.V., Volkova O.S., Vasiliev A.N.

14:45

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ FeCo/SiO₂ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ РАЗМОЛЕ

Ломаева С.Ф., Маратканова А.Н., Елсуков Е.П., Петров Д.А., Розанов К.Н.

Секция 4: «Применения в биологии и медицине»

15:00

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ БИОГЕННОГО ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА

Чистякова Н.И., Русаков В.С., Шапкин А.А., Казаков А.П., Жилина Т.Н., Заварзина Д.Г., Lančok A., Kohout J.

15:15

SEPARATION OF PARTIAL COMPONENTS OF MOSSBAUER SPECTRA OF MAGNETIC NANOPARTICLES IN LIVER OF MICE

Gabbasov R.R., Cherepanov V.M., Chuev M.A., Polikarpov M.A., Panchenko V.Ya.

15:30

ЭМИССИОННАЯ МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В МИКРОБИОЛОГИИ: ТРАНСФОРМАЦИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА(II) КЛЕТКАМИ БАКТЕРИЙ

Камнев А.А.

15:45

Кофе-брейк

16:05

ПРИМЕНЕНИЕ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ГЕМОГЛОБИНА ДОНОРСКОЙ КРОВИ

Хвастунов С.М., Киселева Т.Ю., Новакова А.А.

16:20

МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ДИАГНОСТИКИ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ЖИВОМ ОРГАНИЗМЕ

Мищенко И.Н., Чуев М.А., Черепанов В.М., Поликарпов М.А., Панченко В.Я.

16:35

COMPARATIVE STUDY OF NORMAL OXYHEMOGLOBINS WITH DIFFERENT MOLECULAR STRUCTURE AND OXYHEMOGLOBINS FROM PATIENTS WITH SOME BLOOD SYSTEM MALIGNANT DISEASES USING MÖSSBAUER SPECTROSCOPY WITH A HIGH VELOCITY RESOLUTION

Oshtrakh M.I., Berkovsky A.L., Kumar A., Vinogradov A.V., Konstantinova T.S., Kundu S., Semionkin V.A.

16:50

МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА БАКТЕРИАЛЬНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДНЫХ БИОТИТЕ И ГЛАУКОНИТЕ

Шапкин А.А., Чистякова Н.И., Русаков В.С., Жилина Т.Н., Заварзина Д.Г.

17:05

MÖSSBAUER STUDIES OF POLYFUNCTIONAL BIOCERAMICS BASED ON M-TYPE HEXAGONAL FERRITE PARTICLES FOR MEDICAL APPLICATIONS

Tkachenko M.V., Tyutereva K.V., Zyman Z.Z., Ol'khovik L.P., Kamzin A.S.

17:20 – 19:45

Стендовые доклады

Секция 3: «Новые материалы и интенсивные воздействия на вещество (термическое, радиационное, деформационное и др.)»

Секция 4: «Применения в биологии и медицине»

Секция 5: «Химия, катализ, структура и связь»

Секция 6: «Геология и минералогия»

Вторник, 9 октября 2012 г.

Секция 5: «Химия, катализ, структура и связь»

9:30

СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, МЕХАНИЗМ КОМПЕНСАЦИИ ЗАРЯДА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ КАТИОНОВ ОЛОВА В ОРТОХРОМИТАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ $R\text{CrO}_3$ ($R = \text{Sm, Eu, Gd, Ho}$)

Фабричный П.Б., Афанасов М.И., Межуев Е.М., Асташкин Р.А., Ваттио А., Бордер С., Лабрюжер К., Дельмас К.

10:00

ВЫСШИЕ СОСТОЯНИЯ ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА, ИЗУЧЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА

Перфильев Ю.Д., Дедушенко С.К.

10:30

ПРИРОДА АССОЦИИРОВАННЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ТИПА ЦИГЛЕРА–НАТТА

Бродский А.Р.

10:45

ФЕРРОСФЕРЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Осетров Е.И., Аншиц Н.Н., Рабчевский Е.В., Соловьев Л.А., Еремин Е.В., Баяков О.А., Аншиц А.Г.

11:00

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ТРИГОНАЛЬНОМ ВАНАДАТЕ ЖЕЛЕЗА

Панкратов Д.А., Юрьев А.И.

11:15

КАТИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{2.5}$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА БРАУНМИЛЛЕРИТА

Похолок К.В., Филимонов Д.С., Бунцева И.М.

11:30

FEATURES OF MAGNETIC HYPERFINE INTERACTIONS OF ^{57}Fe IN AFeO_3 ($\text{A} = \text{Sc, In}$)

Sobolev A.V., Belik A.A., Presniakov I.A.

11:45

КИНЕТИКА ВНУТРИТРЕКОВОЙ ИОН-ЭЛЕКТРОННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ И ДИФфуЗИОННОГО РАСШИРЕНИЯ ОЖЕ-БЛОБА, ОБРАЗОВАННОГО В РЕЗУЛЬТАТЕ РАДИОАКТИВНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ЯДРА ^{57}Co В ЗАМОРОЖЕННОЙ ВОДНОЙ СРЕДЕ

В.М. Бяков, Ю.Д. Перфильев, С.В. Степанов, Л.А.Куликов

12:00

EFFECT OF SWIFT HEAVY ION IRRADIATION ON THE SHORT RANGE ORDER IN NOVEL ELECTRODEPOSITED TERNARY AMORPHOUS ALLOYS

Stichleutner S., Kuzmann E., Lak G.B., El-Sharif M., Chisholm C.U., Havancsák K., Skuratov V., Sziráki L., Homonnay Z., Vértes A.

12:15

Кофе-брейк

Секция 7: «Синхротронное излучение и гамма-оптика»

12:35

SWITCHING RECIPROCITY ON AND OFF IN A SCATTERING EXPERIMENT

L. Deák, L. Bottyán, T. Fülöp, G. Kertész, D.L. Nagy, R. Ruffer, H. Spiering, F. Tanczikó, G. Vankó

13:05

СИНХРОТРОННАЯ МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Чумаков А.И.

13:35

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ СПИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРИЛОЖЕННОГО ПОЛЯ В $[\text{Fe}/\text{Cr}]_n$ АНТИФЕРРОМАГНИТНОЙ СТРУКТУРЕ МЕТОДОМ ЯДЕРНО-РЕЗОНАНСНОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

М. А. Андреева, A. Gupta, G. Sharma, S. Kamali, K. Okada,

13:50

QUANTUM BEATS GAMMA RAY IN MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

A.V. Mitin

14:05

Обед

15:15

Экскурсия

20:00

Банкет

Среда, 10 октября 2012 г.

Секция 8: «Новые методики и техника эксперимента»

9:30

СП-ДЕТЕКТОР РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОДСЛОЕМ ИЗ β -ТАНТАЛА

Козин М.Г., Ромашкина И.Л., Кошелец В.П., Филиппенко Л.В.

9:45

УЧЕТ ИСКАЖЕНИЯ ФОРМЫ РЕГИСТРИРУЕМОЙ ЛИНИИ МЕССБАУЭРОВСКОГО СПЕКТРА

Гладков В.П., Мартыненко С.С., Петров В.И., Филиппов В.П.

10:00

ПРОГРАММА ОБРАБОТКИ И АНАЛИЗА МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ:

SpectrRelax

Мацнев М.Е., Русаков В.С.

10:15

УСТАНОВКА ДЛЯ НАБЛЮДЕНИЯ ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРА В ХОДЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Романов И.Ю., Семенкин В.А., Овчинников В.В.

10:30

РАДИОЧАСТОТНЫЕ МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ РАССЕЯНИЯ ВПЕРЕД В МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Э.К. Садьков, Г.И. Петров, В.В. Аринин, Ф.Г. Вагизов

10:45

МЕССБАУЭРОВСКИЙ СПЕКТРОМЕТР УДАЛЕННОГО ДОСТУПА

Силаев А.А.(мл.), Силаев А.А., Годовиков С.К.

11:00

АДАПТИВНАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ДОПЛЕРОВСКОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ МЁССБАУЭРОВСКОГО СПЕКТРОМЕТРА

Зехцер М.Ю., Ревякин А.С., Сарычев Д.А.

11:15

Перерыв

Секция 6: «Геология и минералогия»

11:35

FINE STRUCTURAL PECULIARITIES OF 2:1 DIOCTAHEDRAL Fe-RICH trans-VACANT PHYLLOSILICATES USING MÖSSBAUER SPECTROSCOPY COMBINED WITH THE CRYSTAL-CHEMICAL MODEL

L.G. Dainyak, V.S. Rusakov, V.A. Drits

11:50

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОЙ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ МАГНЕЗИОВЮСТИТА (Mg,Fe)O ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ, НИЗКИХ И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Гаврилюк А.Г., Любутин И.С., Стружкин В.В., Наумов П.Г., Овчинников С.Г.

12:05

МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА В «ПРИРОДНЫХ» ЛАБОРАТОРИЯХ ПЛАНЕТ ЗЕМНОЙ ГРУППЫ

Залуцкий А.А., Кузьмин Р.Н., Седьмов Н.А.

12:20

Заккрытие конференции

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Воскресенье, 7 октября 2012 г.

Секция 1: «Физика твёрдого тела и магнетизм»

C1-1

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ СЛОЕВ $\text{Fe}^+ \rightarrow \text{ZnO}$

Е.Н. Дулов, А.И. Гумаров, Д.М. Хрипунов, Н.Г. Ивойлов, В.Ф. Валеев, Р.И. Хайбуллин, Л.Р. Тагиров

C1-2

МЕССБАУЭРОВСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ СЕМЕЙСТВА $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$

Фролов К.В., Любутин И.С., Алексеева О.А., Верин И.А.

C1-3

ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ Fe_3Se_4 И Fe_7Se_8 МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Фунтов К.О., Любутин И.С., Lin С.-R., Коржецкий Ю.В., Старчиков С.С., Дмитриева Т.В., Дубинская Ю.Л.

C1-4

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАЛЬКОПИРИТА CuFeS_2 МЕТОДАМИ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ЯМР

Гайнов Р.Р., Вагизов Ф.Г., Пеньков И.Н., Дуглав А.В., Клековкина В.В., Голованевский В.А.

C1-5

АВТОКОЛЕБАНИЯ АТОМНЫХ НАНОПЕРЕМЕЩЕНИЙ В КРИСТАЛЛЕ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ПОД ВЛИЯНИЕМ ОБЛУЧЕНИЯ γ - КВАНТАМИ

Годовиков С.К., Лагутина Е.С., Ермаков А.Н., Никитин С.М.

C1-6

ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКА $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ МЕТОДОМ ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРА НА ЯДРАХ ^{57}Fe

Сигов А.С., Покатилов В.С., Коновалова А.О.

C1-7

ВАЛЕНТНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ПЕРОВСКИТЕ $\text{Bi}_{0.815}\text{Tb}_{0.085}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$

Покатилов В.С., Коновалова А.О., Сигов А.С.

C1-8

ЛОКАЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ПЕРОВСКИТЕ $\text{Bi}_{0.815}\text{Y}_{0.085}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$

Покатилов В.С., Коновалова А.О., Сигов А.С.

C1-9

МАГНИТНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НАНОРАЗМЕРНЫХ МАГНИЙ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Копаев А.В., Остафийчук Б. К., Мокляк В. В., Бушкова В. С.

C1-10**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЙ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В НОВЫХ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ СЕМЕЙСТВА $GdOFeAs$
МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Коротков Н.Ю., Фролов К.В., Любутин И.С., Хлыбов Е.П., Пудалов В.М., Садаков А.В.,
Перваков К.В.

C1-11**ELECTRIC AND MAGNETIC PHASE TRANSITIONS IN STRONTIUM-DOPED
LANTHANUM COBALTATE PEROVSKITE**

Z. Németh, D.L. Nagy, G. Vankó

C1-12**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО СЕМЕЙСТВА
МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛА ЛАНГАСИТА**

Наумов П.Г., Любутин И.С., Фролов К.В., Милль Б.В.

C1-13**ЯГР и ЭПР СПЕКТРЫ ФЕРРОМАНГАНИТОВ ТУЛИЯ**

Парфенов В.В., Еремина Р.М., Нигъматуллина И.И., Пятаев А.В.

C1-14**МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ
 $FeSe_{1-x}Te_x$**

Перунов И.В., Фролов К.В., Любутин И.С., Коротков Н.Ю., Беликов В.В., Казаков С.М.,
Антипов Е.В.

C1-15**СВЕРХТОНКИЕ ПОЛЯ И МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЯХ $ScFe_2$ С КУБИЧЕСКОЙ И ГЕКСАГОНАЛЬНЫМИ СТРУКТУРАМИ**

Покатилов В.С.

C1-16**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ АТОМОВ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА В
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Ni_{1-x}Fe_x$ ($x = 0-0.1$) МЕТОДАМИ ЯМР И ЭФФЕКТА
МЕССБАУЭРА**

Покатилов В.С.

C1-17**INVESTIGATION OF DYNAMICAL EFFECTS ON ^{57}Fe PROBE NUCLEI IN LAYERED
PEROVSKITES $La_2Li_{0.5}M_{0.5}O_4$ ($M = Co, Ni, Cu$)**

Presniakov I.A., Rusakov V.S., Moskvina A.S., Sobolev A.V., Matsnev M.E., Demazeau G., Volkova
O.V., Vasiliev A.N.

C1-18**ELECTRIC AND MAGNETIC HYPERFINE INTERACTIONS OF ^{57}Fe ATOMS IN
 $FeVO_4$, $AgFeO_2$ AND $CuFe_{1-x}Al_xO_2$ MULTIFERROICS**

Sobolev A.V., Rusakov V.S., Gapochka A.M., Presniakov I.A., Demazeau G., Glazkova Ya.S.,
Usvaliev A.G., Volkova O.S., Vasiliev A.N.

C1-19**HYPERFINE MAGNETIC FIELD IN DILUTE LAVES PHASES $Tb(Fe_{1-x}Al_x)_2$**

Solodov E.V., Opalenko A.A., Firov A.I., Pyushin A.S., Umkhaeva Z.S.

C1-20**HYPERFINE MAGNETIC FIELD IN DILUTE LAVES PHASES $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$**

Solodov E.V., Opalenko A.A., Firov A.I., Pyushin A.S., Umkhaeva Z.S.

C1-21**ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Еремкин В.В., Сарычев Д.А., Смотряков В.Г., Сташенко В.В.

C1-22**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ Fe_{1+x}Te И FeSe_{1-y}**

Васюков Д.М., Фролов К.В., Любутин И.С., Коротков Н.Ю., Беликов В.В., Казаков С.М., Антипов Е.В., Калюжная Г.А., Голубков М.В., Романова Т.А.

C1-23**МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_x\text{Al}_{0.12-x})_{13}$ В ПАРАМАГНИТНОМ СОСТОЯНИИ**

Вершинин А.В., Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Мушников Н.В., Гавико В.С.

C1-24**ЭФФЕКТ ВВЕДЕНИЯ ПРИМЕСИ БОРА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА УПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВОВ Fe-Al**

Воронина Е.В., Елсуков Е.П., Королев А.В., Русаков В.С.

C1-25**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ MN, AL, SI, C В АУСТЕНИТЕ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЭНЕРГИИ ДЕФЕКТОВ УПАКОВКИ И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

Медведева Н.И.

C1-26**МАГНИТНЫЕ СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДОВЫХ АТОМОВ ^{119}Sn В МАНГАНИТАХ $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ И $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$**

Русаков В.С., Пресняков И.А., Соболев А.В., Глазкова Я.С., Demazeau G., Гапочка А.М., Губайдулина Т.В., Волкова О.С., Васильев А.Н.

C1-27**МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЕВ Fe В МАГНИТНЫХ СВЕРХРЕШЕТКАХ**

Цурин В.А., Ромашев Л.Н., Устинов В.В., Голобородский Б.Ю., Овчинников В.В.

Секция 2: «Структура поверхности, тонких плёнок, многослойных и наносистем»**C2-1****МАГНИТНЫЙ ПЕРЕХОД И СВОЙСТВА ПОЛЫХ МИКРОСФЕР $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, ИССЛЕДОВАННЫХ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Гервиц Н.Е., Любутин И.С., Chun-Rong Lin, Гиппиус А.А., Коротков Н.Ю., Ткачев А.В.

C2-2**ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{B}_{15}$**

Покатилов В.С., Дмитриева Т.Г.

C2-3

STUDY OF THE SUPERPARAMAGNETIC FERROXYHYDRE NANOPARTICLES FORMATION IN PRESENCE OF HUMIC SUBSTANCES BY MOSSBAUER SPECTROSCOPY OF THE FROZEN SOLUTIONS

A.Yu. Polyakov, T.A. Sorkina, A.E. Goldt, D.A. Pankratov, I.V. Perminova, E.A. Goodilin

C2-4

STRUCTURAL, MAGNETIC AND ELECTRONIC PROPERTIES OF IRON SULFIDE Fe_3S_4 AND $CuFeS_2$ NANOPARTICLES STUDIED BY THE MOSSBAUER SPECTROSCOPY

Starchikov S.S., Lyubutin I.S., Lin C.-R., Funtov K.O., Dmitrieva T.V., Dubinskaya Yu.L.

C2-5

MOSSBAUER STUDIES OF MAGNETIC PROPERTIES GARNET FILMS

Kamzin A.S., Kostishyn V.G., Valiullin A.A., Medved V.V.

C2-6

МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ $Fe:Ni/Al_2O_3$ И $Fe:Co/Al_2O_3$ НАНОКОМПОЗИТОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА

Жбанов В.А., Киселева Т.Ю., Новакова А.А., Ильиных И.А., Левина В.В., Кузнецов Д.В.

C2-7

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ FE

Елсуков Е.П.

Секция 8: «Новые методики и техника эксперимента»

C8-1

STANDARD TRANSITION MOSSBAUER MEASURING FOR NANOCOMPOSITES MATERIAL BY SPECTROMETER IN THE STANDARD "EUROMECHANICS"

Belov S.E., Ershov K.V.

C8-2

РАСШИРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ РЕЗОНАНСНОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПУТЕМ КОМПЕНСАЦИИ СДВИГА ИСТОЧНИК – КОНВЕРТОР

Панчук В.В., Семенов В.Г., Иркаев С.М., Алферов П.В.

C8-3

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КРИОАВТОРАДИОГРАФИИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ МЕССБАУЭРОВСКИХ ИСТОЧНИКОВ

Панкратов Д.А., Коробков В.И., Куликов Л.А.

C8-4

CHAMBER FOR IN SITU MOSSBAUER STUDY UNDER PRESSURE AND SHEAR DEFORMATION UNDER PRESSURE

V.P.Pilyugin, V.A.Shabashov, A.I.Ancharov, E.G.Chernyshev, A.M.Patselov, T.P.Tolmachev

C8-5

ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ И ПАРАМЕТРОВ РЕЗОНАНСНОГО СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА НА ОСНОВЕ ^{57}Fe

Китаев В.В., Сарычев А.Д., Сташенко В.В.

C8-6

¹⁹⁷Au MÖSSBAUER EXPERIMENT AT THE NEW IN-BEAM MÖSSBAUER SPECTROSCOPY STATION AT THE BUDAPEST RESEARCH REACTOR
Stichleutner S., Belgya T., Lázár K.

C8-7

МОДУЛЯЦИЯ МЕССБАУЭРОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ
Вагизов Ф.Г., Садыков Э.К., Кочаровская О.А.

C8-8

VELOCITY RESOLUTION IN MÖSSBAUER SPECTROMETRY. AN INCREASE IN THE QUALITY OF MÖSSBAUER SPECTRA MEASUREMENT WITH INCREASE IN VELOCITY RESOLUTION
Semionkin V.A., Oshtrakh M.I.

Понедельник, 8 октября

Секция 3: «Новые материалы и интенсивные воздействия на вещество (термическое, радиационное, деформационное и др.)»

C3-1

МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ АУСТЕНИТНЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЬ-ТИТАН
Сагарадзе В.В., Земцова Н.Д., Ануфриева Е.И., Шабашов В.А.

C3-2

ЗОНДОВАЯ МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ МЕДИ В РАЗНЫХ СРЕДАХ
Елсуков Е.П., Ломаева С.Ф., Ульянов А.Л., Ерёмина М.А.

C3-3

МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ОТЖИГА СПЛАВА FePd ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
Клейнерман Н.М., Сериков В.В., Власова Н.И., Попов А.Г.

C3-4

МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПОРОШКОВ Fe И Al В АТОМНОМ СООТНОШЕНИИ Fe₃₂Al₆₈ И Fe₁Al₉₉
Елсуков Е.П., Протасов А.В., Ульянов А.Л., Колодкин Д.А.

C3-5

ВЛИЯНИЕ ФРИКЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ ХРОМОМАНГАНЦЕВОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ
Шабашов В.А., Коршунов Л.Г., Сагарадзе В.В., Черненко Н.Л., Литвинов А.В., Ляшков К.А., Заматовский А.Е.

C3-6

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДЛЯ МЕХАНОСИНТЕЗА УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ МАТЕРИАЛОВ

Козлов К.А., Сагарадзе В.В., Шабашов В.А., Литвинов А.В., Катаева Н.В.

C3-7

АЗОТИРОВАНИЕ СТАЛЕЙ ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Ляшков К.А., Козлов К.А., Шабашов В.А., Литвинов А.В.

C3-8

ВЫДЕЛЕНИЯ ВТОРИЧНОЙ ФАЗЫ В СПЛАВАХ БЕРИЛЛИЯ ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Гладков В.П., Мартыненко С.С., Петров В.И.

C3-9

СВЕРХТОНКИЕ ПОЛЯ И ЛОКАЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ НА АТОМАХ ЖЕЛЕЗА И ПРИМЕСНЫХ АТОМАХ В АМОΡФНЫХ СПЛАВАХ $Fe_{70}T_5B_{25}$ (T= Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)

Покатилов В.С., Покатилов В.В.

C3-10

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА АМОΡФНЫХ СПЛАВОВ $Fe_{75}B_{25-x}Si_x$ (X = 0-20)

Покатилов В.С., Покатилов В.В.

C3-11

INITIAL STAGE OF MECHANICAL ALLOYING OF Si WITH Fe AND STRUCTURAL DEFORMATION-INDUCED TRANSFORMATION IN Si

E.P. Elsukov, A.L. Ulianov, A.V. Protasov, V.E. Porsev, D.S. Rybin, D.A. Kolodkin

C3-12

КИНЕТИКА АТОМНОГО МАССОПЕРЕНОСА ПРИ РАСТВОРЕНИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА В УСЛОВИЯХ НИЗКОСКОРОСТНОЙ ХОЛОДНОЙ МЕГАДЕФОРМАЦИИ

Шабашов В.А., Сагарадзе В.В.

C3-13

РАСЛОЕНИЕ ПО НИКЕЛЮ ПРИ МЕДЛЕННОМ ОБРАТНОМ МАРТЕНСИТНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ В СПЛАВЕ Fe-32%Ni И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ

Шабашов В.А., Сагарадзе В.В., Косицына И.И.

C3-14

ИЗМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТИТА ПРИ ОТЖИГЕ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Счастливец В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Клейнерман Н.М., Сериков В.В.

C3-15

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ АЗОТИСТОГО АУСТЕНИТА В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Н.А. Терещенко, В.А. Шабашов

C3-16

МЁССБАУЭРОВСКИЙ АНАЛИЗ ДЕФОРМАЦИОННОГО РАСТВОРЕНИЯ КАРБИДОВ В Fe-Mn СТАЛИ ПРИ ФРИКЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Шабашов В.А., Коршунов Л.Г., Заматовский А.Е., Литвинов А.В., Сагарадзе В.В.

C3-17

THERMALLY INDUCED PHASE FORMATION IN FE-BASED LAYERED SYSTEMS

Zhubaev A.K., Rusakov V.S., Kadyrzhanov K.K.

C3-18

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СОСТАВА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОКОМПОЗИТОВ Fe-VC-Fe₃C

Ломаева С.Ф., Язовских К.А., Маратканова А.Н., Ульянов А.Л., Елсуков Е.П.

C3-19

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИАЦИОННЫХ НАРУШЕНИЙ В СЛОИСТОЙ СИСТЕМЕ Fe-Be ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ КРИПТОНА

Озерной А.Н., Верещак М.Ф., Манакова И.А., Русаков В.С., Кадыржанов К.К.

Секция 4: «Применения в биологии и медицине»

C4-1

COMPARATIVE STUDY OF NANOSIZED IRON CORES IN HUMAN LIVER FERRITIN AND ITS PHARMACEUTICALLY IMPORTANT MODELS MALTOFER® AND FERRUM LEK USING MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Alenkina I.V., Oshtrakh M.I., Kuzmann E., Semionkin V.A.

C4-2

ВЛИЯНИЕ pH НА СКОРОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 4-н-ГЕКСИЛРЕЗОРЦИНА С ЖЕЛЕЗОМ(III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ: РОЛЬ СРЕДЫ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГРАДАЦИИ МИКРОБНЫХ АУТОРЕГУЛЯТОРОВ

Камнев А.А., Дыкман Р.Л., Ковач К., Кузманн Э.

C4-3

ПРИМЕНЕНИЕ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ГИСТОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГОЛОВНОМ МОЗГЕ КРЫСЫ

Поликарпов Д.М., Габбасов Р.Р., Деев С.М., Никитин М.П., Коршунов В.А., Черепанов В.М., Чуев М.А., Панченко В.Я.

C4-4

ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЗЕЛЕННЫХ РЖАВЧИН В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Соркина Т.А., Поляков А.Ю., Гольдт А.Е., Панкратов Д.А., Перминова И.В.

Секция 5: «Химия, катализ, структура и связь»

C5-1

AMINOLYSIS OF Z-4-FURYLIDENE OXAZOLIN-5-ONE DERIVATIVES- CONFIGURATION AND KINETICS

Abdelrhim Elsayed Mahmoud

C5-2**ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Cu-Fe/ γ -Al₂O₃ С ПОМОЩЬЮ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Бродский А.Р., Шаповалова Л.Б., Туктин Б., Яскевич В.И.

C5-3**ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА НА ОСНОВЕ Al - Fe – ПИЛЛАРИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

В.А.Яскевич, А.Р.Бродский, Н.А.Закарина, Л.Д.Волкова, Ш.Ж.Айтуганова

C5-4**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭМИССИОННОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВЛИЯНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ НА СВОЙСТВА АКЦЕПТОРА**

В.М. Бяков, Ю.Д. Перфильев, С.В. Степанов, Л.А. Куликов

C5-5**ЭМИССИОННАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ V₂O₅, ДОПИРОВАННОГО ⁵⁷Co**

Дедушенко С.К., Куликов Л.А., Перфильев Ю.Д.

C5-6**IMPURITY CENTERS OF TIN IN GLASSY ARSENIC CHALCOGENIDES**

М. Kozhokar, N. Anisimova, A. Marchenko, P. Seregin

C5-7**ДИАГНОСТИКА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Панкратов Д.А., Родионова Л.И., Борисова Н.Е., Смирнов А.В.

C5-8**МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЖЕЛЕЗА В ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ С ГУМИНОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ**

Панкратов Д.А., Соркина Т.А., Карелина Е.Е., Анучина М.М., Ибрагимова З.Х.

C5-9**TWO-STEP π - π STACKING IRON(III) COMPLEX WITH LIQUID-CRYSTALLINE PROPERTIES¹**

Рыатаев А.В., Манаров Р.А., Domracheva N.E., Gruzdev M.S., Tukmakova N., Chervonova U.V.

C5-10**IRON-CONTAINING PARTICLES WITHIN THE STRUCTURE OF MULTIWALLED CARBON NANOTUBES WITH VARIOUS MORPHOLOGY**

Sobolev A.V., Cherkasov N.N., Presniakov I.A., Savilov S.V., Ivanov A.S., Lunin V.V.

C5-11**MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF NEW LAYERED ANTIMONATES A₄FeSbO₆ (A = Li, Na)**

Sobolev A.V., Presniakov I.A., Zvereva E.A., Evstigneeva M.A., Nalbandyan V.B., Savelieva O.A., J.-Y. Lin, Vasiliev A.N., Büchner B.

Секция 6: «Геология и минералогия»

C6-1

STUDY OF CHINGA METEORITE FRAGMENT USING X-RAY DIFFRACTION AND MÖSSBAUER SPECTROSCOPY WITH A HIGH VELOCITY RESOLUTION: PRELIMINARY RESULTS

Goryunov M.V., Oshtrakh M.I., Grokhovsky V.I., Chukin A.V., Shtolz A.K., Semionkin V.A.

C6-2

ПРИМЕНЕНИЕ МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ФОРМ ЖЕЛЕЗА В ГУМУСОВЫХ ПРОФИЛЯХ ЛЕСОСТЕПНЫХ ПОЧВ

Пятаев А.В., Манапов Р.А., Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г.

C6-3

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ НА МЕССБАУЭРОВСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНЕТИТА

Шипилин М.А., Захарова И.Н., Алексеев В.П., Шипилин А.М.

C6-4

МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИРОДНЫХ МАГНЕТИТОВ

Залуцкий А.А., Кузьмин Р.Н., Чуев М.А.

СЕКЦИЯ 1
ФИЗИКА ТВЁРДОГО ТЕЛА И МАГНЕТИЗМ

НЕКОТОРЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ ДЛЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРА

Бурханов Г.С.

Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

genburkh@imet.ac.ru

SOME METALLIC SUBJECTS FOR FUNDAMENTALS INVESTIGATIONS BY MOESSBAUER SPECTROSCOPY

Burkhanov G.S.

Metallic alloys and compounds, which exhibit specific properties, in particular, magnetic (magnetostrictive and magnetocaloric), superconducting (combined magnetic and superconducting), etc., are discussed as potential subjects of inquiry for Moessbauer spectroscopy. Materials containing rare-earth metals, their borides (synthesized under a high pressure), and monoisotope pure rare-earth metals too are among the subject

Эффект Мёссбауэра наблюдается при изучении кристаллических, аморфных и порошковых образцов, содержащих один из 87 изотопов 46 элементов периодической системы.

Эффект Мёссбауэра используется в фундаментальных исследованиях в области физического металловедения, химии, минералогии и биологии. Интересными объектами приложения эффекта Мёссбауэра в металловедении могут быть магнитные материалы и сверхпроводники, особенно с участием редкоземельных металлов. Большой интерес представляют моноизотопные редкоземельные металлы – празеодим, тербий, гольмий, тулий, отличающиеся большим ядерным магнитным моментом и аномальной температурной зависимостью теплоемкости в области температур ниже 10 К. В связи с этим отметим возможность изучения природы взаимодействия ядерного магнитного момента с электронной структурой, а также сверхтонкого расщепления резонанса на несколько подуровней.

Принципиальное значение имеет более детальное исследование возможности сосуществования в одном веществе магнитной и сверхпроводящей системы, рост верхнего критического поля с появлением магнитного упорядочения, парамагнетизм Мейснера и т.д.

Гамма-резонансный эффект может быть полезен при исследовании гигантской магнитострикции Лавес-фаз и взаимосвязи магнитострикционного и магнитокалорического эффектов.

Мёссбауэровская спектроскопия может быть эффективной при исследовании образцов синтезированных под высоким давлением. Интересно отметить, что синтезированные таким образом сложные бориды с участием редкоземельных металлов радикально изменили свои свойства, становясь сверхпроводниками, по сравнению с аналогичными соединениями, полученными методом прямого сплавления.

Творческое сотрудничество специалистов резонансной гамма-спектроскопии с металлофизиками, металловедами и физико-химиками может привести к новым фундаментальным открытиям.

**МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ :
ОТ УНИВЕРСАЛЬНОГО КАЧЕСТВЕННОГО ОПИСАНИЯ К
РЕАЛИСТИЧНЫМ МОДЕЛЯМ МАГНИТНОЙ ДИНАМИКИ ЧАСТИЦ РАЗНОЙ
МАГНИТНОЙ ПРИРОДЫ И ДИАГНОСТИКЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Чуев М.А.

Физико-технологический институт Российской академии наук, Москва, Россия

chuev@ftian.ru

**MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF MAGNETIC NANOPARTICLES: FROM
UNIVERSAL QUALITATIVE TREATMENT TO REALISTIC MODELS OF MAGNETIC
DYNAMICS FOR PARTICLES WITH DIFFERENT MAGNETIC NATURE AND
CHARACTERIZATION OF NANOMATERIALS**

Chuev M.A.

Approaches for describing the magnetic dynamics and Mössbauer spectra of nanoparticles with different magnetic nature will be discussed. A number of qualitative effects experimentally observed for almost half a century can be self-consistently explained within the approaches, which allows one principally to characterize a large variety of magnetic nanomaterials.

Несмотря на чрезвычайно широкую область применения магнитных наночастиц в современной нанотехнологии, один из наиболее принципиальных вопросов о влиянии природы магнетизма материалов частиц на их свойства остается в значительной степени открытым. К настоящему времени хорошо проработана лишь теория ферромагнитных (ФМ) частиц, основы которой были заложены Неелем в конце 40-х прошлого века, тогда как теория ферримагнитных (по природе) частиц фактически отсутствует, а ряд упрощенных моделей антиферромагнитных (АФМ) частиц реально основаны на представлении нескомпенсированного спина, также введенном Неелем еще 50 лет назад. В то же время, в течение последнего полувека были измерены тысячи разнообразных по форме мессбауэровских спектров наночастиц разной магнитной природы, но подавляющее большинство из них интерпретировалось в рамках универсального формально-математического подхода с введением непрерывного распределения величины сверхтонкого поля на ядре и/или неелевской (суперпарамагнитной) релаксации однодоменных (ФМ) частиц независимо от их магнитной природы.

В последнее время мы разрабатываем единую феноменологическую модель магнитной динамики ансамбля наночастиц, приемлемую для анализа как кривых намагничивания, так и мессбауэровских спектров в зависимости от температуры и внешнего поля. Такая модель позволила не только включить в анализ спектров физические механизмы формирования магнитной сверхтонкой структуры и объяснить целый ряд качественных особенностей, наблюдающихся в экспериментах [1-4], но и разработать аналитическую методику для диагностики магнитных наночастиц в различных средах, например, их биodeградации в живом организме [5]. Недавно этот подход был обобщен на случай АФМ частиц, что позволило качественно описать различие термодинамических свойств наночастиц разной природы, в частности, квантовые эффекты, которые неоднократно наблюдались в спектрах ядер ^{57}Fe в АФМ наночастицах [6]. Будет обсуждаться также обобщение этой теории на случай нескомпенсированного спина в АФМ частицах и ферримагнитных частиц.

1. М.А. Чуев. ЖЭТФ, 2009, 135, 280-292.
2. М.А. Чуев, В.М. Черепанов, М.А. Поликарпов. Письма в ЖЭТФ, 2010, 92, 21-27.
3. М.А. Chuev. J. Phys.: Condens. Matter, 2011, 23, 426003(11pp).
4. М.А. Чуев. ЖЭТФ, 2012, 141, 698-722.
5. I.N. Mischenko et al. Hyperfine Interact., 2012, 206, 105-108.
6. М.А. Чуев. Письма в ЖЭТФ, 2012, 95, 323-329.

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАРЯДОВОГО, ОРБИТАЛЬНОГО И СПИНОВОГО УПОРЯДОЧЕНИЙ В МАНГАНИТАХ $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$)

Русаков В.С.¹, Пресняков И.А.¹, Соболев А.В.¹, Глазкова Я.С.¹, Demazeau G.²,
Мацнев М.Е.¹, Гапочка А.М.¹, Губайдулина Т.В.¹

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²University Bordeaux I "Sciences and Technologies," Centre de Ressources Hautes Pressions ICMCB_ENCPB 33608, Pessac Cedex, France

rusakov@phys.msu.ru

MÖSSBAUER INVESTIGATION CHARGE, ORBITAL, AND SPIN ORDERING IN MANGANITES $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$)

Rusakov V.S., Presniakov I.A., Sobolev A.V., Glazkova Ya.S., Demazeau G.,
Matsnev M.E., Gapochka A.M., Gubaidulina T.V.

⁵⁷Fe probe Mössbauer investigation of the double manganites $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$) including the range of their structural and magnetic phase transitions, have been carried. Mössbauer studies of ⁵⁷Fe doped $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($x < 0.4$) confirms two phenomena: (i) the structural phase transition of the rhombohedral ($R\bar{3}$) phase to a high-temperature cubic ($Im\bar{3}$) structure in vicinity of charge ordering temperature $T \approx T_{CO}$ with coexistence of both the phases; (ii) the existence of only non-distorted (MnO_6) octahedra at $T > T_{CO}$ due to the fast electronic exchange between Mn^{3+} and Mn^{4+} cations. The magnetic and structural results for $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ manganites are summarized in a T - x phase diagram.

Перовскитоподобные манганиты, содержащие разновалентные катионы марганца $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, привлекают к себе большое внимание, как с точки зрения фундаментальных исследований, так и весьма широких перспектив их практического применения. Согласно современным представлениям, необычные электрические и магнитные свойства этих соединений во многом связаны с наличием в их электронной подсистеме зарядовой, орбитальной и спиновой "степеней свободы". Целью настоящей работы было детальное мессбауэровское исследование на ядрах зондовых атомов ⁵⁷Fe эволюции локальной структуры манганитов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$) в широкой области температур, включающей как структурные, так и магнитные фазовые переходы.

Методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах зондовых атомов ⁵⁷Fe получены новые данные о локальной кристаллографической и магнитной структурах двойных манганитов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$). Для манганитов составов $0 \leq x \leq 0.3$ показано, что ниже температуры зарядового упорядочения (T_{CO}) зондовые катионы Fe^{3+} занимают в ромбоэдрической структуре ($R\bar{3}$) этих оксидов две кристаллографически неэквивалентные позиции, указывая на образование при $T < T_{CO}$ зарядовых состояний Mn^{3+} и Mn^{4+} . Анализ экспериментальных значений квадрупольного расщепления парциальных мессбауэровских спектров исследованных манганитов позволил получить информацию о характере изменения энергии ян-теллеровской стабилизации (ϵ_{JT}) катионов марганца в полиэдрах (Mn^{3+}O_6) при вариации состава. Полученные результаты свидетельствуют о важной роли электрон-решеточных взаимодействий, влияющих как на динамику электронного переноса $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$, так и на значение температуры упорядочения T_{CO} . Установлено, что для манганитов составов $0 \leq x \leq 0.15$ в области температур $T \approx T_{CO}$ структурного фазового перехода $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$ с ростом температуры происходит "зарождение" и постепенное увеличение содержания кубической фазы ($Im\bar{3}$), в которой за счет быстрого электронного обмена $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ все позиции в октаэдрической подрешетке становятся эквивалентными. Начиная с состава $x \geq 0.4$ существует лишь кубическая фаза. По мере увеличения содержания меди (x) температура фазового перехода T_{CO} уменьшается.

На основании полученных результатов построена T - x диаграмма различных фазовых полей манганитов, а также предпринята попытка обобщенного анализа изменения структурных и магнитных параметров этих соединений.

ЛОКАЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ γ -ЛУЧАМИ И ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ

Годовиков С.К.¹, Ермаков А.Н.¹, Никитин С.М.¹, Никитина Е.А.²

1 Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

2 Институт прикладной механики РАН, Москва, Россия

godov@srd.sinp.msu.ru

LOCAL ACTIVATION OF CRYSTALS BY γ -RAYS AND THE PHENOMENON OF SELF-ORGANIZATION

Godovikov S.K., Ermakov A.N., Nikitin S.M., Nikitina E.A.

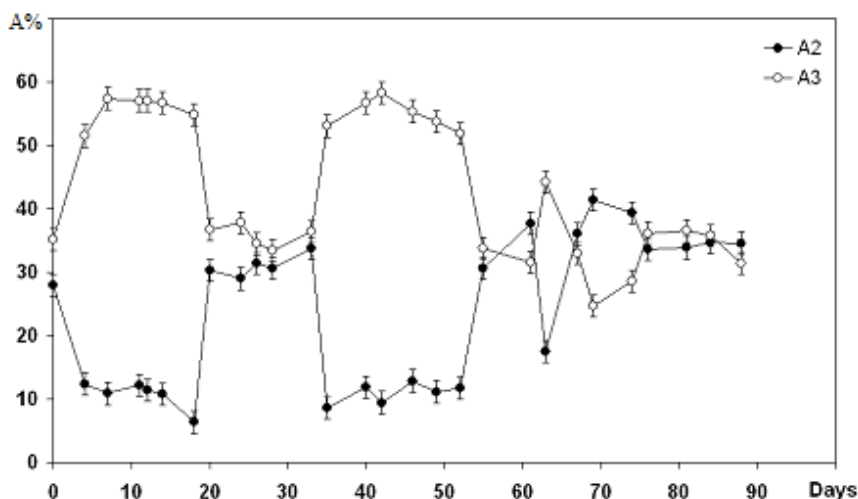
The phenomenon of self-organization of molecules, atoms and ions was discovered by Belousov (1959) as a chemical reaction with the periodic change of color of the reaction mixture. Individual manifestations of this effect in the mechanics and physics of solids were also observed in recent decades. As a rule the kinetics of collective transformation is appropriate to the simplest kinetics of phase transitions. It is assumed that in solids the scenarios like Belousov-Zhabotinsky reaction accomplished by structural transformations seem highly unlikely. The reason is a low rate of diffusion of atoms in solids compared to their high mobility in the liquid.

This opinion, however, has been greatly shaken in the recent years. In a series of studies of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ crystals, treated by an external electric or magnetic pulse, vibrational motion of atoms with two periods of ~30 and 12-13 days, in the course of 150 and 190 days was observed [1,2]. The perturbation acts on the whole atomic ensemble of the sample initiating an ordered motion in it. It is of extreme interest to treat a small part of atoms and to observe peculiarities of system self-organization. Treating of the material by high energy γ rays provides such an opportunity. This is an experimental approach for the current work. The main research method applied was the Mossbauer spectroscopy of ^{57}Fe nucleus.

The paper presents the first observation of nano-range periodic self-oscillation of atomic displacements in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ crystals irradiated by γ rays with energy up to 6 MeV. The oscillation period takes 15-20 days in the course of 60 days after the end of irradiation. The phenomenon was discussed in terms of the creation of vacancies and their motion. The calculated vibration spectrum

was analyzed to consider possible mechanisms of the motion of vacancies.

Processing of the spectra showed that the parameters of the unperturbed sample practically do not change with time. Irradiation dramatically changes the situation. Figure shows [3] an example of the behavior of the parameters A_2 and A_3 (the populations of the 2nd and 3rd sextets of H_2 ~290 kOe, H_3 ~285 kOe).



Mossbauer spectrum has been processed according to the Zeeman four sextets. There are two «waves» in the hyperfine interaction parameters.

1. S.K. Godovikov, E.S. Lagutina. Phys. Metals Metallography, 2009, 108, 67-76.
2. S.K. Godovikov, E.S. Lagutina. Bull. Russ. Acad. Sci. Physics, 2010, 74, 421-425.
3. S.K. Godovikov, A.N. Ermakov, S.M. Nikitin, E.A. Nikitina. Nanomechanics Science and Technology: An International Journal, 2011, 2, 91-103.

ТРАНСМИССИОННАЯ И СИНХРОТРОННАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ОКСИДОВ 3d МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ И СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Любутин И.С.

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва

lyubutin@ns.crys.ras.ru

TRANSMISSION AND SYNCHROTRON MOSSBAUER SPECTROSCOPY IN STUDY OF 3d METAL OXIDES AT HIGH AND ULTRA HIGH PRESSURES

Lyubutin I.S.

Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Science, 119333 Moscow, Russia

A short review of experiments with 3d-metal oxides at high pressures, low and high temperatures will be presented. Complex studies have been performed at high pressures up to 200 GPa in diamond anvil cells by several experimental methods. The magnetic, structural and transport properties, electronic and spin transitions have been investigated in materials with different crystal structures. Thanks to the Mössbauer spectroscopy, the transitions from the magnetic to a nonmagnetic state (magnetic collapse) was discovered in many crystals at pressures of about 40-55 GPa. The magnetic collapse is accompanied by a transformation of electronic and spin structures due to the spin crossover in 3d electron system at the transition of iron ions from the high-spin (HS) to the low-spin (LS) state. At the same pressures, the structural phase transitions were found in several crystals. It was established that the metallization process is very complicated. In the pressure region of the HS-LS spin crossover, many crystals are transformed from the dielectric to a semiconducting state. The direct insulator-metal transition was also found in some of the crystals. These effects are explained by the Mott-Hubbard type transitions with the extensive suppression of strong *d-d* electronic correlations.

В докладе представлены результаты экспериментальных исследований влияния высокого давления, на магнитную и кристаллическую структуру, на электронные и спиновые состояния, а также на транспортные свойства простых и сложных оксидов 3d металлов с различной кристаллической структурой [1-3]. Высокие и сверхвысокие давления до 200 ГПа создавались в камерах с алмазными наковальнями. Проведены комплексные исследования с применением нескольких экспериментальных методик. С помощью мессбауэровской спектроскопии в области давлений 40-55 ГПа во всех исследованных кристаллах обнаружен переход из магнитного в немагнитное состояние (магнитный коллапс). Установлено, что магнитный коллапс сопровождается преобразованиями электронной и спиновой структуры ионов железа. В большинстве случаев это связано со спиновым кроссовером 3d электронных состояний и переходом ионов железа из высокоспинового состояния в низкоспиновое. Установлено, что в критической области давлений одновременно со спиновым кроссовером в ряде кристаллов происходит структурный переход, а также переход типа диэлектрик - полупроводник или диэлектрик – металл. Обсуждаются теоретические подходы для объяснения эффектов подавления сильных *d-d* электронных корреляций при воздействии высоких давлений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ гранты № 11-02-00636а и 11-02-12089-офи-м.

[1] I.S. Lyubutin and A.G. Gavriliuk, "Research on phase transformations in 3d-metal oxides at high and ultrahigh pressure: state of the art", *Physics – Uspekhi* 52, 989, (2009).

[2] I.S. Lyubutin et al. , "Quantum critical point and spin fluctuations in the lower-mantle ferropericlase", Submitted on 18 Oct 2011 to arXiv:1110.3956v1, (2011).

[3] I.S. Lyubutin, S. G. Ovchinnikov, A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin, *Phys. Rev. B* 79, 085125, (2009).

X-RAY DIFFRACTION, MÖSSBAUER AND DIELECTRIC STUDIES OF CERAMIC (Co_{1-x}Ni_x)Cr₂O₄ SYSTEM

Cherepanov V.M.¹, Bush A.A.², Shkuratov V.Ya.², Kamentsev K.E.²

¹National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

²Moscow State University of Radiotechnics, Electronics, and Automation, Moscow, Russia
cherepanov_vm@mail.ru aabush@yandex.ru

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ, МЕССБАУЭРОВСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (Co_{1-x}Ni_x)Cr₂O₄

Черепанов В.М., Буш А.А., Шкуратов В.Я., Каменцев К.Е.

Spinel compounds with Jahn-Teller cations reveal structural phase transitions caused by removal of the orbital degeneracy that leads to ordering of the d-orbitals and to lowering the crystal lattice symmetry. As a result, some low-symmetry phases become polar ones and reveal multiferroic properties [1]. Cobalt and nickel chromites, CoCr₂O₄ and NiCr₂O₄, belong to the normal spinel family with the general formula AB₂O₄ in which Co²⁺ (3d⁷) or Ni²⁺ (3d⁸) cations occupy tetrahedral coordinated by oxygen A-sites and Cr³⁺ cations – octahedral B-positions. At higher temperatures these compounds crystallize into a cubic phase with the space group $Fd\bar{3}m$. When lowering the temperature, the symmetry of the nickel chromite decreases to tetragonal at ≈ 320 K, while the cobalt chromite remains cubic down to 10 K [2]. In NiCr₂O₄, the phase transition between cubic and tetragonal states is of the first-order type, near to second order phase transition, with the tetragonal form relating to ferroelastics. It is driven by a cooperative Jahn-Teller effect in the array of Ni²⁺ cations in tetrahedral positions (for Cr³⁺ (3d³) cations the Jahn-Teller effect in the octahedral crystal field is not observed). The transition into the ferrimagnetic state takes place at $T_N \approx 93$ K for Co- and at $T_N \approx 70$ K for Ni-chromite [2].

Ceramic samples (Co_{1-x}Ni_x)Cr₂O₄:0.01⁵⁷Fe₂O₃ with $0 \leq x \leq 1$ were prepared according to a standard solid state reaction technique. X-ray diffraction, dielectric characteristics (on frequencies of 0.1-200 kHz) and thermally stimulated depolarization currents (TTSD) were carried out in the temperature interval 100-350 K. It is found that in the system at $0 \leq x \leq 0.98$ and $0.99 \leq x \leq 1$ cubic and tetragonal solid solutions with spinel structure are formed, respectively. At $0.98 < x < 0.99$ the mixture of cubic and tetragonal solid solutions is formed. The increasing of the Ni concentration, x, in the samples causes appreciable growth of their factor of dielectric losses $\text{tg}\delta$ and conductivity $1/\rho$. The temperature dependences $\epsilon(T)$ and $\text{tg}\delta(T)$ of the samples with $0.2 \leq x \leq 0.6$ show maxima at $T_1 \approx 220$ K and $T_2 \approx 240$ K which positions doesn't depend on frequency. In the same temperatures TTSD peaks are observed. Features of the temperature dependences of TTSD indicate that the (Ni_{1-x}Co_x)Cr₂O₄ samples with $0.2 \leq x \leq 0.6$ below T_2 (T_1) show pyroelectric effects. The conclusion on existence in considered solid solutions of ferroelectric properties with the Curie point $T_2 \approx 240$ K and ferroelectric-ferromagnetic multiferroic properties was made. The Mössbauer spectra of the ⁵⁷Fe doped samples were studied at temperatures 54-330 K. The obtained spectra parameters testify that the doped ⁵⁷Fe³⁺ ions occupy the B-sites of the spinel structure. The temperature of magnetic phase transition showed a nonmonotonic dependence T_N on x with minimal $T_N \approx 74$ K at $x=0.5$ and $T_N \approx 88$ K at $x=1$. For the nickel chromite near the room temperature there is an anomaly in the temperature dependence of the isomer shift and quadrupole splitting.

In conclusion, we have found ferroelectricity in the (Ni_{1-x}Co_x)Cr₂O₄ solid solutions with $x=0.2$, $x=0.4$ and $x=0.6$. In contrast to conventional relaxor ferroelectrics, the relaxor behavior seen in (Ni_{1-x}Co_x)Cr₂O₄ is driven by a dynamical structural disorder. Our observation offers new perspectives of studying electrically and magnetically ordered states in the (Co_{1-x}Ni_x)Cr₂O₄ family.

1. K. Singh, A. Maignan, C. Simon, C. Martin. Appl. Phys. Lett., 2011, 99, 172903.

2. M. Kataoka, J. Kanamori. J. Phys. Soc. Japan, 1972, 32, 113.

FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS OF HYPERFINE PARAMETERS AT IRON MECHANICALLY ALLOYED WITH MO, AL, OR SI

Arzhnikov A.K., Dobysheva L.V.

Physical-Technical Institute, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia
lyu@otf.pti.udm.ru

There is a large number of experiments on the mechanical alloying of a small quantity (~1 at %) of iron with molybdenum, silicon, or aluminium, for example, [1-2], which use Mossbauer spectroscopy for studying the process of alloying through local environment of iron. Interpretation of such experiments is difficult, as the study is conducted during the process itself, when the system is not in equilibrium yet, and metastable compounds with unknown hyperfine parameters may realize and give a contribution to the spectra. The presented work is devoted to analysis of the Mossbauer-experiment results for these systems with use of first-principles calculations of hyperfine parameters: isomer shift, hyperfine magnetic field and quadrupole splitting. The calculations are conducted with method of linearized augmented plane waves realized in the program package WIEN2k [3]. The hyperfine parameters are calculated for the iron atoms located in different positions of the matrix of initial material and compounds that are possible in the systems under study. A possible effect of contamination by oxygen and formation of oxides is taken into account.

1. Е.П. Елсуков, А.В. Протасов. Письма в ЖЭТФ, 2010, 92, 827–832.

2. Е.П. Елсуков, А.В. Протасов. ФММ, 2011, 111, 526–535.

3. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. Wien: Wien Techn. Universitat (2001) ISBN 3-9501031-1-2

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА FeSeTe

Фролов К.В.¹, Васюков Д.М.¹, Перунов И.В.¹, Любутин И.С.¹, Коротков Н.Ю.¹, Беликов В.В.², Казаков С.М.², Антипов Е.В.², Калюжная Г.А.³, Голубков М.В.³, Романова Т.А.³

¹Институт кристаллографии Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

³Физический институт Российской академии наук, Москва, Россия

green@crys.ras.ru

MOSSBAUER STUDY OF SUPERCONDUCTING COMPOUNDS OF THE FeSeTe FAMILY

Frolov K.V., Vasyukov D.M., Perunov I.V., Lyubutin I.S., Korotkov N.Yu., Belikov V.V.,
Kazakov S.M., Antipov E.E., Kalyuzhnaya G.A., Golubkov M.V., Romanova T.A.

The recent discovery of superconductivity in the iron-based pnictides and chalcogenides has generated considerable research interest and initiated a new discussion about possible magnetic mechanisms of the high temperature superconductivity. The FeSeTe compounds are considered as a structural simplest superconducting system, but large number of experimental works shows structural phase diversity even in the binary FeSe and FeTe compounds. The investigations of structural, electron and spin states of Fe ions allow getting new important information about possible mechanisms of formation of the superconducting state. In this work we present the results of studies of the powder samples of Fe_{1+x}Te , FeSe_{1-y} and $\text{FeSe}_{1-z}\text{Te}_z$ compounds by the absorption ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy at the 5 – 295 K temperature range. The data on structural, electronic and spin states of iron ions for the different structural phases were obtained. Two non-equivalent states of Fe^{2+} ions in the Fe-planes were found. It is shown that the hexagonal FeSe-phases are magnetically ordered at room temperature in the selenium-containing samples.

Недавнее открытие сверхпроводимости в пниктидах и халькогенидах железа вызвало значительный интерес исследователей и оживило дискуссию о возможных магнитных механизмах высокотемпературной сверхпроводимости. Соединения, принадлежащие семейству FeSeTe, в этой связи рассматриваются в качестве удобных экспериментальных объектов в первую очередь из-за простоты их кристаллической структуры. Однако даже бинарные соединения FeTe и FeSe демонстрируют большое фазовое разнообразие, сильно зависящее от условий синтеза. Известно, что в объёмных соединениях FeTe сверхпроводящий переход отсутствует, в то время как в структурно аналогичных соединениях FeSe он наблюдается при температуре около 8 К. Одновременное присутствие ионов селена и теллура может увеличивать критическую температуру сверхпроводящего перехода до 14 К. Точное определение структурных, электронных и спиновых состояний ионов железа позволит получить дополнительную информацию о возможных механизмах формирования сверхпроводящего состояния.

В данной работе представлены результаты исследований порошковых образцов соединений Fe_{1+x}Te , FeSe_{1-y} и $\text{FeSe}_{1-z}\text{Te}_z$ методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe в интервале температур от 5 К до 295 К. Получены данные о структурных, электронных и спиновых состояниях ионов железа для различных структурных фаз. Обнаружены два неэквивалентных состояния ионов Fe^{2+} в Fe-плоскостях. Исследованы особенности сверхпроводящих, магнитных и структурных фазовых переходов. Показано, что в образцах, содержащих селен, при комнатной температуре гексагональные фазы FeSe являются магнитоупорядоченными.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-03-00681 и № 11-02-00636) и Программы ОФН РАН "Сильно коррелированные электронные системы".

СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИМЕСНЫХ ЯДЕР ^{57}Fe В НИКЕЛАТАХ TmNiO_3 И YbNiO_3 В ОБЛАСТИ МАГНИТНОГО И СТРУКТУРНОГО ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Русаков В.С.¹, Пресняков И.А.¹, Гапочка А.М.¹,

Соболев А.В.¹, Толмачев Т.Д., Demazeau G.², Alonso J.A.³

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²University Bordeaux I "Sciences and Technologies," Centre de Ressources Hautes

Pressions ICMCB_ENCPB 33608, Pessac Cedex, France

³Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, E-28049 Madrid, Spain

rusakov@phys.msu.ru

HYPERFINE INTERACTIONS OF ^{57}Fe PROBE ATOMS IN TmNiO_3 AND YbNiO_3 IN TEMPERATURE RANGES OF MAGNETIC AND STRUCTURE PHASE TRANSITIONS

Rusakov V.S., Presniakov I.A., Gapochka A.M.,

Sobolev A.V., Tolmachev T.D., Demazeau G., Alonso J.A.

The local structure of Perovskite-like nickelates TmNiO_3 and YbNiO_3 both sides of the insulator ($T < T_{\text{IM}}$) \leftrightarrow metal ($T > T_{\text{IM}}$) and antiferromagnetic ($T < T_{\text{N}}$) \leftrightarrow paramagnetic ($T > T_{\text{N}}$) phase transition was studied by probe ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. The character of change in the hyperfine interaction parameters of ^{57}Fe probe atoms specifically near the phase transitions temperatures (T_{IM} and T_{N}) was analyzed. These results have been interpreted in terms of charge disproportionation of Ni^{3+} cations associated with the electronic localization in monoclinic distorted nickelates at $T < T_{\text{IM}}$.

Перовскитоподобные редкоземельные никелаты RNiO_3 , содержащие низкоспиновые катионы никеля в нехарактерной для них формальной степени окисления Ni^{3+} ($t_{2g}^8 e_g^1$), проявляют обратимые фазовые переходы: изолятор ($T < T_{\text{IM}}$) \leftrightarrow металл ($T > T_{\text{IM}}$) и антиферромагнетик ($T < T_{\text{N}}$) \leftrightarrow парамагнетик ($T > T_{\text{N}}$). Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию этих соединений, вопрос о природе их основного электронного состояния и движущих силах наблюдаемого для них перехода металл \leftrightarrow изолятор остается открытым. В данной работе методами мессбауэровской спектроскопии исследованы сверхтонкие взаимодействия примесных ядер ^{57}Fe в никелатах TmNiO_3 и YbNiO_3 в области температур магнитного и структурного фазовых переходов. Мессбауэровские спектры обрабатывались методами модельной расшифровки и восстановления распределений сверхтонких параметров парциальных спектров. В результате восстановления распределения сверхтонких магнитных полей, а также определения средних значений полей и дисперсий распределений, определены температуры перехода антиферромагнетик \leftrightarrow парамагнетик для никелатов TmNiO_3 ($T_{\text{N}} = 133 \pm 3$ К) и YbNiO_3 ($T_{\text{N}} = 127 \pm 2$ К). В результате модельной расшифровки мессбауэровских спектров и определения изомерных сдвигов и квадрупольных смещений парциальных спектров определены температуры перехода изолятор \leftrightarrow металл для никелатов TmNiO_3 ($T_{\text{IM}} = 535 \pm 3$ К) и YbNiO_3 ($T_{\text{IM}} = 590 \pm 5$ К). Установлено, что примесные атомы ^{57}Fe замещают катионы Ni^{3+} в исследованных никелатах и локализованы: при $T > T_{\text{IM}}$ – в кристаллографической позиции (4b) орторомбической структуры ($Pbnm$), а при $T < T_{\text{IM}}$ – в двух неэквивалентных октаэдрических позициях Ni1 (2d) и Ni2 (2c) моноклинной структуры ($P2_1/n$). При повышении температуры в области структурного фазового перехода $P2_1/n \rightarrow Pbnm$, при $T_{\text{IM}}^* < T < T_{\text{IM}}$, наблюдается постепенное безгистерезисное изменение парциальных мессбауэровских спектров, обусловленное формированием орторомбической фазы с единственным типом катионных позиций в подрешетке никеля. При этом получено, что для TmNiO_3 $T_{\text{IM}}^* = 485 \pm 5$ К, а для YbNiO_3 $T_{\text{IM}}^* = 530 \pm 5$ К. Результаты проведенных исследований интерпретируются в рамках механизма фазового перехода металл \rightarrow изолятор, в основе которого лежит предположение о наличии при $T < T_{\text{IM}}$ зарядового диспропорционирования: $2\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{(3-\eta)+} + \text{Ni}^{(3+\eta)+}$ ($0 < \eta < 1$).

САМООРГАНИЗАЦИЯ АТОМНЫХ НАНОПЕРЕМЕЩЕНИЙ В МУЛЬТИФЕРРОИКЕ BiFeO_3 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО УДАРА

Годовиков С.К.¹, Никитин С.М.¹, Никитина Е.А.², Покатилов В.С.³, Тютюнников А.А.²

¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт прикладной механики РАН, Москва, Россия

³ Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, Москва, Россия

godov@srd.sinp.msu.ru

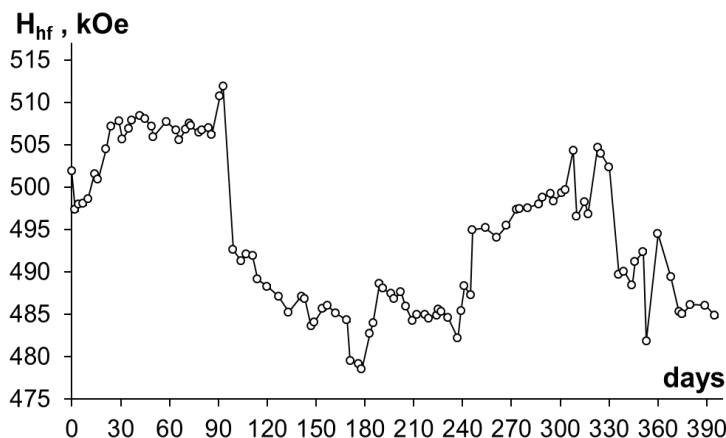
SELF-ORGANIZATION OF ATOMIC NANODISPLACEMENTS IN MULTIFERROIC BiFeO_3 UNDER THE IMPACT OF ELECTRIC SHOCK

Godovikov S.K., Nikitin S.M., Nikitina E.A., Pokatilov V.S., Tyutyunnikov A.A.

The long-term oscillatory relaxation of atomic nanodisplacements in BiFeO_3 crystals under the impact of electric shock was observed by the method of Mossbauer spectroscopy.

Впервые наблюдалась долговременная (~ 400 дней) колебательная релаксация атомных перемещений под действием электрического удара в классе неметаллических веществ. Явление было выявлено в кристаллическом мультиферроике BiFeO_3 при $T=293\text{K}$ методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe . Произведен расчет электронной структуры BiFeO_3 в условиях данного эксперимента, который выявил взаимосвязь электронных и упругих свойств данного материала.

Образец подвергался электрическому удару в узком зазоре конденсатора с напряжением электрического поля $E \sim 700 \text{ кВ/см}$ в течение 10^{-6} с . Далее производился мессбауэровский мониторинг образца в течение ~ 400 дней. Спектр представлял собой 1 секстет линий, имеющих слабый квадрупольный сдвиг. При обработке были получены средние значения параметров: $H_{\text{ст}}$ - сверхтонкого поля, δ - изомерного сдвига, Q – квадрупольного расщепления и Γ – ширины линии. Зависимость $H_{\text{ст}}$ от времени представлена на Рис. Параметр Q изменяется антифазно $H_{\text{ст}}$, а δ имеет тенденцию к непрерывному росту, сопровождаемому скачками в характерных точках. Поведение параметров сверхтонкого взаимодействия в BiFeO_3 позволило выявить колебательный процесс, имеющий 3 стадии. Средняя продолжительность их: 1 – 99 дней, 2 – 136 дней, 3 - 95 дней. Полный цикл колебаний составляет 330 дней. Расчет электронной структуры показал, что на стадии 2 может происходить частичная «металлизация» материала, а стадии 1 и 2 отражают состояние изолятора. Источник автоколебательного процесса – сильное внутреннее давление, возникающее в результате изменения электрической поляризации системы под действием электрического удара. Волна локального давления единообразно «выстраивает» все элементарные ячейки. Это явление носит синхронный характер, охватывающий весь образец в целом. Скорость движения этой волны ~ 1 нанометр за 10 с.



Наблюдаемые релаксационные и колебательные процессы в классе мультиферроиков являются принципиально новыми в сравнении с классом металлов [1]. Это пример чрезвычайно длительной электро-упругой самоорганизации в кристаллах

1. С.К. Годовиков. Известия РАН, серия физическая, 2010, 74, 344-349.

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ, МАГНИТНЫХ И ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ПЕРОВСКИТАХ $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ПРИ $X = 0 \div 1$

Сигов А.С., Покатилов В.С., Коновалова А.О.

Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, Москва, Россия

a_konovalova@mirea.ru

FEATURES OF LOCAL CRYSTALLOGRAPHIC, MAGNETIC AND VALENCE STATE OF IRON IONS IN THE PEROVSKITE $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ FOR $X = 0 \div 1$

Sigov A.S., Pokatilov V.S., Konovalova A.O.

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ compounds were studied by Mossbauer spectroscopy at room temperature and at the temperature above T_N . The $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.07 - 0.67$) compounds have two different crystal states for iron ions, i.e. the octahedral states and the tetrahedral states. Substitution of Sr^{2+} for Bi^{3+} results in oxygen deficiency.

Образцы системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ были приготовлены методом твердофазного синтеза. Рентгенографический анализ исследуемых образцов показал, что все образцы являются однофазными. При концентрации стронция $x \leq 0.1$ образцы имеют ромбоэдрическую структуру, подобно кристаллической структуре BiFeO_3 ; при $x \geq 0.14$ - кубическую. Параметры решетки a и угол α_{rh} в рамках ромбоэдрической структуры практически не изменяются. Для образцов с кубической структурой при $x = 0.14 - 1$ наблюдается практически линейное уменьшение параметра решетки a при увеличении содержания стронция.

Для определения количества неэквивалентных кристаллографических состояний ионов железа в перовскитах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.07-0.67$) были проведены исследования методом эффекта Мёссбауэра при температурах выше температуры Нееля (T_N). Были восстановлены распределения $P(\nu)$ положения мёссбауэровской линиии квадрупольных сдвигов $P(\epsilon)$. Анализ функций $P(\nu)$ и $P(\epsilon)$ показал, что мёссбауэровские спектры исследуемых образцов состоят из двух квадрупольных дублетов с различным расщеплением. Эти данные показывают, что при температуре выше T_N в перовскитах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0.07-0.67$) существуют два наиболее вероятных состояния ионов железа. На основании данных, полученных из анализа распределений $P(\nu)$ и $P(\epsilon)$ была выполнена модельная обработка мёссбауэровского спектра. Мёссбауэровские спектры при температуре выше T_N описываются двумя дублетами, соответствующими двум кристаллографическим неэквивалентным состояниям ионов Fe^{3+} .

Для определения зарядовых состояний ионов железа в перовскитах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ были проведены мёссбауэровские исследования образцов при комнатной температуре. Распределение СТП $P(H)$ в перовскитах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ при 295 К, которое состоит из интенсивного ассиметричного пика и двух пиков с меньшей интенсивностью, было разбито на четыре гауссовских пика, соответствующих четырем наиболее вероятным состояниям ионов железа. На основе данных, полученных из анализа функции распределения СТП $P(H)$, была проведена модельная обработка мёссбауэровских спектров. Мёссбауэровские спектры при комнатной температуре описываются тремя секстетамии, соответствующими трем ионам Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении, и двумя секстетамии, соответствующими одним состоянием ионов Fe^{3+} в тетраэдрическом кислородном окружении. Сравнение данных, полученных при анализе мёссбауэровских спектров, измеренных при комнатной температуре, с результатами мёссбауэровских исследований при температуре выше температуры T_N показывает, что два состояния ионов Fe при $T > T_N$ соответствуют состояниям ионов Fe^{3+} в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении.

МХа-ДВМ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ

ЯДЕР ^{57}Fe В $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$

Юрьева Э.И.

*ФГБОУ ВПО «Уральский государственный педагогический университет», Институт
физики и технологии, Екатеринбург, Россия*

yuryeva55@mail.ru

MXa-DVM MODELLING OF ^{57}Fe MÖSSBAUER SPECTRA PARAMETERS IN
 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$

Yuryeva E.I.

Results of MXa-DVM quantum-chemical calculation of the charge and spin of iron and arsenic atom states and quadrupole splitting (ΔE_Q) of ^{57}Fe Mossbauer spectra are reported in this work for the newly discovered $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($P4/nmm$ space group, N 129). The largest probability of existence of La-O(F) and Fe-As sublattices is in the form of semimetal $[\text{FeAs}_4]^{4-}$ or metal $[\text{FeAs}_4]^0$.

В настоящее время актуальным является выявление факторов, формирующих величину температуры перехода в сверхпроводящее (СП) состояние T_c . Ранее природа межчастичных взаимодействий в СП системах и значения температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c рассматривались в рамках теории Бардина-Купера-Шриффера (БКШ) [1].

В [2] предложена формула для расчета температуры перехода фрагмента фазы конденсированной среды (ФФКС) в сверхпроводящее состояние T_c . В представляемой работе указанный подход использовали как для расчета значений температуры сверхпроводящего перехода T_c , так и для температуры $T_{\text{реш}}$, при которой становится возможной потеря взаимодействия металл-лиганд. Вариации мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe могут быть использованы для выявления особенностей такого движения. Возможность мягких пространственных мутаций в движении ядер $^{63/65}\text{Cu}$ ранее обсуждалась в [2] и учитывается в [3] при моделировании процессов эволюционной метадинамики.

В данном сообщении представлены результаты МХа-ДВМ [2] квантово-химического моделирования зарядового и спинового состояния атомов Fe и As в структуре семейства сверхпроводников $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{F}$, где $\text{Ln} = \text{Sm}$ ($P4/nmm$ space group, N 129 [4]). Анализ состояния атомов Fe и As проводили на основе сопоставления результатов экспериментально наблюдаемого квадрупольного расщепления ΔE_Q мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe с результатами расчетов, представленными в нижеприведенной таблице.

ФФКС	Диагональные компоненты тензора градиента электрического поля			ΔE_Q (расч), мм/с	ΔE_Q (экс), мм/с
	$q_{xx}, 1/a_0^3$	$q_{yy}, 1/a_0^3$	$q_{zz}, 1/a_0^3$		
$[\text{FeAs}_4]^{10-}$	0.5993	1.0833	-1.6827	- 2.7587	0.0324 [5] 0.6600 [6]
$[\text{FeAs}_4]^{4-}$	-0.0068	-0.0196	0.0264	0.0443	
$[\text{FeAs}_4]^0$	-0.1021	0.1390	-0.0369	0.2329	

Из полученных данных следует, что наиболее вероятными являются ФФКС вида $[\text{FeAs}_4]^{4-}$ и $[\text{FeAs}_4]^0$.

1. Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.R., Phys. Rev., 108, 1175 (1957).
2. Э.Юрьева. Устойчивость фрагментов конденсированных сред. Саарбрюкен: LAP Lambert Academic Publishing. 2012. - 557 с.
3. Q. Zhu, A.R. Oganov, A.O. Lyakhov. CrysEngComm., 2012, 14, 3596 - 3601.
4. S. Margadonna., Y. Takabayashi, M.T. McDonald, et al. June 2008, arXiv: 0806.3962.
5. McGuire M.A., Christianson A.D., Sefat A.S., et al. June 2008, arXiv: 0806.3878.
6. I. Nowick, I. Felner. June 2008, arXiv: 0806.4078.

АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЕ ФЛУКТУАЦИИ В ТЯЖЕЛОФЕРМИОННОМ СОЕДИНЕНИИ CePdSn ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Мищенко И.Н.¹, Поликарпов М.А.², Черепанов В.М.², Чуев М.А.¹

¹Физико-технологический институт Российской академии наук, Москва, Россия

²Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

IlyaMischenko@rambler.ru

ANTIFERROMAGNET FLUCTUATIONS IN HEAVY-FERMION CePdSn BY MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Mischenko I.N., Polikarpov M.A., Cherepanov V.M., Chuev M.A.

We have studied the transition from a single-ion Kondo behavior to a regular magnetic state in the heavy-fermion CePdSn compound by ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy. Temperature evolution of the experimental spectra agrees well with their evaluation in the framework of the two-level relaxation model. This fact allows us to interpret the «spin-slip» magnetic structure model earlier suggested for CePdSn as a simple fragmentation of the whole sample's volume into nanometer-size antiferromagnetic domains.

Многие тяжелофермионные соединения переходят при низких температурах в магнитоупорядоченное состояние, которое может быть антиферромагнитным, ферромагнитным или даже «спирально упорядоченным». Под влиянием давления, легирования, внешнего магнитного поля температура упорядочения может плавно изменяться вплоть до полного исчезновения магнитного порядка в системе. Эта «квантовая критическая точка» разделяет магнитоупорядоченную фазу, соответствующую системе с взаимодействующими ионными магнитными моментами, и парамагнитную фазу, соответствующую вырожденной сильно коррелированной фермионной системе. Изучение механизма возникновения такой критической точки в редкоземельных интерметаллидах представляет актуальную задачу физики конденсированного состояния.

Основной целью настоящей работы являлось исследование спиновых флуктуаций в тяжелофермионном соединении CePdSn при $T > T_N$ с помощью детального анализа мессбауэровских спектров поглощения ядер ¹¹⁹Sn в рамках формально того же стохастического подхода, который использовался ранее для количественного описания спиновых флуктуаций делокализованных 5f-электронов в тяжелофермионной системе U(In_{1-x}Sn_x)₃ [1]. В частности, методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ¹¹⁹Sn исследован переход от одноионного Кондо-поведения к магнитоупорядоченному состоянию в тяжелофермионном интерметаллиде CePdSn. Установлено, что температурная эволюция экспериментальных спектров с хорошей точностью согласуется с расчетами в рамках двухуровневой релаксационной модели однодоменных частиц при наличии сверхтонкого квадрупольного взаимодействия [2]. Это позволяет трактовать предложенную ранее «spin-slip» модель магнитной структуры CePdSn [3] как простое разбиение всего объема образца на антиферромагнитные домены нанометрового размера. Прямым следствием адекватного описания спектров в такой модели стала возможность наблюдения температурной зависимости частоты флуктуаций намагниченностей подрешеток доменов и распределения плотности коллективизированных электронов проводимости вблизи атомов олова в процессе установления РККУ взаимодействия.

Мы благодарны РФФИ за финансовую поддержку этой работы.

1. M.A. Polikarpov, V.M. Cherepanov, M.A. Chuev, S.S. Yakimov. JMMM, 1994, 135, 361-366.
2. M.A. Chuev. J. Phys.: Condens. Matter, 2011, 23, 426003 (11 pp).
3. D.R. Noakes, G.M. Kalvius. Physica B, 2000, 289-290, 248-251.

МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕМОНОТОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Седых В.Д.¹, Русаков В.С.²

¹ *Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия*

² *Московский университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

sedykh@issp.ac.ru

MÖSSBAUER STUDY OF NONMONOTONIC BEHAVIOR OF STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ UNDER HEAT TREATMENT
Sedykh V.D., Rusakov V.S.

Методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии исследованы структурные изменения в легированном барием манганите лантана $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ в зависимости от режимов термообработки (непрерывный и ступенчатый изотермический вакуумный отжиг и изохронный отжиг). Синтезированный золь-гель методом, поликристаллический образец $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$, имеет ромбоэдрическую структуру (пр. гр. $R\bar{3}c$). При вакуумном отжиге ромбоэдрическая фаза сначала переходит в смесь ромбоэдрической и орторомбической $PnmaI$ фаз. Начиная с некоторой длительности вакуумного отжига, ромбоэдрическая фаза исчезает и формируется смесь орторомбических фаз $PnmaI$, $PnmaII^*$ и $PnmaII$ (общая пр. гр. $Pnma$). Данные по титрованию показывают, что такой образец имеет стехиометрический состав по кислороду, т.е. количество ионов Mn^{4+} равно количеству примеси бария и междузельный кислород, отвечающий за фазовые переходы, отсутствует.

Дальнейший вакуумный отжиг, независимо от условий отжига, приводит к изменению соотношения орторомбических фаз (т.е. происходят обратимые фазовые переходы), которое имеет немонотонный характер.

Мессбауэровские спектры смеси орторомбических фаз представляют собой слегка асимметричные сильно уширенные квадрупольно-расщепленные дублеты, что может быть обусловлено наличием нескольких подспектров. Обработка спектров проводилась с использованием программы DISTRI из комплекса программ MStools [1] и определялось распределение квадрупольных расщеплений.

Из распределения квадрупольного расщепления $P(\Delta)$ следует, что для всех режимов вакуумного отжига: (1) получаются дискретные распределения Δ , имеющие три максимума, каждый максимум отвечает определенной орторомбической фазе; (2) с ростом длительности отжига (изотермический режим, $T=650^\circ\text{C}$) или температуры отжига (изохронный режим) происходит изменение соотношения интенсивностей максимумов Δ , которое имеет немонотонный характер; (3) величины квадрупольных расщеплений каждого максимума практически не меняются с длительностью отжига, то есть локальное окружение в каждой фазе практически сохраняется неизменным при любом вакуумном отжиге.

Нами экспериментально установлено, что в легированном барием соединении $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ при вакуумном отжиге происходит необычное изменение соотношения орторомбических фаз, которое имеет немонотонный характер.

Вопрос о причинах немонотонного поведения структурных превращений в соединении $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ пока остается открытым.

Мы предполагаем, что наблюдаемый в данной работе эффект обусловлен стохастическими процессами.

1. В.С. Русаков Изв. РАН: серия физ. 7, 1093 (1999); V.S. Rusakov, K.K. Kadyrzhanov. *Hyperfine Interactions* 164, 87 (2005); В.С. Русаков. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Отпечатано в ОПНИ ИЯФ НЯЦ РК, Алматы (2000) 431 с.

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Семенов В.Г.¹, Панчук В.В.¹, Ломанова Н.А.² Гусаров В.В.^{2,3}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Россия
val_sem@mail.ru

MOSSBAUER STUDY OF MULTIFERROICS ON BASED $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ SYSTEM
Semenov V.G, Panchuk V.V., Lomanova N.A, Gusarov V.V.

The perovskite-like compounds in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system possess semiconductor, ferromagnetic, ferroelectric and catalytic properties which determine the potential of their wide practical application. The Aurivillius phases $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ have been synthesized via solid state reactions. Mössbauer spectroscopy and X-ray analysis have revealed the dependence of Fe ions distribution over the nonequivalent sites and of unit cell parameters on the number of perovskite-like layers in the Aurivillius phases. The Aurivillius phases become unstable when the perovskite-like block thickness increases up to ~ 3.5 nm ($n \approx 9$). It correlates with the leveling of the Fe-O bond ionicity in two nonequivalent sites occupied by these ions. A decrease in the Aurivillius phases stability also correlates with the δ value verging towards the corresponding parameter of the BiFeO_3 unit cell.

Слоистые перовскитоподобные соединения в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (фазы Ауривиллиуса) являются перспективными для создания новых материалов, так как обладают каталитическими, полупроводниковыми, сегнетоэлектрическими, магнитными свойствами. Это определяет большой интерес к исследованиям строения и свойств этих соединений. Строение фаз Ауривиллиуса с общей формулой $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ может рассматриваться как чередование флюоритоподобных слоев $\{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}_\infty$ и перовскитоподобных блоков $\{(\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+1})^{2-}\}_\infty$.

Применение метода мессбауэровской спектроскопии позволило исследовать не только локальные состояния атомов железа в перовскитоподобных блоках $\{(\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+1})^{2-}\}_\infty$ и их перераспределение в зависимости от состава, но также и возникновение магнитного упорядочения.

Анализ экспериментальных спектров показал, что упорядоченность в распределении ионов по внешним позициям перовскитоподобного блока уменьшается с увеличением его толщины. При значениях $n=9$ распределение ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по внешним и внутренним позициям перовскитоподобного блока становится близким к случайному.

Детальный анализ особенностей строения слоистых перовскитоподобных соединений $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ показал наличие резких структурных изменений при увеличении толщины перовскитоподобного слоя на основе BiFeO_3 до ~ 2 нм ($n \approx 5$). Данные изменения коррелируют с уменьшением термической устойчивости фаз Ауривиллиуса и приближением системы к состоянию, близкому к безразличному равновесию. При увеличении толщины перовскитоподобного блока до ~ 3.7 нм ($n \approx 9$) фазы Ауривиллиуса становятся неустойчивыми. Это коррелирует с приближением распределения ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} между внутренними и внешними слоями перовскитоподобного блока к разупорядоченному при $n \approx 9$.

МАГНЕТИЗМ КВАЗИУПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВОВ FE-AL С ДОБАВКАМИ GA, V И MN: МЕССБАУЭРОВСКИЕ И МАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Воронина Е.В.¹, Елсуков Е.П.², Королев А.В.³

¹Институт физики, Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, Россия

²Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

³Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия
evoronina2005@ya.ru

MAGNETISM OF THE QUASIORDERED FE-AL ALLOYS WITH ADMIXTURES - GA, V AND MN: MÖSSBAUER AND MAGNETOMETRIC STUDIES

Voronina E.V.¹, Yelsukov E.P.², Korolyov A.V.³

Making of Ga, V or Mn ($M_{x,y}=0, 5, 10$ ат.%) additions to the ordered $Fe_{65-y}Al_{35-x}M_{x,y}$ alloy is aimed at the study of general and particular features of the temperature (5–300 K) and in-field (up to 9 T) behaviour of magnetic characteristics of these ternary alloys. The treatment of the magnetometry and Mössbauer spectroscopy results within frames of magnetic phase separation and in terms of localized magnetic moments model is discussed.

Проведенное исследование относится к проблеме возникновения и стабилизации спиральных спиновых волн и статических волн спиновой плотности в коллективизированных магнетиках с сильным электрон-электронным взаимодействием. Наблюдение в упорядоченных сплавах $Fe_{100-x}Al_x$ ($x \geq 34$ ат.%) несоизмеримой волны спиновой плотности методом рассеяния нейтронов, анализ данных магнитометрии свидетельствуют о том, что в условиях однородности структуры и химического состава в системе формируются пространственно-неоднородные магнитные состояния. Введение в двойной упорядоченный сплав $Fe_{65}Al_{35}$ примесей Ga, V или Mn, вызывающее изменение параметра решетки и числа электронов в d -зоне, направлено на исследование общих и частных особенностей температурного и полевого поведения магнитных характеристик этих сплавов.

В работе представлены результаты рентгеноструктурных, полевых (до 9 Т) и температурных мессбауэровских и магнитометрических исследований (5–300 К) упорядоченных $Fe_{65-y}Al_{35-x}M_{x,y}$ сплавов с примесью Ga, V или Mn ($x, y = 0, 5, 10$ ат.%).

Материалы были получены с помощью специальной термообработки разупорядоченных нанокристаллических сплавов, предварительно синтезированных механосплавлением. Все образцы представляли собой однофазные объекты с DO_3 или $B2$ -сверхструктурой. Максимальное изменение параметра ОЦК решетки составило 0.2% для сплавов с добавкой 10 ат.% Ga (увеличение) и V (уменьшение).

Анализ результатов магнитометрии показал, что система магнитных моментов сплавов $Fe_{65}Al_{35}$ и $Fe_{65}Al_{35-x}Ga_x$ ($x=5,10$) характеризуется двумя различными магнитными состояниями с существенно отличающимися гистерезисными циклами и значениями динамической магнитной восприимчивости. Значения температуры и внешнего магнитного поля, при которых происходит переход из одного состояния в другое, выше в сплавах с примесью Ga по сравнению с исходным сплавом. Замещение Ga атомов Al в $Fe_{65}Al_{35}$ сплаве приводит к появлению новых компонент спектра с заметным сверхтонким магнитным расщеплением. Замещение железа ванадием и марганцем приводит к уменьшению полуширины синглета в мессбауэровском спектре сплава $Fe_{65}Al_{35}$ и к коллапсу слабого сверхтонкого магнитного расщепления.

В работе обсуждается возможность интерпретации совокупности результатов магнитометрии и мессбауэровской спектроскопии в рамках эффектов магнитного фазового расслоения и на основе моделей локализованных магнитных моментов.

Работа поддержана РФФИ (грант № 12-02-01316-а) и Министерством образования и науки РФ (гос.контракт № 16.552.11.7008)

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ СЛОЕВ

$\text{Fe}^+ \rightarrow \text{ZnO}$

Дулов Е.Н.¹, Гумаров А.И.¹, Хрипунов Д.М.¹, Ивойлов Н.Г.¹,
Валеев В.Ф.², Хайбуллин Р.И.^{1,2}, Тагиров Л.Р.^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, г. Казань, Россия

²Казанский Физико-Технический Институт им. Завойского, г. Казань, Россия

fe57@rambler.ru, rik@kfti.knc.ru

MÖSSBAUER STUDY OF ZINC OXIDE IMPLANTED WITH IRON IONS

Dulov E.N.¹, Gumarov A.I.¹, Khripunov D.M.¹, Ivoilov N.G.¹,
Valeev V.F.², Khaibullin R.I.^{1,2}, Tagirov L.R.^{1,2}

In this study, the single crystalline (0001)-face oriented plates of ZnO (CrysTec) were implanted with 40 keV and Fe^+ ions to the high fluence of 1.5×10^{17} ions/cm² at high (900 K) temperatures of substrate. Implanted iron was enriched by resonant isotope ⁵⁷Fe to ~30 at.%. CEMS study was carried out on a standard Mössbauer spectrometer with gas-flow (He+5% mol.CH₄) proportional detector of conversion electrons.

The experimental spectra show that most of the implanted ions belong to ferromagnetic phases (>80%). Belonging of the ferromagnetic phases detected to diluted magnetic semiconductors are discussed.

Support by RFFI and TUBITAK Programme, grants No 10-02-01130 (Russia) and RF Ministry of Education and Science (gov. contract №16.552.11.7008).

Оксид цинка, имплантированный ионами переходных металлов, рассматривается как новый перспективный материал для спинтроники, возможно проявляющий свойства разбавленного магнитного полупроводника при комнатной температуре. В настоящее время работы по имплантированному железом оксиду цинка обнаруживают некоторые противоречия [1,2], но сходятся в заключении, что в $\text{Fe}^+ \rightarrow \text{ZnO}$ возможно формирование ферромагнитных при комнатной температуре фаз, являющихся разбавленными магнитными полупроводниками.

В настоящей работе формирование железосодержащих фаз в имплантированном слое $\text{Fe}^+ \rightarrow \text{ZnO}$ изучается с помощью мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов (МСКЭ) в сочетании с магнитно-ориентационной мессбауэровской спектроскопией.

Образцы $\text{Fe}^+ \rightarrow \text{ZnO}$ получены высокодозной (1.5×10^{17} ион/см²) имплантацией 40 кэВ ионов Fe^+ в монокристаллическую (0001) подложку ZnO (Crystech) при температуре подложки 900К. Имплантируемое железо было обогащено резонансным изотопом ⁵⁷Fe до 30%.

МСКЭ-измерения выполнены на стандартном мессбауэровском спектрометре с газопоточным (He+5% мол. CH₄) пропорциональным детектором конверсионных электронов.

Результаты измерений показывают, что подавляющее большинство внедренных атомов железа входят в состав ферромагнитных при комнатной температуре фаз. Обсуждается принадлежность компонент спектра к фазе разбавленного полупроводника ($\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}$)O.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и TUBITAK, грант №10-02-01130, и Министерства образования и науки РФ (гос. контракт №16.552.11.7008).

1. H.P. Gunnlaugsson et al. "Paramagnetism in Mn/Fe implanted ZnO", Appl.Phys.Lett., 2010, 97, 142501.

2. Krishanlal Bharuth-Ram et al. "A CEMS search for precipitate formation in ⁵⁷Fe implanted ZnO", Hyp.Int., 2012, 207(1-3), 49-52.

**МЕССБАУЭРОВСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
МУЛЬТИФЕРРОИКОВ СЕМЕЙСТВА $RFe_3(BO_3)_4$**

Фролов К.В., Любутин И.С., Алексеева О.А., Верин И.А.

Институт кристаллографии Российской академии наук, Москва, Россия

green@crys.ras.ru

**MOSSBAUER AND STRUCTURAL STUDY OF THE MULTIFERROICS OF $RFe_3(BO_3)_4$
FAMILY**

Frolov K.V., Lyubutin I.S., Alekseeva O.A., Verin I.A.

There is a great interest in the multiferroic compounds and in mechanisms of the magnetic-ferroelectric coupling in view of promising wide technological applications of such materials. A large number of experimental and theoretical works were devoted to the family of rare-earth ferrobates $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Pr-Tm$). In particular, a cascade of the magnetic and structural phase transitions were discovered in the new multiferroic $GdFe_3(BO_3)_4$. However, the relationship between magnetism and structure of $RFe_3(BO_3)_4$ is still unclear.

In this work, the $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Nd, Gd$) single-crystals were investigated by the absorption ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction in the temperature range between 5 and 295 K. The structural, electronic and spin states of iron ions, and peculiarities of the structural and magnetic phase transitions were studied.

Новые мультиферроидные соединения и природа наблюдаемых в них магнитоэлектрических эффектов вызывают значительный интерес исследователей в связи с широким спектром возможных применений подобных материалов. Большое количество экспериментальных и теоретических работ посвящено семейству редкоземельных ферробатов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Pr-Tm$) [1] в первую очередь в связи с обнаружением каскада магнитных и структурных фазовых переходов в новом мультиферроике $GdFe_3(BO_3)_4$ [2-4]. Однако взаимосвязь между магнетизмом и структурными свойствами в соединениях семейства $RFe_3(BO_3)_4$ остаётся неопределённой.

В данной работе представлены результаты исследования монокристаллов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Nd, Gd$) методами абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и рентгено-структурного анализа в интервале температур 5 – 295 К. Исследованы структурные, электронные и спиновые состояния ионов железа, а также особенности структурных и магнитных фазовых переходов. В частности для соединения $GdFe_3(BO_3)_4$ показано, что в отличие от опубликованных ранее результатов структурных исследований [3], мессбауэровские данные обнаруживают две неэквивалентные позиции ионов Fe во всей области температур 5 – 295 К. Кроме того в соединении $GdFe_3(BO_3)_4$ обнаружены структурные и магнитные аномалии при температурах ниже точки Нееля ($T_N = 38.1$ К), и в районе 80 К ниже температуры структурного фазового перехода ($T_S = 155$ К).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 11-02-00636а и 11-02-12089-ОФИ-М.

[1] А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев и др. Физика низких температур, 2010, 36, 6, 640–653.

[2] R.Z. Levitin, E.A. Popova, R.M. Chtsherbov et al. JETP Lett, 2004, 79, 9, 423.

[3] S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma et al. Acta Cryst. B, 2005, 61, 481.

[4] D. Fausti, A.A. Nugroho, P.H.M. van Loosdrecht. Phys. Rev. B, 2006, 74, 024403.

ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ Fe_3Se_4 И Fe_7Se_8 МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

ФУНТОВ К.О.¹, Любутин И.С.¹, Lin C.-R.², Коржецкий Ю.В.¹, Старчиков С.С.¹, Дмитриева Т.В.¹, Дубинская Ю.Л.¹

¹*Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия*

²*Institute of Nanotechnology and Department of Mechanical Engineering, Southern Taiwan University, Tainan County 710, Taiwan*

E-mail: funtov.ko@gmail.com

MAGNETIC PROPERTIES OF THE Fe_3Se_4 AND Fe_7Se_8 NANOPARTICLES STUDIED BY MOSSBAUER SPECTROSCOPY

Funtov K.O.¹, Lyubutin I.S.¹, Lin C.-R.², Korzhetskiy Yu.V.¹, Starchikov S.S.¹, Dmitrieva T.V.¹, Dubinskaya Yu.L.¹

¹*Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Institute of Nanotechnology and Department of Mechanical Engineering, Southern Taiwan University, Tainan County 710, Taiwan*

Iron selenides Fe-Se have generated much interest in recent years as the materials with the peculiar electronic, optical, and magnetic properties. In our study, the Mössbauer spectroscopy was applied to examine the phase composition, structural, magnetic and electronic properties of the Fe_3Se_4 and Fe_7Se_8 nanoparticles with different particle size. The ^{57}Fe -Mössbauer spectra were recorded at temperatures between 90 and 300 K in the transmission geometry with a standard spectrometer operating in the constant accelerations regime. All spectra at 90 K consist of six-line magnetic patterns typical of a ferromagnetic iron state. The spectra at 300 K for all samples consist of central doublet, which is typical of a paramagnetic state. The temperatures of magnetic phase transitions as well as the electronic states of iron ions were investigated for all samples.

Селениды железа вызывают большой интерес из-за их уникальных электронных, оптических и магнитных свойств. Наночастицы селенидов железа рассматриваются как возможные перспективные структурные блоки наноприборов, в первую очередь для целей спинтроники. В данной работе наночастицы Fe_3Se_4 и Fe_7Se_8 были синтезированы методом термического разложения исходных компонент в высокотемпературных растворах. Варьируя время температурной обработки, были синтезированы образцы наночастиц с гексагональной (Fe_7Se_8) и моноклинной (Fe_3Se_4) кристаллической структурой, а также два образца содержащих смешанную структуру. Присутствие указанных типов структур в образцах установлено рентгено-фазовым анализом и мессбауэровской спектроскопией. Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля при температурах 5 и 100 К обнаруживает гистерезис, характерный для ферромагнетиков. При 300 К вид кривых намагниченности носит парамагнитный характер и гистерезис не наблюдается. Таким образом, можно ожидать наличие магнитных фазовых переходов в диапазоне температур от 100 до 300 К.

Мессбауэровские эксперименты (на ядрах ^{57}Fe) выполнены в интервале температур 90 – 295 К. Во всех образцах при температуре 90 К обнаружено характерное магнитное расщепление мессбауэровских спектров, указывающее на магнитное упорядочение ионов железа в различных структурных позициях. При комнатной температуре спектры всех образцов имеют вид, характерный для парамагнитного состояния ионов железа. Получены температурные зависимости параметров сверхтонкого взаимодействия и определены температуры магнитных фазовых переходов. Проанализированы электронные состояния ионов железа в различных структурных позициях.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 24-3(3.1.) «Нанодиагностика».

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАЛЬКОПИРИТА CuFeS_2 МЕТОДАМИ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ЯМР

Гайнов Р.Р., Вагизов Ф.Г., Пеньков И.Н., Дуглав А.В.,
Клековкина В.В., Голованевский В.А.*

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия

** Технологический университет Кертина, ул. Кент, U1987 Перт, WA 6845, Австралия
g_ramil@mail.ru*

LOW-TEMPERATURE STUDIES OF CHALCOPYRITE CuFeS_2 USING THE METHODS OF MÖSSBAUER SPECTROSCOPY AND NMR

Gainov R.R., Vagizov V.G., Pen'kov I.N., Dooglav A.V.,
Klekovkina V.V., Golovanevskiy V.A.*

Kazan (Volga Region) Federal University, Kremlevskaya str. 18, 420008 Kazan, Russia

** Curtin University of Technology, Kent str. Bentley, GPO Box U1987Perth, WA 6845, Australia*

This report describes preliminary studies of CuFeS_2 provided by application of two nuclear resonance spectroscopic methods simultaneously: ^{57}Fe Mössbauer Effect and $^{63,65}\text{Cu}$ nuclear magnetic resonance (NMR). It has been found that some nuclear-resonance parameters have anomalies at about 50 K, pointing to the presence of transformations in the electronic structure of chalcopyrite. On the basis of our data, some aspects of the CuFeS_2 electronic structure are discussed.

Антиферромагнитный полупроводник CuFeS_2 с температурой Нееля $T_N=823$ К принадлежит к группе тройных халькогенидных соединений типа ABC_2 , где (Cu, Ag), $B = (\text{Al}, \text{In}, \text{Ga})$, $C = (\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$. Электронная структура самого халькопирита CuFeS_2 во многом остается все еще неясной. По одним данным его зонная структура имеет бесщелевой характер [1], по другим данным CuFeS_2 является моттовским изолятором [2]. Известно, что CuFeS_2 демонстрируют необычные свойства при низких температурах [3]. Действительно, магнитная восприимчивость при температурах ниже 100 К показывает резкий рост, при этом по данным нейтронной дифракции при температурах около 50 К фиксируется магнитный фазовый переход [4]. Низкотемпературные аномалии проявляются также при изучении как электрического сопротивления, так магнетосопротивления [3]. Кроме того, ранние Мессбауэровские исследования при комнатной температуре указывают на трехвалентное состояние железа [2], однако экспериментальная величина магнитного момента железа равна $3.85 \mu\text{B}$ [4], что значительно меньше величины $\mu\text{Fe} = 5\mu\text{B}$, имеющего места быть для чистого трехвалентного состояния Fe^{3+} .

Данная работа посвящена описанию и сопоставительному анализу предварительных результатов низкотемпературных исследований халькопирита методами Мессбауэровской спектроскопии на ядрах железа (^{57}Fe) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах меди ($^{63,65}\text{Cu}$). Согласно полученным данным некоторые параметры, действительно, демонстрируют аномалии при температуре около 50 К. Их анализ указывает на существование в халькопирите низкотемпературных флуктуаций электронных магнитных моментов. На основе выявленных результатов обсуждаются природа низкотемпературного фазового магнитного перехода, а также валентное состояние ионов железа и меди.

[1] L.V. Kradinova, A.M. Polubotko, V.V. Popov, V.D. Prochukhan, Yu.V. Rud, V.E. Skorukin. *Semicond. Sci. Technol.* 8, 1616 (1993).

[2] C. Boekema, A.M. Krupski, M. Varasteh, K. Parvin, F. Van Til, F. Van der Wonde, G.A. Sawatzky. *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276, 559 (2004).

[3] В.В. Попов, С.А. Кижаев, Ю.В. Рудь. *Ф.Т.Т.* 53(1), 70 (2011).

[4] J.C. Woolley, A.-M. Lamarche, G. Lamarche, M. Quintero, I.P. Swainson, T.M. Holden. *J. Magn. Magn. Mater.* 162, 347 (1996).

АВТОКОЛЕБАНИЯ АТОМНЫХ НАНОПЕРЕМЕЩЕНИЙ В КРИСТАЛЛЕ

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ПОД ВЛИЯНИЕМ ОБЛУЧЕНИЯ γ - КВАНТАМИ

Годовиков С.К.¹, Лагутина Е.С.¹, Ермаков А.Н.¹, Никитин С.М.^{1,2}

1 Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им.

М.В. Ломоносова, Москва, Россия

2 Институт прикладной механики РАН, Москва, Россия

godov@srd.sinp.msu.ru

NANO-RANGE SELF-OSCILLATIONS OF ATOMIC DISPLACEMENTS IN $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ CRYSTALS IRRADIATED BY γ -RAYS

Godovikov S.K., Лагутина Е.С., Ermakov A.N., Nikitin S.M.

A typical synergetic effect was observed in the paper presented. Namely, the perturbation of a small part of the crystal ($\sim 10^{-9}$) is extended to the whole sample by the self-oscillating process of nanodisplacement of atoms and by changing the structure of their local environment.

Изучение процессов самоорганизации в конденсированных средах предполагает их первоначальную активацию каким-либо внешним воздействием [1]. Это может быть электрический или магнитный удар, давление, температурное воздействие и т.д. Такая активация действует на все атомы образца единообразно, внося в систему элементы хаоса и побуждая ее к дальнейшему упорядочению во времени и пространстве. Объемное воздействие действительно эффективно, что видно, например, в случае $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, подвергнутому электрическому удару [2]. Чрезвычайно эффективно также использование метода эффекта Мессбауэра для изучения самоорганизации в кристаллах. С другой стороны, объемное воздействие не позволяет оценить нижний предел возможностей материала относительно выхода его из состояния хаоса. А именно, сколь мало атомов нужно возбудить, чтобы явление проявилось?

В этом отношении весьма интересным представляется исследовать реакцию образца на облучение элементарными частицами. Ограничение количества возбужденных атомов можно варьировать величиной потока частиц и площадью облучаемой поверхности образца. Сильный отклик системы на такое точечное, локальное возмущение был бы хорошим аргументом в пользу синергетического характера ожидаемого процесса.

Опыт с облучением $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ потоком γ -лучей с энергией до 6 Мэв подтвердил эти соображения [3]. При облучении частицы воздействовали непосредственно лишь на малую часть образца ($\sim 0,05$ объема), Облучение происходило в течение ~ 1 часа, общая поглощенная доза составила 655Гр. Для числа взаимодействий получаем $\sim 8 \cdot 10^9$, что на 10 порядков меньше числа атомов в облученной части образца. Тем не менее, возмущение лишь одного атома из миллиарда привело к ярко выраженному эффекту последующей самоорганизации. Притом, возмущение распространилось на весь объем в целом. Тем самым было доказано, что процесс самоорганизации в данной системе носит триггерный характер и возможности системы при ранее примененных объемных способах активации совершенно недооценивались.

В связи с полученными результатами локальный способ активации с помощью элементарных частиц следует рекомендовать к широкому использованию в исследованиях по синергетике.

1. И.С. Пригожин, И. Стенгерс. Порядок из хаоса, Москва, УРСС, 2008.
2. С.К. Годовиков, Е.С. Лагутина. ФММ, 2009, 108, 71-80.
3. S.K. Godovikov, A.N. Ermakov, S.M. Nikitin, E.A. Nikitina. Nanomechanics Science and Technology: An International Journal, 2011, 2, 91-103.

ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКА $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ МЕТОДОМ ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРА НА ЯДРАХ ^{57}Fe .

Сигов А.С., Покатилов В.С., Коновалова А.О.

Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, Москва, Россия

a_konovalova@mirea.ru

MOSSBAUER EFFECT STUDY OF $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ MULTIFERROIC ON ^{57}Fe NUCLEI

Sigov A.S., Pokatilov V.S., Konovalova A.O.

The hyperfine interactions parameters in the $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ multiferroic have been measured by Mossbauer spectroscopy in the temperature range of 87–850 K. It has been found that the spatial spin-modulated structure that exists in BiFeO_3 is destroyed in the substitution of La for 0.2 mol % of Bi and the homogeneous antiferromagnetic structure appears. The temperatures of the magnetic (Neel temperature, $T_N = 677 \pm 3$ K) and ferroelectric (Curie temperature, $T_C = 773 \pm 3$ K) transitions have been measured.

Образцы перовскита $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ приготавливались на воздухе методом обычной твердотельной керамической технологии. Рентгенографические исследования образца $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ при комнатной температуре показали, что образец является однофазным с ромбической структурой и параметрами, $a = 5.596$, $b = 5.619$ и $c = 3.902$.

Восстановленные распределения сверхтонких магнитных полей $P(H)$ при 87 и 295 К имеют форму, характерную для однородной спиновой структуры, и совпадают с распределениями СТП, полученными методом ЯМР для $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ [1]. Значения сверхтонких полей H , соответствующие максимуму в распределении $P(H)$ при 87К, равно $H = 543.6 \pm 0.2$ кЭ, а при комнатной температуре $H = 497.5 \pm 0.2$ кЭ. Для уточнения значения параметров сверхтонких взаимодействий была проведена модельная обработка, при которой мёссбауэровские спектры описываются одним секстетом, соответствующим одному состоянию ионов железа. Значение сдвига мёссбауэровской линии при комнатной температуре соответствует трехвалентному состоянию ионов железа в октаэдрическом кислородном окружении.

Из температурных зависимостей ширины мёссбауэровского спектра, измеренной на полувысоте от максимума поглощения, и параметров сверхтонких взаимодействий (квадрупольных смещений и сверхтонких магнитных полей) определены температуры магнитного перехода ($T_N = 677 \pm 3$ К) и сегнетоэлектрического перехода ($T_C = 773 \pm 3$ К), для перовскита $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$. Обнаружено, что температура Нееля T_N значительно увеличилась, в то время как температура Кюри T_C уменьшилась по сравнению с BiFeO_3 .

Были проведены мёссбауэровские исследования образца $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ при температурах 680 К (выше температуры Нееля) и 825 К (выше температуры Кюри) и восстановлены распределения сдвигов мёссбауэровской линии $P(\delta)$, квадрупольных смещений $P(\epsilon)$, а также распределение $P(\nu)$ положения одиночной резонансной линии. Анализ восстановленных распределений показал, что мёссбауэровские спектры при 680К и 825К состоят из квадрупольного дублета с различным расщеплением. Из распределения квадрупольных смещений $P(\epsilon)$ наглядно видно резкое уменьшение ϵ (почти в два раза) при переходе через T_C . Появление малого квадрупольного расщепления $Q_S = 2\epsilon = 0.2$ мм/с при 825К в параэлектрической фазе обусловлено локальными искажениями в кубической решетке за счет отличия в ионных радиусах лантана $R(\text{La}^{3+}) = 1.36$ Å висмута $R(\text{Bi}^{3+}) = 1.45$ Å при кислородном окружении $N = 12$ [2].

[1] А.В. Залесский, А.А. Фролов, Т.А. Химич, А.А. Буш. ФТТ45, 134 (2003).

[2] R.D. Shannon. Acta Cryst. A32, 751 (1976)

ВАЛЕНТНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ПЕРОВСКИТЕ $\text{Bi}_{0.815}\text{Tb}_{0.085}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$

Покатилов В.С., Коновалова А.О., Сигов А.С.

*Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и
автоматики, Москва, Россия*

a_konovalova@mirea.ru

VALENCE AND MAGNETIC STATE OF IRON IONS IN $\text{Bi}_{0.815}\text{Tb}_{0.085}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ PEROVSKITE

Pokatilov V.S., Konovalova A.O., Sigov A.S.

$\text{Bi}_{0.815}\text{Tb}_{0.085}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ perovskite was studied by Mossbauer spectroscopy in the temperature range 87-925 K. Substitution of Tb^{3+} for Bi^{3+} in $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ compound leads to the destruction of spatial spin-modulated structure. The magnetic ($T_N = 628 \pm 2$ K) and ferroelectric ($T_C = 790 \pm 5$ K) phase transition temperatures were measured.

Методом твердотельного синтеза были приготовлены однофазные образцы $\text{Bi}_{0.815}\text{Tb}_{0.085}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$. Кристаллическая структура образцов исследовалась методом рентгенографии. Структура образцов исследуемых перовскитов была ромбоэдрическая с параметрами решетки $a = 0.5549$ нм и $c = 1.379$ нм. Измерены температура магнитного перехода (температура Нееля) $T_N = 628 \pm 2$ К и температура фазового перехода (температура Кюри) $T_C = 790 \pm 5$ К. Обнаружены два неэквивалентных кристаллографических состояния выше температуры Нееля и три неэквивалентных магнитных состояния ионов железа при комнатной температуре.

Ионы железа для состояний с большим сверхтонким полем находятся в трехвалентном состоянии в октаэдрическом кислородном окружении. Однако незначительная часть ионов железа, со сверхтонким магнитным полем, равным 407 кЭ, имеют сдвиг мессбауэровской линии δ почти в два раза меньше. Эти значения δ указывают, на что, часть ионов железа находится также в трехвалентных состояниях, но в 5-ти кислородном окружении [1]. Два состояния ионов железа с большими сверхтонкими полями относятся к одному кристаллографическому состоянию, общая доля которых составляет примерно 92 %. Относительная доля состояний ионов железа в пятикислородном окружении составляет примерно 8 %.

В перовските $\text{Bi}_{0.815}\text{Tb}_{0.085}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ форма распределений сверхтонких полей $P(H)$ и значения сверхтонких полей отличаются по сравнению с соответствующими параметрами, которые наблюдались в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ для $x=0, 0.1$ при наличии пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС) [2]. Эти различия состоят в форме и ширине распределения $P(H)$. Отношение квадрупольных смещений (ϵ) для ионов железа в $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0$ и 0.1 , магнитные моменты которых перпендикулярны Fe(1) и параллельны Fe(2) оси распространения ПСМС равно приблизительно -2 [2]. В перовските $\text{Bi}_{0.815}\text{Tb}_{0.085}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ это соотношение для квадрупольных сдвигов не соблюдается. Таким образом, форма и ширина распределения сверхтонких полей, а также значения сверхтонких полей и отношение квадрупольных смещений ϵ в $\text{Bi}_{0.815}\text{Tb}_{0.085}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ не соответствуют сверхтонким параметрам ионов железа Fe(1) и Fe(2) при наличии ПСМС, наблюдаемым в образцах системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0$ и 0.1 . Это означает, что замещение ионов висмута на ионы тербия в количестве 0.085 ат.% в соединении $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ разрушает ПСМС. Стоит отметить, что кристаллическая структура $\text{Bi}_{0.815}\text{Tb}_{0.085}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ остается ромбоэдрической, как и у BiFeO_3 .

[1] Menil F. Isomer shift evolution in Mossbauer Spectra // J. Phys. Chem. Solids. – 1985. – V. 46. – P. 763–789.

[2] В.С. Покатилов, В.В. Покатилов, А.С. Сигов // ФТТ. – 2009. – т. 51, №3. – с. 518-524.

ЛОКАЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ПЕРОВСКИТЕ



Покатилов В.С., Коновалова А.О., Сигов А.С.

Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, Москва, Россия

a konovalova@mirea.ru

LOCAL STATES OF IRON IONS IN $\text{Bi}_{0.815}\text{Y}_{0.085}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ PEROVSKITE

Pokatilov V.S., Konovalova A.O., Sigov A.S.

$\text{Bi}_{0.815}\text{Y}_{0.085}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ perovskite was studied by Mossbauer spectroscopy. Substitution of Y^{3+} for Bi^{3+} in $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ compound leads to the destruction of spatial spin-modulated structure. The magnetic ($T_N = 666 \pm 2$ K) phase transition temperatures were measured.

Перовскит $\text{Bi}_{0.815}\text{Y}_{0.085}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ был синтезирован методом твердотельной керамической технологии. Рентгенографический анализ показал, что образец является однофазным и имеет ромбоэдрическую структуру, подобную кристаллической структуре BiFeO_3 , с параметрами решетки $a = 0.5564$ и $c = 1.379 (\pm 0.0005)$ нм.

Температура магнитного фазового перехода (температура Нееля T_N) для образца $\text{Bi}_{0.815}\text{Y}_{0.085}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ была измерена с помощью температурного сканирования интенсивности спектра Мёссбауэра в области нулевого канала и она равна $T_N = 666 \pm 2$ К. Таким образом, замещение части ионов Bi^{3+} на ионы Y^{3+} и La^{3+} приводит к небольшому увеличению T_N по сравнению с BiFeO_3 .

Перовскит $\text{Bi}_{0.815}\text{Y}_{0.085}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ исследовался методом эффекта Мёссбауэра при температурах 87, 295 и 670 К. Из мёссбауэровских спектров, измеренных выше температуры Нееля, были восстановлены распределения сдвигов мёссбауэровской линии $P(\delta)$, квадрупольных смещений $P(\epsilon)$, а также распределение $P(v)$ положения одиночной резонансной линии. Анализ восстановленных распределений показал, что мёссбауэровские спектры при 670 К состоят из двух квадрупольных дублетов с различным расщеплением. На основе полученных из восстановленных распределений данных была выполнена модельная обработка мёссбауэровского спектра. Было установлено, выше температуры Нееля существуют два неэквивалентных состояния ионов железа, относительные доли которых составляют 9 ± 2 и 91 ± 2 %.

Анализ восстановленных распределений сверхтонких магнитных полей $P(H)$ показал, что при 87 и 295 К существуют четыре наиболее вероятных состояния ионов железа. Форма и ширина распределения сверхтонких магнитных полей H , а также значения H и отношение квадрупольных смещений ϵ в $\text{Bi}_{0.815}\text{Y}_{0.085}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ не соответствуют сверхтонким параметрам для состояний ионов железа при наличии ПСМС, наблюдаемым в образцах системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0$ и 0.1 [1]. Это означает, что замещение ионов висмута на ионы иттрия в количестве 0.085 ат.% в соединении $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ разрушает ПСМС.

На основе данных, полученных из $P(H)$, была проведена модельная обработка, при которой мёссбауэровские спектры описывались четырьмя секстетами, соответствующими четырем магнитно неэквивалентным состояниям ионов железа в исследуемом образце. Значения сдвигов мёссбауэровской линии указывает на то, что все ионы железа находятся в трехвалентном состоянии. Ионы железа для трех состояний с примерно равным значением δ находятся в трехвалентном состоянии в октаэдрическом 6-ти кислородном окружении. Однако незначительная часть ионов железа, со сверхтонким магнитным полем, равным 407 кЭ, имеют сдвиг мёссбауэровской линии $\delta \approx 0,18$ мм/с. Эти значения δ указывают на то, что часть ионов железа находится также в трехвалентных состояниях, но в тетраэдрическом кислородном окружении [2]. Три состояния ионов железа с большими сверхтонкими полями относятся к одному кристаллографическому состоянию, общая доля которых составляет примерно 90 %. Относительная доля состояний ионов железа в тетраэдрическом окружении составляет примерно 10 %.

[1] В.С. Покатилов, В.В. Покатилов, А.С. Сигов // ФТТ. – 2009. – т. 51, №3. – с. 518-524.

[2] Menil F. Isomer shift evolution in Mossbauer Spectra // J. Phys. Chem. Solids. – 1985. – V. 46. – P. 763–789.

МАГНИТНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НАНОРАЗМЕРНЫХ МАГНИЙ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Прикарпатский университет, Ивано-Франковск, Украина

Кобаев А.В., Остафийчук Б. К., Мокляк В. В., Бушкова В. С.

iskander.vened@rambler.ru

MAGNETIC and CRYSTALLINE STRUCTURE of NANOSIZE MgZn FERRITS, GOT by SOL-GEL METHOD

Кобаев А.В., Ostafiychuk В.К., Mokljak V.V., Bushkova V.S.

Ferrite nanopowders of compositions of $Zn_x Mg_{1-x}Fe_2O_4$, $x = 0, 0.2, 0.44, 0.5, 0.6$. They are investigated by means of diffraction of x-rays and effect of Mossbauer. Powders are got sol-gel by a method with auto combustion. It is shown that their structure and properties differ from ceramic powders.

MgZn-ферриты в последнее время признаны как эффективные материалы с широким спектром магнитных свойств на высоких частотах. В настоящей работе исследованы ферритовые материалы, полученные пока еще мало изученным методом по золь-гель технологии с участием автогорения (ЗГА). Синтезированы порошки составов $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, $x = 0, 0.2, 0.44, 0.5, 0.6$. Размеры частиц порошка для разных составов находятся в пределах 20..50 нм.

Согласно данным рентгеноструктурных исследований в результате низкотемпературного синтеза образовалось 95 – 100% фазы шпинели (в отдельных случаях присутствует до 5% фазы на основе ZnO). Параметр решетки шпинели соответствует литературным данным с учетом химического состава и перераспределения катионов магния и железа по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям. Катионное распределение исследовано рентгеноструктурным и мессбауэровским методами. Выяснилось, что использование динамического автогорения приводит структуру в состояние закалки после высокой температуры.

Мессбауэровские спектры ЗГА-ферритов отличаются от таковых, но полученных по традиционной керамической технологии. У ЗГА-ферритов сильно ослаблен эффект релаксации магнитной сверхтонкой структуры (рис., внизу). В спектрах ферритов того же химического состава, но полученных по керамической технологии [1] при увеличении содержания цинка в составе явно отображаются релаксационные явления (рис.,верху).

Значительны расхождения в параметрах мессбауэровских спектров и в степени упорядоченности магнитной структуры образцов, полученных по различным технологиям. В настоящей работе приводятся объяснения указанным эффектам.

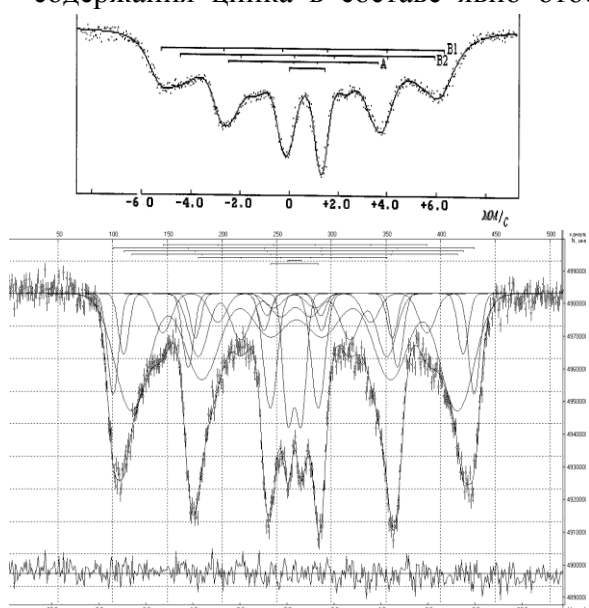


Рис. Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe ферритов состава $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$.

Вверху керамическая технология, внизу – ЗГА.

[1] В.К.Остафийчук, I.M.Gasyuk, O.V.Кобаев, V.M.Nadutov, L.S.Yablon. Physics and Chemistry of Solid State (2001)2, N.3, p.387

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЙ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В НОВЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ СЕМЕЙСТВА GdOFeAs МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Коротков Н.Ю.¹, Фролов К.В.¹, Любутин И.С.¹, Хлыбов Е.П.², Пудалов В.М.³, Садаков А.В.³, Перваков К.В.³

¹*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва*

²*Институт физики высоких давлений РАН, Троицк*

³*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва*

korotkov.nk@gmail.com

MOSSBAUER SPECTROSCOPY STUDIES OF THE NEW HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTING MATERIALS BASED ON GdOFeAs

Korotkov. N. Yu.¹, Frolov K.V.¹, Lyubutin I.S.¹, Khlybov E.P.², Pudalov V.M.³, Sadakov A.V.³, Pervakov K.V.³

¹*Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Science, 119333 Moscow, Russia*

²*Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences, 142190 Troitsk, Moscow Region, Russia*

³*Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 119333 Moscow, Russia*

The recent discovery of a new class of layered high temperature superconductors based on iron with T_C up to 56 K is currently in the focus of research interest. The theoretical suggestion that the superconductivity is unconventional and induced by spin fluctuations and the fact that there is an unusual combination of magnetic ordering and superconductivity in the same material stimulate high interest and intensive research of these materials. One of the key issues under investigation is magnetic state of Fe ions in the superconducting state.

The ^{57}Fe -Mossbauer spectroscopy measurements on the polycrystalline superconducting materials based on parent compound GdOFeAs with the bulk critical temperature up to $T_C = 53$ K were carried out at temperatures between 5 and 300 K. Two nonequivalent Fe^{2+} sites were revealed in the Fe-As superconducting planes. Iron ions show clear nonmagnetic behavior in all temperature range. There were no observed significant changes in the hyperfine Mossbauer parameters below and above T_C . Magnetic component appearing below 75 K indicates the presence of small fraction of impurity phase FeAs.

Открытые в начале 2008 г. новые слоистые сверхпроводящие соединения оксипниктиды на основе FeAs с максимальной критической температурой $T_C \approx 56$ К представляют значительный интерес как для более глубокого теоретического понимания механизмов ВТСП, так и в связи с надеждой на дальнейший прогресс в синтезе перспективных высокотемпературных сверхпроводников.

В данной работе представлены результаты исследования новых сверхпроводящих соединений на основе GdOFeAs с T_C вплоть до 53 К. Измерения выполнены методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe в интервале температур 5 – 300 К с использованием источника излучения ^{57}Co в стандартной схеме поглощения в режиме постоянных ускорений.

Результаты экспериментов указывают на существование магнитно-упорядоченной примесной несверхпроводящей фазы FeAs с температурой магнитного фазового перехода 77 К. Обнаружено наличие двух неэквивалентных позиций ионов железа, принадлежащих сверхпроводящей фазе соединения GdOFeAs. Установлено, что ионы железа в сверхпроводнике остаются немагнитными во всем интервале температур 5 – 300 К.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 11-02-00636, и Программы ОФН РАН «Сильно коррелированные электронные системы».

ELECTRIC AND MAGNETIC PHASE TRANSITIONS IN STRONTIUM-DOPED LANTHANUM COBALTATE PEROVSKITES

Z. Németh, D.L. Nagy, G. Vankó

*Wigner Research Centre for Physics, Hungarian Academy of Sciences, P.O.B. 49, H-1525
Budapest, Hungary*

nagy.denes@wigner.mta.hu

Since more than five decades, extensive research has been conducted to understand the electronic and spin state of cobalt ions in cobaltate perovskites, however, numerous unresolved questions are still pending. One of the most frequently investigated basic oxides, LaCoO_3 , still raises many questions [1]. Moreover, besides the external parameters such as temperature and pressure, intrinsic doping on the rare earth site can drive the cobalt ions to change their spin and valence states, resulting in many interesting physical features. Replacing less than the half of the trivalent lanthanum ions with divalent strontium oxidizes the CoO_3 sublattice, and, due to the different size of the La^{3+} and Sr^{2+} ions, favours the higher spin state of cobalt [2]. Consequently, bulk properties of these $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskites change drastically. Above a percolation threshold of about $x \approx 0.18$ these oxides show bulk ferromagnetism and metallic conductivity while below this limit of Sr doping they show spin-glass-like behaviour and higher electric resistivity. However, all compositions exhibit complex magnetic structure *i.e.* a mixture of both paramagnetic and ferromagnetic regions [3].

^{57}Co emission Mössbauer spectroscopy proved to be a useful tool to investigate the local state of cobalt ions in doped lanthanum cobaltates [4] but a throughout study of the doping as well as temperature-driven bulk electric and magnetic phase transitions via the ^{57}Co ions may give a novel view into the complex interactions and nanometer scale cluster formation processes in the cobaltate perovskites. In the present work we demonstrate the detailed description of the intriguing bulk simultaneous phase transitions with the help of emission Mössbauer spectroscopy on strontium doped lanthanum cobaltate samples with doping rates below and above the percolation threshold.

[1] G. Vankó, J.P. Rueff, A. Mattila, Z. Németh, A. Shukla, *Phys. Rev. B* 73, 024424 (2006).

[2] J. Wu, C. Leighton *Phys. Rev. B* 67, 174408 (2003).

[3] Z. Németh, Z. Homonnay, F. Árva, Z. Klencsár, E. Kuzmann, A. Vértes, J. Hakl, S. Mészáros, K. Vad, P.F. de Châtel, G. Gritzner, Y. Aoki, H. Konno, J.M. Greneche, *Eur. Phys. J. B* 57, 257 (2007).

[4] V.G. Bhide, D.S. Rajoria, C.N.R. Rao, G. Rama Rao, V.G. Jadhao, *Phys. Rev. B* 12, 2832 (1975).

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО СЕМЕЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛА ЛАНГАСИТА

Наумов П.Г.¹, Любутин И.С.¹, Фролов К.В.¹, Милль Б.В.²

¹Институт кристаллографии Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

pgnaumov@gmail.com

LOW-TEMPERATURE MAGNETIC PROPERTIES OF THE NEW MULTIFERROICS BASED ON LANGASITE FAMILY CRYSTALS

Naumov P.G., Lyubutin I.S., Frolov K.V., Mill' B.V.

The langasite family materials attracted a great interest due to their piezoelectric properties with better electromechanical coupling and weaker impedance than quartz [1]. A strong interest is attracted to the langasite-type compounds containing magnetic ions. With the help of Mössbauer spectroscopy, the occurrence of the long-range magnetic order of high-spin Fe^{3+} ions is found in iron-containing langasite family crystals $\text{A}_3\text{Mfe}_3\text{X}_2\text{O}_{14}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{M} = \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$) at $T < 40 \text{ K}$ [2]. Splitting of iron positions into two magnetic sublattices is established in $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ and $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ crystals at $T < T_N$. Iron magnetic moments in two sublattices are directed at different angles to the local crystal axes with a mean value $\approx 45^\circ$. At the temperatures between 4.2 and 20 K, the iron spins in two sublattices rotate in opposite directions [3]. The presence of the polar threefold axis at this transition provides the conditions for the occurrence of the ferroelectric state. Such crystals can be considered as magnetically induced multiferroics.

Кристаллы семейства лангасита ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) вызывают большой научный и практический интерес из-за высоких параметров пьезоэлектрических, акустооптических и лазерных свойств [1]. В последнее время привлекают внимание соединения этого типа, содержащие магнитные катионы. Сосуществование электрического и магнитного параметров порядка в таких системах может привести к созданию новых мультиферроиков.

В данной работе методом мессбауэровской спектроскопии в температурном диапазоне 4.2 – 300 K исследованы структурные и магнитные свойства железосодержащих лангаситов $\text{A}_3\text{Mfe}_3\text{X}_2\text{O}_{14}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{M} = \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$). В области низких температур обнаружен дальний магнитный порядок во всех соединениях с точкой Нееля T_N в области 27–37 K [2]. В некоторых соединениях при магнитном переходе обнаружено расщепление позиций железа на две магнитные подрешетки. Проявление неэквивалентных позиций ионов Fe^{3+} связывается со структурным $P321 \rightarrow P3$ переходом, который индуцирован магнитным упорядочением. При таком переходе создаются условия для сегнетоэлектрического состояния, и такие соединения могут рассматриваться как магнитно-индуцированные мультиферроики. Установлено, что магнитные моменты двух подрешеток железа в таких кристаллах ориентированы под разными углами к локальной оси кристалла со средним значением $\sim 45^\circ$. При температурах между 4.2 и 25 K спины железа в двух подрешетках вращаются в разных направлениях, что связано с особенностями геликоидальной магнитной структуры [3].

Работа выполнена при поддержке Программы ОФН РАН «Сильно коррелированные электронные системы», РФФИ гранты № 11-02-00636, № 09-02-00444а и 11-02-12089-офи-м.

1. B. V. Mill, E. L. Belokoneva, and T. Fukuda, *Russian J. Inorg. Chem.*, 1998, 43, 1168.
2. I. S. Lyubutin, P. G. Naumov, and B. V. Mill', *Euro Phys. Lett.*, 2010, 90, 67005(1-6).
3. I. S. Lyubutin, P. G. Naumov, B. V. Mill', K. V. Frolov and E. I. Demikhov *Phys. Rev. B*, 2011, 84, 214425.

ЯГР и ЭПР СПЕКТРЫ ФЕРРОМАНГАНИТОВ ТУЛИЯ

Парфенов В.В.¹, Еремина Р.М.², Нигьматуллина И.И.¹, Пятаев А.В.¹

¹Казанский федеральный университет, Казань, Россия

²Казанский физико-технический институт КНЦ РАН, Казань, Россия

Viktor.Parfenov@ksu.ru

MÖSSBAUER and ESR SPECTRA of THULLIUM FERROMANGANITES

Parfenov V.V., Eremina R.M., Nigmatullina I.I., Pyataev A.V.

Strontium substituted ferromanganites of thulium $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ were investigated. Stratification of the magnetic subsystem was observed from Mössbauer and ESR spectroscopy.

Мессбауэровские измерения стронций-замещенных ферроманганитов тулия $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Fe_xMn_{1-x}O_3$ ($x=0.3-0.4$), имеющих кристаллическую структуру ильменита, выполнены при температурах 300К и 80К. Измерения спектров ЭПР выполнены в температурном диапазоне 100-450К на частоте 9.4 ГГц. В мессбауэровских спектрах ферроманганитов тулия при комнатной температуре наблюдаются два «парамагнитных» дублета (рис.1а). Величина квадрупольного расщепления для одного из дублетов близка к таковому для перовскитоподобных ферроманганитов, для второго она больше примерно в два раза. Так же, как и в ферроманганитах более легких лантаноидов, наблюдается расслоение магнитной подсистемы – в спектрах проявляется магнитная фаза в виде зеемановского секстета.

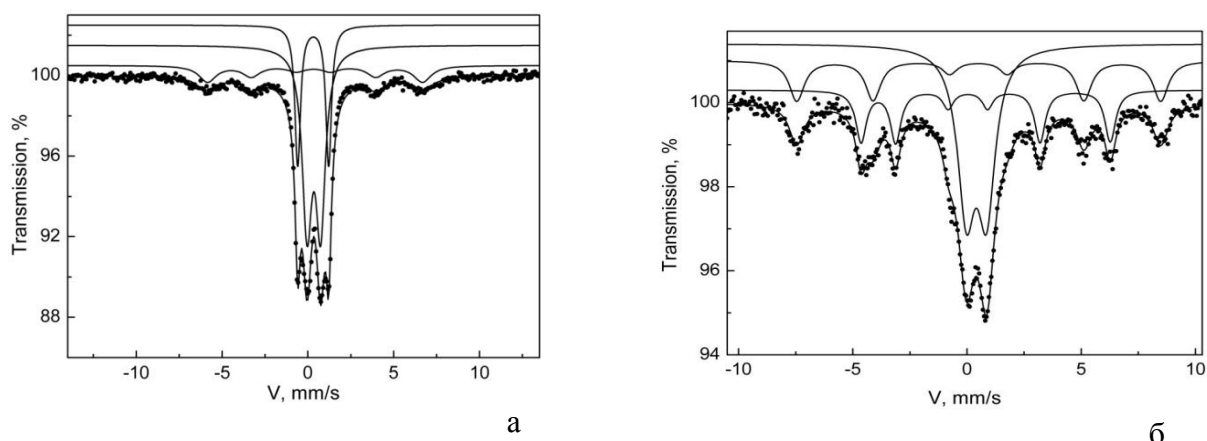


Рис.1. Мессбауэровские спектры $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Fe_{0.3}Mn_{0.7}O_3$ при $T = 300$ К(а) и 80К(б)

Мессбауэровский спектр ферроманганитов $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Fe_{0.3}Mn_{0.7}O_3$ при $T=80$ К представлен на рис.1б. Низкотемпературные спектры (НТС) хорошо описываются теперь суперпозицией двух зеемановских секстетов и одного квадрупольного дублета. Величины изомерных сдвигов соответствуют трехвалентному состоянию катиона железа. Из величин относительных интенсивностей компонент сделан вывод, что секстет в ВТС соответствует секстету1 в НТС. Мы полагаем, что данная компонента спектра отвечает антиферромагнитно упорядоченной матрице ферроманганитов. Сравнивая относительную интенсивность дублетов ВТС с интенсивностью секстета2 НТС с малым эффективным полем и большим квадрупольным расщеплением, можно сделать вывод, что в секстет расщепляется первый из парамагнитных дублетов, имевший при комнатной температуре наибольшую величину квадрупольного расщепления $QS \approx 1,8$ мм/с. Мы считаем, что дублетные структуры в мессбауэровских спектрах, соответствуют суперпарамагнитному состоянию кластеров малого размера с ферромагнитным упорядочением, причем кластеры с ионами Fe^{3+} в гексаэдрической и октаэдрической координацией имеют разные размеры. Средний объем кластеров определен из температурных зависимостей положения и ширины линий ЭПР. По нашим оценкам он составляет ~ 400 нм³.

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$

Перунов И.В.¹, Фролов К.В.¹, Любутин И.С.¹, Коротков Н.Ю.¹, Беликов В.В.², Казаков С.М.², Антипов Е.В.²

¹*Институт Кристаллографии Российской академии наук, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

qazqwer1@mail.ru

MOSSBAUER STUDY OF THE $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ SUPERCONDUCTING COMPOUND

Perunov I.V., Frolov K.V., Lyubutin I.S., Korotkov N.Yu., Belikov V.V., Kazakov S.M., Antipov E.E.

The recent discovery of superconductivity in the iron-based pnictides and chalcogenides has generated considerable research interest and initiated a new discussion about possible magnetic mechanisms of the high temperature superconductivity. The FeSeTe compounds are considered as a structural simplest superconducting system. The investigations of structural, electron and spin states of Fe ions allow getting new important information about possible mechanisms of formation of the superconducting state.

In this work we present the results of studies of the powder samples of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ compounds by the absorption ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy at the 5 – 295 K temperature range. The data on structural, electronic and spin states of iron ions for the different structural phases were obtained. Two non-equivalent states of Fe^{2+} ions in the Fe-planes were found. It is shown that the hexagonal FeSe -phases are magnetically ordered at room temperature in the selenium-containing samples.

Недавнее открытие сверхпроводимости в пниктидах и халькогенидах железа вызвало значительный интерес исследователей и оживило дискуссию о возможных магнитных механизмах высокотемпературной сверхпроводимости. Соединения, принадлежащие семейству FeSeTe , в этой связи рассматриваются в качестве удобных экспериментальных объектов в первую очередь из-за простоты их кристаллической структуры. В тоже время система FeSeTe демонстрирует большое фазовое разнообразие, сильно зависящее от условий синтеза. Известно, что сверхпроводящий переход в соединениях FeSe наблюдается при температуре около 8 К, а одновременное присутствие ионов селена и теллура может увеличивать критическую температуру сверхпроводящего перехода до 14 К. Точное определение структурных, электронных и спиновых состояний ионов железа позволит получить дополнительную информацию о возможных механизмах формирования сверхпроводящего состояния.

В данной работе представлены результаты исследований порошковых образцов соединений $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe в интервале температур от 5 К до 295 К. Получены данные о структурных, электронных и спиновых состояниях ионов железа для различных структурных фаз. Обнаружены два неэквивалентных состояния ионов Fe^{2+} в Fe-плоскостях. Исследованы особенности сверхпроводящих, магнитных и структурных фазовых переходов. Показано, что в образцах, содержащих селен, при комнатной температуре гексагональные фазы FeSe являются магнитоупорядоченными.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-03-00681 и № 11-02-00636) и Программы ОФН РАН «Сильно коррелированные электронные системы».

**СВЕРХТОНКИЕ ПОЛЯ И МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ В
ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ScFe_2 С КУБИЧЕСКОЙ И
ГЕКСАГОНАЛЬНЫМИ СТРУКТУРАМИ**

Покатилов В.С.

*Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и
автоматики, г. Москва, Россия*

pokatilov@mirea.ru

HYPERFINE FIELDS AND MAGNETIC MOMENTS IN INTERMETALLIC
COMPOUNDS ScFe_2 WITH CUBIC AND HEXAGONAL STRUCTURES

Pokatilov V.S.

Laves ScFe_2 phases with different crystalline phases were studied by ^{45}Sc , ^{57}Fe and ^{27}Al NMR.

В литературе имеются противоречивые данные о магнитных свойствах и СТП в сплавах ScFe_2 с различными кристаллическими структурами. Цель исследований в этой работе – получение однофазных образцов ScFe_2 с разными кристаллическими структурами, измерение средних магнитных моментов на формулу соединения и СТП на ядрах ^{45}Sc и ^{57}Fe , оценка различных вкладов в СТП ^{57}Fe и магнитных моментов атомов железа и скандия в этих соединениях.

Сплавы ScFe_2 вблизи стехиометрического состава выплавлялись в дуговой печи в атмосфере аргона. Были получены образцы соединений ScFe_2 : со следующими кристаллическими структурами: 1) MgCu_2 (C15); 2) MgNi_2 ; 3) MgZn_2 (C14).

В спектре ЯМР ^{45}Sc соединения MgCu_2 наблюдается одна интенсивная линия (в соответствии с одним кристаллографическим состоянием атомов Sc в решетке MgCu_2) при частоте 104,5 МГц (СТП ^{45}Sc равно $H(\text{Sc}) = -101,1\text{кЭ}$). Для ScFe_2 со структурой MgNi_2 существуют два кристаллографических неэквивалентных состояния атомов скандия с отношением чисел заполнения этих состояний 1:1. ЯМР спектр содержит две разрешенные линии с интенсивностями, близкими к 1:1. СТП равны $H(\text{Sc}_1) = -95,0\text{кЭ}$ (98,2 МГц) и $H(\text{Sc}_2) = -98,1\text{кЭ}$ (101,4 МГц). В соединении ScFe_2 со структурой MgZn_2 существует одно кристаллографическое состояние скандия и $H(\text{Sc}) = -71,6\text{кЭ}$ (74,7 МГц)/

В структуре MgCu_2 имеется одно кристаллографическое состояние атомов железа, однако из-за магнитной неэквивалентности атомов железа по отношению к кристаллографической оси 111 (ось легкого намагничивания) ЯМР спектр содержит два пика с отношением интенсивностей 1:3 со СТП ^{57}Fe для двух пиков: $H(\text{Fe}) = -189,7\text{кЭ}$ (26,1 МГц) и $H(\text{Fe}) = -200,3\text{кЭ}$ (27,6 МГц). В решетке MgNi_2 содержатся три кристаллографически неэквивалентных равновероятных состояния атомов железа. ЯМР спектр ^{57}Fe в этом соединении состоит из трех разрешенных пиков: СТП $H(\text{Fe}_1) = -175,2\text{кЭ}$ (24,1 МГц), $H(\text{Fe}_2) = -189,0\text{кЭ}$ (26,0 МГц) и $H(\text{Fe}_3) = -197,0\text{кЭ}$ (27,1 МГц). Атомы железа в решетке MgZn_2 находятся в двух кристаллографически неэквивалентных состояниях с отношением чисел заполнения 1:3. ЯМР спектр ^{57}Fe содержит линии: СТП $H(\text{Fe}_1) = -172,6\text{кЭ}$ (23,8 МГц) и $H(\text{Fe}_2) = -175,9\text{кЭ}$ (24,2 МГц) с отношением интенсивностей 3:1. Оценены локальные магнитные моменты атомов Sc и Fe в этих фазах Лавеса.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ АТОМОВ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА В
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Ni_{1-x}Fe_x$ ($x = 0-0.1$) МЕТОДАМИ ЯМР И ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА.**

Покатилов В.С.

*Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и
автоматики, Москва, Россия*

E-mail: pokatilov@mirea.ru

NMR AND MOSSBAUER STUDY OF Ni and Fe LOCAL STATES IN SOLID SOLUTION

$Ni_{1-x}Fe_x$ ($x = 0-0.1$).

Pokatilov V.S.

Сверхтонкие поля на ядрах ^{61}Ni и ^{57}Fe были измерены методами ЯМР при 4.2 К, а также методом эффекта Мессбауэра при 87К и комнатной температуре.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию связи физических свойств с ближним атомным порядком в сплавах. Влияние ближайшего окружения на сверхтонкие поля (СТП) ^{57}Fe в Ni-Fe сплавах исследовались во многих работах. Эти результаты показали, что СТП на ядрах ^{57}Fe и локальный магнитный момент атомов железа зависят от их ближайшего окружения. СТП на ядрах ^{61}Ni в Ni-Fe сплавах исследовались мессбауэровским методом в широкой области концентраций [1]. Мессбауэровские спектры ^{61}Ni в Ni-Fe сплавах очень широки, и в работе [2] не удалось получить информацию о влиянии локального окружения на СТП ^{61}Ni . Такие данные можно получить из опытов по ЯМР, так как этот метод по сравнению с другими дает лучшее разрешение. Цель настоящей работы – исследовать влияние окружения на СТП ^{61}Ni в Ni-Fe сплавах в области составов $Ni_{1-x}Fe_x$ ($x = 0-0.1$).

Исследуемые образцы – ленточки толщиной 10-20 мкм, отожженные при 1100С несколько часов в атмосфере водорода и затем закаливались в воду. Спектры ЯМР измерялись с помощью ЯМР спектрометра для магнитоупорядоченных веществ. Мессбауэровские спектры измерялись с помощью спектрометра Ms-1104m (НИИФизики Ростов-Дон).

ЯМР спектры ^{61}Ni при 4.2К содержат ряд разрешенных пиков.. Например, ЯМР спектр ^{61}Ni в закаленном сплаве Ni+10Fe расположен в широкой области частот 25-70 МГц и содержит пять хорошо разрешенных пиков. Ширина пиков на уровне 0,5 от максимумов одинакова для всех пиков и равна $\sim 2,5$ МГц. Разрешенные пики ЯМР спектра сплава 90Ni10Fe обусловлены появлением атома железа в первой координационной сфере (КС) атома никеля. Появление атомов железа в ближайшей сфере атома никеля линейно сдвигают сверхтонкие поля ^{61}Ni на величину $\Delta H \sim 20$ кЭ/атом Fe. Сверхтонкое поле на ядрах ^{57}Fe в сплаве Ni+1 ат.%Fe равно 284 кЭ при 4.2К.

В представленной работе выделены все сдвиги СТП, обусловленные появлением атомов железа во всех ближайших четырех координационных сферах атомов железа и построена зависимость этих сдвигов от координационной сферы. Определены вклады в СТП никеля от различных вкладов в СТП и оценены локальные магнитные моменты на атомах никеля и железа в зависимости от концентрации сплавов.

[1]. Love J.C. et al. Phys. Rev. 1971, v.3B, p.2827.

INVESTIGATION OF DYNAMICAL EFFECTS ON ^{57}Fe PROBE NUCLEI IN LAYERED PEROVSKITES $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)

Presniakov I.A.¹, Rusakov V.S.¹, Moskvina A.S.², Sobolev A.V.¹, Matsnev M.E.¹,
Demazeau G.³, Volkova O.V.¹, Vasiliev A.N.¹

¹ *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

² *Ural State University, 620083, Yekaterinburg, Russia*

³ *University Bordeaux 1 "Sciences and Technologies," Centre de Ressources Hautes Pressions
ICMCB_ENCPB 33608, Pessac Cedex, France*

ipresniakov@rambler.ru

Perovskite-like oxides containing cobalt, nickel and copper atoms in unusual high formal oxidation states demonstrate the relationship between their local crystal structure, the parameters of chemical bonds and electronic state of transition metal cations. The objectives of this work are to characterize the electronic state and local surrounding of ^{57}Fe Mössbauer probe atoms within iron-doped perovskite-like $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) containing transition metal cations in unusual formal oxidation states "+3". In spite of the fact that these oxides are characterized by similar crystal structure, the behaviour of ^{57}Fe probe atoms in these lattices appears essentially different. In the case of $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$ and $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, the observed isomer shift (δ) value corresponds to Fe^{3+} ($3d^5$) cations located in an oxygen octahedral surrounding. In contrast, for the cuprate $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$, the obtained δ value is comparable to that characterizing the formally tetravalent high-spin Fe^{4+} ($3d^4$) cations in octahedral coordination. To explain such a difference, an approach based on the qualitative energy diagrams analysis and the calculations within the cluster configuration interaction method have been developed. It was shown that in the case of $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$), electronic states of cobalt and nickel are dominated by the $d^6(\text{Co})$ and $d^7(\text{Ni})$ configurations corresponding to the ionic " $\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}$ " and " $\text{Ni}^{3+}-\text{O}^{2-}$ " states. On the other hand, in the case of $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$ a large amount of charge is transferred via Cu-O bonds from the O: $2p$ bands to the Cu: $3d$ orbitals and the ground state is dominated by the $d^9\text{L}$ configuration (" $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ " state). The dominant $d^9\text{L}$ ground state for the (CuO_6) sublattice induces in the environment of the ^{57}Fe probe cations a charge transfer $\text{Fe}^{3+} + \text{O}^-(\text{L}) \rightarrow \text{Fe}^{4+} + \text{O}^{2-}$, which transforms " Fe^{3+} " into " Fe^{4+} " state.

The Mössbauer spectrum of the $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$ oxide doped with ^{57}Fe underlines at 300 K the presence of three different components: two corresponding to the substitution of ^{57}Fe probe atoms for respectively " Cu^{3+} " [Fe(1)] and Li^+ [Fe(2)] and the third attributed to ^{57}Fe associated with oxygen vacancies. Decrease of the temperature up to 77 K, does not lead to essential change of Mössbauer parameters corresponding to the Fe(1) and Fe(3) sub-spectra. On the contrary, a drastic change of Fe(2) sub-spectrum has been interpreted by the displacement of charge transfer equilibrium $\text{Fe}^{4+}(2) + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}(2) + \text{O}^-(\text{L})$ at the Li^+ sites. Decreasing temperature leads to a sharp change in the profile of the Fe(2) spectrum, indicating the occurrence of relaxation processes. The experimental spectra in the entire temperature range 77–300 K were described with the use of the stochastic two-level model based on the assumption of dynamic equilibrium between two valence states $\text{Fe}_A^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}_B^{4+}$ related to the iron atom in the $[\text{Fe}(1)\text{O}_4]^{4+}$ center. The relaxation frequencies and activation energies of the corresponding charge fluctuations were estimated on the basis of Mössbauer data. The results are discussed assuming a temperature-induced change in the electronic state of the $[\text{CuO}_4]^{5-}$ complexes in the cuprate $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$.

**ELECTRIC AND MAGNETIC HYPERFINE INTERACTIONS OF ^{57}Fe ATOMS IN
 FeVO_4 , AgFeO_2 AND $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ MULTIFERROICS**
Sobolev A.V.¹, Rusakov V.S.¹, Gapochka A.M.¹, Presniakov I.A.¹, Demazeau G.², Glazkova
Ya.S.¹, Usvaliev A.G.¹, Volkova O.S.¹, Vasiliev A.N.¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

²*University Bordeaux I "Sciences and Technologies", Pessac Cedex, France*

alex@radio.chem.msu.ru

Spiral magnets, noncollinear magnets, and geometrically magnetic frustration system in various oxides materials have been attracting attention because of the multiferroic properties shown in those materials. The spontaneous electric polarization induced by configuration of magnetic moment that appeared in those materials was explained by the "spin current model". Recent investigations were devoted to FeVO_4 , AgFeO_2 and $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ multiferroics.

^{57}Fe Mössbauer spectra of all multiferroics measured above the magnetic ordering temperatures for all compounds were best fitted as a single quadrupole doublet for both AgFeO_2 and $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ and as three quadrupole doublets in the case of FeVO_4 , according to structural positions occupied by Fe^{3+} cations in these three systems.

Moreover, the calculations of the EFG of iron cations were carried out for all compounds. Calculations of EFG tensor have been realized within ionic model in view of monopole contributions from each t -ion, occupied crystallographically non-equivalent positions. Components (V_{ij}) of a tensor were calculated as follows:

$$V_{ij} = (1 - \gamma_\infty) \sum_t Z^t \left(\sum_{k(t)} \frac{3x_i^k x_j^k - \delta_{ij} (r^k)^2}{(r^k)^5} \right), \quad (1)$$

where Z^t is the charge of t -ion, $k(t)$ is the summarized index on all positions of t -ion, x_i^k and r^k are the Decquarte's coordinates and radius-vector of t -ion in position $k(t)$, δ_{ij} – Kroneker's symbol, γ_∞ correspond to the Schterheimer's antishielding factor. The EFG tensors, calculated for each ^{57}Fe nuclei localized in the corresponding crystallographic positions of Fe^{3+} ions of the FeVO_4 , AgFeO_2 and $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ structures, have been used to estimate the quadrupole splitting values Δ for the partial spectra of iron cations.

Morover, for all the compositions ^{57}Fe Mössbauer spectra below the magnetic ordering temperature were measured. In all cases the spectra were complex superposition of several Zeeman sextets, whose appearance suggests a complex magnetic substructure in the studied multiferroics. Based on the analysis of the dependence of the mean values of hyperfine magnetic fields (\bar{H}) and the dispersion (D) of its distribution obtained by reconstructing $p(H)$ distributions. Also the magnetic ordering temperatures for all samples were evaluated and are in a good agreement with those estimated from a magnetic measurements.

The complex structure of ^{57}Fe Mössbauer spectra of all studied multiferroics, measured below the magnetic ordering temperature can be associated with the deviation from the collinear magnetic structure due to, for example, the formation of incommensurate spin density waves, the spiral magnetic structure, etc.

HYPERFINE MAGNETIC FIELD IN DILUTE LAVES PHASES Tb (Fe_{1-x}Al_x)₂.

Solodov E.V.¹, Opalenko A.A.¹, Firov A.I.¹, Ilyushin A.S.¹, and Umkhaeva Z.S.²

¹ Faculty of Physics, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

² Chechen State University, ul. Kievskaya 33, Groznyi, 364907 Russia

solodov@phys.msu.ru

In frame of this work alloys based of the intermetallic compound TbFe₂ with replacement of the iron atoms by nonmagnetic aluminum atoms: Tb (Fe_{1-x}Al_x)₂ with concentrations $x = 0.05 \div 1$ were synthesized. X-ray analysis showed the presence of a single-phase cubic C15-type structure in the concentrations $x = 0.05 \div 0.25$, then – two-phase region, for $x = 0.4 \div 0.5$ the structure is hexagonal C14 type, and for $x \geq 0.6$ cubic structure type C15 again.

Mössbauer spectra were obtained in the temperature range 90–450 K. Mathematical processing of each spectrum gives the superposition of several sextets of hyperfine magnetic field at the nucleus Fe⁵⁷. For the concentration $x = 0.05$ at $T = 300$ K there are four sextets with the values of the hyperfine field $H_1 = 214\text{ke}$, $H_2 = 200\text{ke}$, H_3 and $H_4 = 175\text{ke} = 140\text{ke}$. The first two fields with intensity ratio close to 3:1, we refer to the case when in the immediate vicinity of the iron atom there is no aluminum atoms ($m = 0$). The third field corresponds to case of one aluminum atom ($m = 1$) in the immediate vicinity of the iron atom and the fourth field corresponds to case of two aluminum atoms ($m = 2$). The total intensity of the H_1 and H_2 is 73%, the intensity of the H_3 is 20% and H_4 – 3%. These values are fully consistent with a uniform distribution of impurity atoms in the immediate vicinity of the iron atom, determined by the binomial distribution $P_6^m(x)$ for the probability of finding $m(\text{Al})$ in the first coordination sphere, consisting of six atoms in the cubic C15 structure, and concentration $x = 0.05$. Finally, the intensity ratio of first two sextets 3-1 shows the direction of the easy axis of the crystal axis [111]. We obtained the dependence of H (T) for the concentrations $x = 0.2$ and $x = 0.4$. These curves are similar to the Néel curves for the saturation magnetization of antiferromagnets. However, our curves were found in local regions of the alloy and allow us to judge the Curie temperature for each configuration environment (450K and 250K).

As a result of the experiment the contribution to the magnetic field of different configurations surrounding the iron atom was determined. It turned out that the field decreases linearly with increasing m by a factor of $\Delta H/\Delta m = (35 \pm 2)$ kOe/atom.

HYPERFINE MAGNETIC FIELD IN DILUTE LAVES PHASES $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

Solodov E.V.¹, Opalenko A.A.¹, Firov A.I.¹, Ilyushin A.S.¹, and Umkhaeva Z.S.²

¹ *Faculty of Physics, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

² *Chechen State University, ul. Kievskaya 33, Grozny, 364907 Russia*

solodov@phys.msu.ru

In frame of this work the system of alloys $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ was synthesized under pressure 8Gpa. Alloys were studied by the X-ray measurements and by low temperature Mössbauer spectroscopy.

X-ray analysis showed that at concentrations $0 \leq x < 0.1$ alloys are isostructural to the cubic Laves phase C15. At concentrations $0.2 < x < 0.5$ the structure is hexagonal C14 type. There is two-phase region at concentrations $0.5 < x < 0.7$. And finally at concentration $0.8 < x \leq 1$ alloys are isostructural to the cubic Laves phase C15 again.

Mössbauer spectra were obtained in the temperature range 100÷450 K. Mathematical processing of each spectrum gives the superposition of several sextets of hyperfine magnetic field at the nucleus Fe^{57} . It is well known that in the cubic lattice isostructural to the cubic Laves phase C15 each iron atom has six iron atoms in the immediate vicinity. In case of uniform distribution of the impurity atoms in the cubic C15-type lattice the probability of finding m aluminum atoms in the immediate vicinity can be obtain using the binomial distribution $P_6^m(x)$. And for concentration $x = 0.1$ these probabilities are: 53% for $m = 0$, 35% for $m = 1$ and 9.8% for $m = 2$. In this case the area ratio of sextets in the spectrum should be the same. But due to the magnetic nonequivalence of four iron atoms in tetrahedron of C15 structure spectrum of alloy is equal to spectrum of pure NdFe_2 and the area ratio of two sextets is 3:1. That why magnetically ordered state of this alloy should contain four sextets in the Mössbauer spectrum.

At temperature $T = 100\text{K}$ expected area ratio of sextets in the spectrum was found within the accuracy of experiment. But on further heating resolution of spectrum worsens and the contribution of paramagnetic doublet increases. Finally at temperature $T = 450\text{K}$ alloy becomes fully paramagnetic.

Processing of spectra $x = 0.1$ showed that for $m = 0$ (1 iron atom in the immediate vicinity) the hyperfine field $H = 200\text{ke}$, at temperature $T=100\text{K}$, when $m = 1$ $H = 200\text{ke}$ and when $m = 2$ $H = 110\text{ke}$. We obtained the dependences of H (T) for $m = 0, 1, 2$. These curves are similar to the Néel curves for the saturation magnetization of antiferromagnets. However, our curves allow us to judge the Curie temperature for each configuration environment.

For alloys with concentrations $x = 0.2$ and 0.3 transformation of spectra is similar and at $T = 270\text{K}$ for $x = 0.2$ and $T = 150\text{K}$ for $x = 0.3$ alloys become paramagnetic. If we take the total area of all sextets as characterization of magnetic ordering we can obtain the dependence of the relative area of sextets on the temperature. This curve is similar to the Néel curve and the Curie temperature can be found. On the basis of these data the dependence of Curie temperatures on the concentration of aluminum was obtained.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Еремкин В.В.¹, Сарычев Д.А.¹, Смотраков В.Г.¹, Сташенко В.В.¹

¹*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия*

z.machine@mail.ru

BISMUTH FERRITE MOSSBAUER STUDY IN WIDE LOW TEMPERATURE RANGE

Eremkin V.V., Sarychev D.A., Smotrakov V.G., Stashenko V.V.

There are some anomalies in bismuth ferrite observed by dielectric, elastic method and Raman spectroscopy and regarded as phase transitions [1,2]. However the it's nature and characteristics of originating phases are not totally clear up to now. Obtained Mossbauer data together with existing data allow one to expand our understanding of the phases inherent to bismuth ferrite at low temperatures.

В феррите висмута диэлектрическими, ультразвуковыми методами, а так же исследованием рамановских спектров при ряде температур обнаружены аномалии, интерпретируемые, как фазовые переходы [1,2]. Однако, природа этих переходов и характеристики возникающих фаз к настоящему моменту времени изучены недостаточно. Представленные в данной работе мессбауэровские исследования позволяют в совокупности с имеющимися данными получить более полное представление о возникающих фазовых состояниях. Для этого был получен методом мелкокристаллического синтеза BiFeO_3 , обогащенный изотопом ^{57}Fe до 90% [3] и проведены мессбауэровские исследования при температурах 12..300К. Обнаружено изменение значения квадрупольного момента, что указывает на изменение ориентации магнитного поля относительно ГЭП наблюдаемого экспериментально, между критических точек, где другие методы предполагают наличие фазовых переходов.

[1] S.A.T. Redfern, Can Wang, J.W. Hong, G. Catalan and J.F. Scott J. Phys. Condensed Matter, 2008, 20, 452205.

[2] J.F. Scott, M.K. Singh, R.S. Katiyar J. Phys. Condensed Matter, 2008, 20, 322203.

[3] J. Chen, X. Xing, A. Watson, W. Wang, R. Yu, J. Deng, L. Yan, C. Sun, X. Chen Chemistry of Materials, 2007, 19, 15, 3598.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ

Fe_{1+x}Te И FeSe_{1-y}

Васюков Д.М.¹, Фролов К.В.¹, Любутин И.С.¹, Коротков Н.Ю.¹, Беликов В.В.², Казаков С.М.², Антипов Е.В.², Калюжная Г.А.³, Голубков М.В.³, Романова Т.А.³

¹*Институт Кристаллографии Российской академии наук, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

³*Физический институт Российской академии наук, Москва, Россия*

mellio@mail.ru

COMPARATIVE MOSSBAUER STUDIES OF THE Fe_{1+x}Te AND FeSe_{1-y} COMPOUNDS

Vasyukov D.M., Frolov K.V., Lyubutin I.S., Korotkov N.Yu., Belikov V.V., Kazakov S.M., Antipov E.E., Kalyuzhnaya G.A., Golubkov M.V., Romanova T.A.

The recent discovery of superconductivity in the iron-based pnictides and chalcogenides has generated considerable research interest and initiated a new discussion about possible magnetic mechanisms of the high temperature superconductivity. The FeSe and FeTe compounds are considered as a structural simplest superconducting system, but large number of experimental works shows structural phase diversity in these binary systems. The investigations of structural, electron and spin states of Fe ions allow getting new important information about possible mechanisms of formation of the superconducting state.

In this work we present the results of studies of the powder samples of Fe_{1+x}Te and FeSe_{1-y} compounds by the absorption ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy at the 5 – 295 K temperature range. The data on structural, electronic and spin states of iron ions for the different structural phases were obtained. Two non-equivalent states of Fe^{2+} ions in the Fe-planes were found. It is shown that the hexagonal FeSe-phases are magnetically ordered at room temperature in the selenium-containing samples.

Недавнее открытие сверхпроводимости в пниктидах и халькогенидах железа вызвало значительный интерес исследователей и оживило дискуссию о возможных магнитных механизмах высокотемпературной сверхпроводимости. Соединения, принадлежащие семейству FeSeTe , в этой связи рассматриваются в качестве удобных экспериментальных объектов в первую очередь из-за простоты их кристаллической структуры. Однако даже бинарные соединения FeTe и FeSe демонстрируют большое фазовое разнообразие, сильно зависящее от условий синтеза. Известно, что в объёмных соединениях FeTe сверхпроводящий переход отсутствует, в то время как в структурно аналогичных соединениях FeSe он наблюдается при температуре около 8 К. Точное определение структурных, электронных и спиновых состояний ионов железа позволит получить дополнительную информацию о возможных механизмах формирования сверхпроводящего состояния.

В данной работе представлены результаты сравнительных исследований порошковых образцов несверхпроводящего соединения Fe_{1+x}Te и сверхпроводящего соединения FeSe_{1-y} методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe в интервале температур от 5 К до 295 К. Получены данные о структурных, электронных и спиновых состояниях ионов железа для различных структурных фаз. Обнаружены два неэквивалентных состояния ионов Fe^{2+} в Fe-плоскостях. Исследованы особенности сверхпроводящих, магнитных и структурных фазовых переходов. Показано, что в образцах, содержащих селен, при комнатной температуре гексагональные фазы FeSe являются магнитоупорядоченными.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-03-00681 и № 11-02-00636) и Программы ОФН РАН «Сильно коррелированные электронные системы».

**МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ
La(Fe_{0.88}Si_xAl_{0.12-x})₁₃ В ПАРАМАГНИТНОМ СОСТОЯНИИ**

Вершинин А.В., Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Мушников Н.В., Гавико В.С.

Институт физики металлов УрО РАН, 620041, Екатеринбург, Россия

vershinin@imp.uran.ru

**MÖSSBAUER STUDY OF STRUCTURE OF La(Fe_{0.88}Si_xAl_{0.12-x}) COMPOUNDS IN
PARAMAGNETIC STATE**

Vershinin A.V., Serikov V.V., Kleinerman N.M., Mushnikov N.V., Gaviko V.S.

Fitting of the Mossbauer spectra obtained at 300K showed that the process of substitution of Si atoms for Fe is different from the process of substitution of Al atoms. The structural ordering of Si atoms is observed in La(Fe_{0.88}Si_xAl_{0.12-x})₁₃ with $x=0.12$, whereas Al atoms are randomly distributed in the compound with $x=0$.

Ранее в работе [1] было показано, что в соединении La(Fe_{0.88}Si_xAl_{0.12-x})₁₃ в магнитоупорядоченном состоянии при замещении Al на Si изменяется тип магнитного упорядочения, который сопровождается изменением сверхтонких параметров Мессбауэровских спектров. Эти изменения могут быть связаны с изменением структурного или магнитного состояния. Для исключения влияния магнитного состояния на особенности структуры были проведены измерения спектров соединения La(Fe_{0.88}Si_xAl_{0.12-x})₁₃ при температуре выше температуры магнитного упорядочения.

Спектры были получены с помощью спектрометра MC1101 в режиме постоянных ускорений. Источником γ – излучения являлся Co⁵⁷ в матрице хрома. Мессбауэровские спектры для всего ряда концентрации представляют собой хорошо разрешённые дублеты. Обработка спектров проводилась с помощью пакета программ MTOOLS [2]. В работе проанализирована интегральная интенсивность дублетов S в зависимости от концентрации x . Каждый дублет соответствует различному окружению атомов железа, а S характеризует относительное количество атомов железа в позиции с данным окружением [3]. Установлено, что происходит значительное изменение величин S при замещении Al на Si. Этот факт свидетельствует о том, что процесс замещения железа имеет различный характер, в зависимости от атома примеси.

Основываясь на результатах, полученных с помощью эффекта Мессбауэра при температурах 300 и 100 К, а также проводя сравнение с биномиальными коэффициентами для данной концентрации атомов примеси в решётке, можно сделать вывод, что процесс замещения атомов Fe на Si отличается от процесса замещения на атомы Al. В соединении La(Fe_{0.88}Si_xAl_{0.12-x})₁₃ с $x=0.12$ наблюдается структурное упорядочение Si, тогда как в соединении с $x=0$ атомы Al распределяются статистически.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 10-02-96019 и 12-02-00864) и программы УрО РАН (проект № 12-Т-2-1012)

1. V.V. Serikov, N.M. Kleinerman, A.V. Vershinin, Mössbauer study of changes in the magnetic structure of the compounds La(Fe_{0.88}Si_xAl_{0.12-x})₁₃, Solid State Phenomena (2012) (in press)
2. В.С. Русаков, Мессбауэровская спектроскопия локальных неомогенных систем, Алма-Ата, (2000)
3. Н.Н. Hamdeh, H.Al-Ghanem a, W.M. Hikala, S.M. Tahera, J.C. Hoa, D.T.K. Anhb, N.P. Thuyb, N.H. Duchb, P.D. Thang, Mössbauer spectroscopic evaluation of chemical and electronic distributions in La(Fe_{0.81}Si_{0.19})₁₃, J. Magn. Magn. Mater. 269 (2004) 404–409

ЭФФЕКТ ВВЕДЕНИЯ ПРИМЕСИ БОРА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА УПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВОВ Fe-AL

Воронина Е.В.¹, Елсуков Е.П.², Королев А.В.³, Русаков В.С.⁴

¹Институт физики, Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, Россия

²Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

³Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁴Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
evoronina2005@ya.ru

THE EFFECT OF BORON ADMIXTURE ON MAGNETISM OF THE ORDERED Fe-AL ALLOYS

Voronina E.V.¹, Yelsukov E.P.², Korolyov A.V.³, Rusakov V.S.⁴

The study is directed to examination of the effect of boron admixture in the Fe₆₅Al₃₅ alloy on magnetic characteristics by magnetometry and Mössbauer spectroscopy. Comparison of the boron-doped alloys with the initial alloy showed the considerable increase of all magnetic parameters T_C , $\bar{\mu}_{Fe}$ and \bar{H} . The interpretation of the results in terms of localized Heisenberg model is discussed.

Упорядоченные сплавы Fe_{100-x}Al_x (25<x<35 ат.%) привлекают интерес в качестве объектов изучения природы пространственно-неоднородных магнитных состояний и условий их формирования в структурно-однофазных магнетиках. Нейтронографические исследования алюминидов железа (34-43 ат.% Al) свидетельствовали о формировании в них несоизмеримой волны спиновой плотности с длиной когерентности 5 нм [1]. Для частично-упорядоченных сплавов Fe_{100-x}Al_x (25<x<35 ат.%) на основе комплекса исследований было показано формирование магнитных неоднородностей нанометрового масштаба [2]. Настоящая работа посвящена изучению влияния введения примеси бора в сплав Fe₆₅Al₃₅ на его магнитные характеристики методами магнитометрии и мессбауэровской спектроскопии.

Образцы представляют собой однофазные объекты с DO₃ или B2-сверхструктурой. Параметр решетки сплавов с примесью В незначительно (~0.01%) выше, чем в сплаве Fe₆₅Al₃₅.

Анализ мессбауэровских спектров Fe₆₅Al_{35-x}M_x (M=B, x=5,10) на языке локальных атомных конфигураций атомов Fe показал, что интенсивность компонент спектров согласуется с соответствующими вероятностями неэквивалентных локальных окружений в сплаве данного состава с DO₃ сверхструктурой [3]. Сопоставление этих результатов с данными рентгеновской дифракции свидетельствует о введении атомов бора в исходную решетку.

На основе сравнения результатов измерений сплавов, допированных бором, со сплавом исходного состава установлено, что введение в сплав Fe₆₅Al₃₅ 5 ат.% В приводит к значительному росту магнитных характеристик: T_C – с 340К до 630К, среднего магнитного момента на атом Fe $\bar{\mu}_{Fe}$ – с 0.34μ_B до 1.12μ_B, среднего сверхтонкого магнитного поля ⁵⁷Fe (T=5K) \bar{H} с 14.0 до 20.0 Тл, для Fe₆₅Al₃₅ и Fe₆₅Al₃₀B₅ сплавов, соответственно.

Температурные и полевые зависимости намагниченности и восприимчивости сплавов, допированных бором, по сравнению с аналогичными характеристиками исходного сплава демонстрируют как сходство: по поведению ZFC и FC кривых, так и отличия: по поведению кривых намагничивания. Обсуждается возможность объяснения наблюдаемых эффектов в рамках локализованных моделей гайзенберговского типа.

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-02-01316-а.

1. D. R. Noakes, A. S. Arrott, M. G. Belk, et al. Phys.Rev.Let., 2003, 91, 217201-1-4.

2. Елсуков Е.П., Воронина Е.В. и др. ФММ, 2007, 104, 38-55.

3. A.K.Arzhnikov, L.V.Dobysheva et al. Phys.Rev.B, 2002, 65, 024419-8.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ Mn, Al, Si, C В АУСТЕНИТЕ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЭНЕРГИИ ДЕФЕКТОВ УПАКОВКИ И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Медведева Н.И.

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург (medvedeva@ihim.uran.ru)

DISTRIBUTION OF Mn, Al, Si AND C IMPURITIES AND THEIR EFFECT ON THE STACKING FAULT ENERGIES AND HYPERFINE INTERACTIONS IN AUSTENITE

Medvedeva N.I.

By ab initio method in electronic density functional model it was investigated distribution of impurity (C, Mn, Al, Si) in austenitic phase and found a impurity position corresponding to full energy minimum.

Первопринципным методом в рамках функционала электронной плотности исследовано распределение примесей (C, Mn, Al, Si) в аустенитной фазе и найдены позиции примесей, соответствующие минимуму полной энергии. Для всех фаз проведена оптимизация кристаллической структуры, найдены параметры решетки и локальные искажения, обусловленные примесями. Установлено, что взаимодействие между атомами углерода расположенных в октаэдрических междуузлиях является отталкивающим, конфигурация с ближайшим расположением атомов углерода является наименее вероятной. В Fe-Mn-C углерод занимает наиболее близкую позицию к марганцу, а при увеличении концентрации образуются связанные 180° Mn-C-Mn пары. Кремний и алюминий в Fe-C замещают атомы железа во второй координационной сфере относительно углерода, такая структура соответствует упорядоченному к-карбиду со структурой E21. Проведено моделирование распределения Al и Si относительно Mn-C пар. Установлено, что обе 3p-примеси замещают железо во второй координационной сфере и не занимают позиции близкие к марганцу.

Рассчитаны энергии дефектов нестабильной упаковки в Fe-Mn-Al-C в зависимости от типа примеси, концентрации и их позиций вблизи дефекта упаковки (ДУ). Установлено, что на величину энергии дефекта упаковки γ_{ISF} оказывают влияние только примеси, распределенные в пределах одного межслойного расстояния вблизи ДУ. Получена параболическая зависимость γ_{ISF} от содержания марганца на ДУ. Величина энергии уменьшается в интервале от 0 до 12 ат.% Mn, и увеличивается с возрастанием концентрации. Минимум соответствует 13 ат.% Mn, что совпадает с прогнозами, сделанными на основе термодинамических оценок. Атом углерода в плоскости ДУ существенно повышает γ_{ISF} до значения $+49 \text{ mJ/m}^2$, а усредненное по трем слоям γ_{ISF} для Fe-4 ат.% C на 300 mJ/m^2 выше чем для беспримесного Fe. Это означает, что ГЦК структура в Fe-C является более выгодной чем ГПУ и углерод является сильным стабилизатором аустенита. Показано, что алюминий также увеличивает γ_{ISF} в среднем на 70 mJ/m^2 по сравнению с чистым ГЦК. Таким образом, алюминий также подавляет $\gamma \rightarrow \epsilon$ переход и способствует механизму пластичности связанному с двойникованием.

Для ГЦК Fe-Mn-Al-C сплавов получены теоретические значения квадрупольных расщеплений и изомерных сдвигов, обсуждаются локальные атомные искажения вблизи примесей и пространственное распределение электронной плотности.

МАГНИТНЫЕ СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДОВЫХ АТОМОВ

^{119}Sn В МАНГАНИТАХ $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ И $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

Русаков В.С.¹, Пресняков И.А.¹, Соболев А.В.¹, Глазкова Я.С.¹, Demazeau G.²,
Гапочка А.М.¹, Губайдулина Т.В.¹, Волкова О.С.¹, Васильев А.Н.¹

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²University Bordeaux 1 "Sciences and Technologies," Centre de Ressources Hautes
Pressions ICMCB_ENCPB 33608, Pessac Cedex, France

rusakov@phys.msu.ru

MAGNETIC HYPERFINE INTERACTIONS OF ^{119}Sn PROBE ATOMS IN MANGANITES $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ AND $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

Rusakov V.S., Presniakov I.A., Sobolev A.V., Glazkova Ya.S., Demazeau G.,
Gapochka A.M., Gubaidulina T.V., Volkova O. S., and Vasiliev A. N.

The double manganites $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ doped with ^{119}Sn atoms were studied by Mössbauer spectroscopy. These manganites are the end-members in the series of the ferromagnetic perovskites $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$), which have attracted interest of the scientific community due to the interplay between their magnetic, electronic and structural properties. The covalency effects on the magnetic interactions like superexchange in $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$ and $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ bonds and super-transferred hyperfine interactions of the ^{119}Sn probe atoms in the manganite $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ structure are discussed. In the case of $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ the ^{119}Sn spectra measured at $T \ll T_N$ show a broad magnetic structure, indicating a distribution of the hyperfine magnetic fields H_{Sn} on the ^{119}Sn nuclei, induced by manganese cations. It was assumed that wide hyperfine fields H_{Sn} distribution for $\text{CaMn}_{6.96}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$ is due to its modulated magnetic structure.

Методами мессбауэровской спектроскопии проведены исследования двойных манганитов $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, допированных атомами ^{119}Sn . Эти манганиты являются крайними членами ряда ферромагнитных перовскитов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$), которые привлекают большое внимание исследователей в связи с взаимосвязью их магнитных, электронных и структурных свойств.

Согласованное описание температурных зависимостей сверхтонкого магнитного поля на ядрах зондовых атомов ^{119}Sn и намагниченности манганита $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{3.96}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$ в рамках модели молекулярного поля Вейсса с учетом особенностей локального окружения атомов олова позволило оценить интегралы косвенных обменных взаимодействий $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$ ($J_{\text{CuMn}} \approx -51.1 \pm 0.3$ К) и $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ ($J_{\text{MnMn}} \approx -0.6 \pm 0.2$ К). Высокое значение межподрешеточного обменного интеграла J_{CuMn} свидетельствует о высокой степени ковалентности связей Cu-O, образуемых катионами Cu^{2+} с квадратной кислородной координацией. Антиферромагнитный характер слабых внутримолекулярных взаимодействий $\text{Mn}^{4+}(\downarrow)\text{-O-Mn}^{4+}(\uparrow)$ качественно согласуется со структурными параметрами исследуемого манганита, среди которых определяющую роль играет угол обменных связей Mn-O-Mn.

В мессбауэровских спектрах ядер ^{119}Sn в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ измеренных при температурах $T \ll T_N$, обнаружена широкая магнитоупорядоченная структура, которая свидетельствует о распределении сверхтонких магнитных полей H_{Sn} на ядрах ^{119}Sn , вызванном вкладами от спинов катионов марганца. Сделано предположение о том, что широкое распределение сверхтонких полей H_{Sn} для манганита $\text{CaMn}_{6.96}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$ связано с его модулированной магнитной структурой. Для обработки и анализа магнитных мессбауэровских спектров ядер ^{119}Sn было использовано преобразование Фурье сверхтонких полей $H_{\text{Sn}}(qx)$, где q – волновой вектор волны спиновой плотности (SDW), x – координаты атомов марганца. В соответствии с этой моделью анализ мессбауэровских спектров, измеренных в широком диапазоне температур ($4.5 \text{ K} < T < 90 \text{ K}$) позволил определить амплитуду Фурье-гармоник $H_{\text{Sn}}(qx)$, а также температурную зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля. Анализ результатов проводился в сравнении с данными нейтронных дифракционных исследований магнитной структуры недопированного атомами олова манганита $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$.

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЕВ Fe В МАГНИТНЫХ СВЕРХРЕШЕТКАХ

Цурин В.А.¹, Ромашев Л.Н.¹, Устинов В.В.¹, Голобородский Б.Ю.¹, Овчинников В.В.²

¹Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

romashev@imp.uran.ru

MÖSSBAUER SPECTROSCOPY STUDY OF THE FORMATION OF Fe LAYERS IN MAGNETIC SUPERLATTICES

Tsurin V.A., Romashev L.N., Ustinov V.V., Goloborodskii B.Yu., Ovchinnikov V.V.

The formation of Fe layers in Fe/Cr superlattices has been studied by Mössbauer spectroscopy. It is established that magnetic clusters, which appear in the initial stage of formation of Fe layers and impart superparamagnetic properties to these nanostructures, involve not only Fe atoms constituting a core of the three-dimensional cluster but also the neighboring Cr atoms exchange-coupled to this core. The thicknesses of Fe layers corresponding to their transition from superparamagnetic to ferromagnetic state are determined.

Известно, что взаимное магнитное упорядочение соседних ферромагнитных слоев в сверхрешетках, а следовательно и величина их гигантского магниторезистивного (ГМР) эффекта, существенно зависят от атомной структуры межслойных границ (интерфейсов). В связи с этим актуальными являются исследования, направленные на выяснение атомной и магнитной структуры слоев на начальных стадиях их формирования и определение в какой мере эта структура наследуется в дальнейшем интерфейсами и сплошными слоями. Такие сведения необходимы для разработки эффективных способов управления функциональными характеристиками слоистых наноструктур (сверхрешеток, спиновых клапанов).

В данной работе с помощью эффекта Мессбауэра исследовано формирование слоев Fe в сверхрешетках Fe/Cr и Fe/Cu. Сверхрешетки Fe/Cr были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на монокристаллических подложках из Al_2O_3 и MgO при оптимальных технологических условиях, обеспечивающих получение совершенной структуры слоев и интерфейсов. У приготовленных наноструктур толщина слоев Cr была постоянной – около 10 Å, а номинальная толщина слоев Fe (d_{Fe}), усредненная по времени напыления, была различной – от 1 Å до 15 Å. Серия сверхрешеток Fe/Cu с d_{Fe} от 1 Å до 35 Å при постоянной толщине слоев Cu, равной 14 Å, получена магнетронным распылением на подложках Al_2O_3 .

Исследования показали, что мессбауэровские спектры, получаемые на сверхрешетках с кластерными слоями Fe, обладающими суперпарамагнитными свойствами, представляют собой монолинии. Анализ формы таких монолиний, снятых в растянутом скоростном диапазоне, с использованием метода восстановления функции плотности распределения изомерного сдвига, позволяет сделать вывод, что магнитные кластеры, обеспечивающие этим наноструктурам суперпарамагнитные свойства, включают в себя не только атомы Fe, образующие ядро кластера, но и соседствующие обменно-связанные с ними атомы Cr, образующие (Fe-Cr)-оболочку. Отличительной особенностью процесса формирования слоев Fe в сверхрешетках Fe/Cu является возможность образования из атомов Fe, осаждающихся на поверхность слоев Cu на начальных стадиях, кластеров Fe с ГЦК структурой, которые по мере увеличения размеров приобретают ОЦК структуру. Результаты мессбауэровских исследований хорошо коррелируют с результатами магнитных измерений.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 10-02-00590-а) и Президиума РАН (проект № 12-П-2-1051).

1. Ustinov V.V., Romashev L.N., Milayev M.A., Korolev A.V., Krinitsina T.P., Burkhanov A.M. JMMM, 2006, v. 300, Iss. 1, pp. 148-152.

2. Цурин В.А., Ромашев Л.Н., Устинов В.В., Танкеев А.П., Овчинников В.В. Письма в ЖТФ, 2009, т. 35, вып. 3, с. 74-81.

СЕКЦИЯ 2
СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ, ТОНКИХ
ПЛЕНОК, МНОГОСЛОЙНЫХ И
НАНОСИСТЕМ

ЗОНДОВАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН И НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ МЕХАНИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ В НАНОСИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ Mg, Al, Si И Mo С Fe

Елсуков Е.П.

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

E-mail: yelsukov@fnms.fti.udm.ru

PROBE MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF GRAIN BOUNDARIES AND INITIAL STAGES OF MECHANICAL ALLOYING IN THE Mg, Al, Si AND Mo-BASED NANOSYSTEMS WITH Fe

E.P. Elsukov (Yelsukov)

Physical-Technical Institute UrB RAS, Izhevsk, Russia

The localization of Fe atoms in mechanically alloyed Mo powder composite containing 8 at. % O at the Mo grain boundaries and initial stages of mechanical alloying (MA) in the Mo-O-Fe ternary system and in the binary Mg, Al and Si-Fe ones have been studied by Mössbauer spectroscopy on impurity ^{57}Fe (1 at. %) and X-ray diffraction. In the all systems, MA includes formation a nanocrystalline state (< 10 nm), penetration of Fe atoms along grain boundaries, formation of supersaturated solid solution and/or different nature clusters in the distorted close-to-boundary zones of interfaces.

In the Mo-O-Fe system widths of the grain boundary and interface have been estimated as 0.2 and 1 nm, respectively.

Методами мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах изотопа ^{57}Fe (1 at. %) и рентгеновской дифракции изучены локализация атомов Fe на границах зерен ОЦК Mo в процессе механического сплавления (МС) Fe с композитом Mo/(8 at. % O) и начальные стадии МС в тройной системе Mo-O-Fe и бинарных системах на основе Mg, Al, и Si с Fe.

Во всех системах процессу МС предшествуют формирование наноструктурного состояния (< 10 нм) и проникновение атомов Fe по границам зерен базового элемента при измельчении смесей в шаровой планетарной мельнице.

Наличие кислорода в границах зерен ОЦК Mo приводит к необычно большому значению изомерного сдвига (2 мм/с относительно $\alpha\text{-Fe}$) для зернограничной компоненты в мессбауэровском спектре. Процесс МС в системе Mo-O-Fe включает в себя формирование пересыщенного твердого раствора (ПТР) с атомами Fe в позиции замещения и атомами O в позиции внедрения сначала в приграничных искаженных зонах, а затем и в теле зерна. В результате в механоактивированной наносистеме выделены три структурные составляющие: граница зерна и приграничные искаженные зоны с общим названием интерфейс, зерно с совершенной (без дефектов) структурой. С использованием зондовой мессбауэровской спектроскопии получена оценка средних по объему частиц ширин границы зерна и интерфейса в 0.2 и 1 нм, соответственно.

В системах на основе Mg, Al, и Si МС начинается с образования в интерфейсах ПТР в Mg, ПТР и кластеров по типу деформированных фаз Al_9Fe_2 и Al_6Fe в Al, кластеров по типу деформированной фазы $\alpha\text{-FeSi}_2$ в Si. Установлено влияние типа базового элемента на скорость расходования $\alpha\text{-Fe}$ при МС, которая резко возрастает в ряду $\text{Mg} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Si}$. Сделан вывод, что химический фактор является одним из определяющих при протекании процессов МС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 10-03-00077 и 10-03-00942).

MOSSBAUER STUDIES OF MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF Fe₆₅Co₃₅ THIN FILMS DEPOSITED ON DIFFERENT UNDERLAYERS

Kamzin A.S.¹, Wei F.L.², Ganeev V.R.³, and Zaripova L.D.³

¹*Ioffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia*

²*Research Institute of Magnetic Materials, Lanzhou University, Lanzhou, 730000 China*

³*Kazan Federal University, Kazan, Tatarstan, 420008 Russia*

kasklen@gmail.com

In order to write information in the high coercivity media, the core materials in writing heads are required to have high saturation magnetization, high permeability, and low coercivity. The bcc Fe_{1-x}Co_x alloy system have been studied extensively because they have the highest saturation magnetization in the composition range of 0.3 < x < 0.5. However, it is difficult to obtain FeCo films with excellent soft magnetic properties due to its large magnetostriction constant.

In this work, the microstructure and soft magnetic properties of Fe₆₅Co₃₅ films deposited at 360 °C onto glass substrate on different underlayers (UL) have been studied in a magnetron sputtering system. The UL materials are Co₉₃Fe₇, Ni₈₀Fe₂₀, Cu, and Fe. The thickness of Fe₆₅Co₃₅ soft magnetic layer maintains 100 nm and that of UL is 0-10 nm. A magnetic field of 240 Oe is applied to induce an in-plane uniaxial magnetic anisotropy. Magnetic properties and structure are measured by vibrating sample magnetometer and Conversion Electron Mössbauer spectroscopy (CEMS), respectively.

Figure 1 exhibits the dependence of H_{ch} on the intensity ratio I(110)/I(200) of XRD patterns Fe₆₅Co₃₅ films deposited on different underlayers. We can see that, as the intensity ratio of I(110)/I(200) decreases, the coercivities of Fe₆₅Co₃₅ films with different underlayers decrease on over trend.

Figure 2 shows the CEMS spectra of two typical Fe₆₅Co₃₅(100nm) films with different UL, from which have been calculated, that the angle θ between the magnetization vector and the normal of film plane can be determined as (a) 76.74° and (b) 70.06°. The hysteresis loops exhibit good soft magnetic properties for Fe₆₅Co₃₅ films and, usually, it can be understood that the magnetization vector of Fe₆₅Co₃₅ films should lie in film plane. However, this is inconsistent with the results of CEMS measurement. The presence of perpendicular component of the magnetization

vector is likely caused by the interface anisotropy at the interface between the Fe₆₅Co₃₅ films and ULs.

In conclusion, the soft magnetic properties of Fe₆₅Co₃₅ films were improved by UL. Small angle between the effective magnetization and the film plane shown that the lattice deformation of Fe₆₅Co₃₅ film with (110) texture is larger than that with (200) texture. Calculations confirmed that the total anisotropy energy density of Fe₆₅Co₃₅ film with (110) texture is larger than that with (200) texture. Therefore, the soft magnetic properties of Fe₆₅Co₃₅ thin films with (200) texture are better than that with (110) texture.

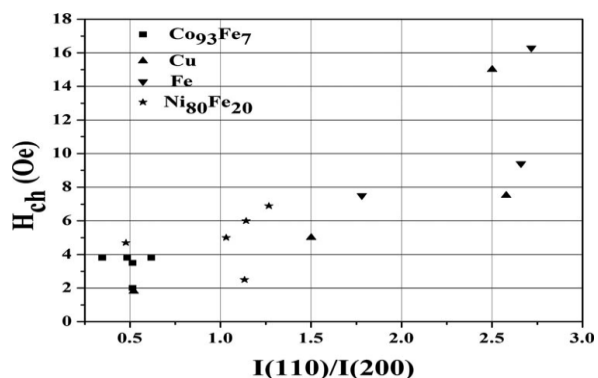


Figure. 1. Dependence of H_{ch} on the intensity ratio I(110)/I(200) of XRD patterns for Fe₆₅Co₃₅ films deposited on different UL.

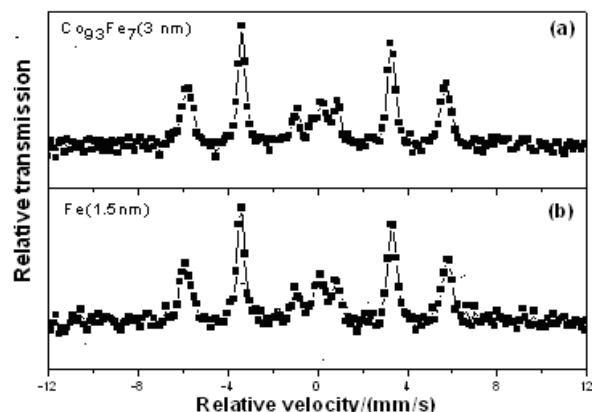


Figure. 2. CEM spectra of typical films: (a) Fe₆₅Co₃₅(100nm)/Co₉₃Fe₇(3nm), (b) Fe₆₅Co₃₅(100nm)/Fe(1.5nm)

COMPARATIVE STUDY OF MAGNETITE NANOPARTICLES AS-PREPARED AND DISPERSED IN COPAIBA OIL USING MÖSSBAUER SPECTROSCOPY AND MAGNETIC MEASUREMENTS

Ushakov M.V.^{1,2}, Oshtrakh M.I.^{1,2}, Semenova A.S.³, Kellerman D.G.³, Šepelák V.⁴,
Rodriguez A.F.R.⁵, Semionkin V.A.^{1,2}, Morais P.C.⁶

¹*Department of Physical Techniques and Devices for Quality Control and* ²*Department of Experimental Physics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation;*

³*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620990, Russian Federation;*

⁴*Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany;*

⁵*Universidade Federal do Acre, Rio Branco AC 69915-900, Brazil;*

⁶*Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Brasília DF 70910-900, Brazil
E-mail:um.mjolnir@gmail.com*

Magnetic fluids are intensively used and developed for various biomedical applications, as for instance in MRI imagining as a contrast agents, in tissue and cell targeting and drug delivery, hyperthermia in cancer therapy, cell separation, etc. Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles are commonly used for preparation of magnetic fluids. Therefore, Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements are useful techniques for investigation of magnetic fluids based on magnetite. In this work we study samples of magnetite nanoparticles as-prepared and dispersed in copaiba oil. These samples were characterized using X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Whereas XRD demonstrated ferric oxide structure TEM analysis showed the average particle size of 8 nm. Mössbauer spectra of magnetite nanoparticles as-prepared and dispersed in Copaiba oil were measured at 295 and 90 K using automated precision Mössbauer spectrometric system [1] on the base of SM-2201 spectrometer with a high velocity resolution and spectra registration in 4096 channels. Additionally, spectra were recorded at 20 K using Wissel spectrometer with a low velocity resolution and spectra registration in 512 channels. It was shown that these spectra are very complicated and can be better fitted using a large number of magnetic sextets whereas well-known models for magnetite Mössbauer spectra fits taking into account the ⁵⁷Fe in octahedral and tetrahedral sites did not fit spectra well. Therefore, in this study we used the best spectra fits which cannot be explained well at present. However, these fits can be used for comparison of Mössbauer spectra of both samples. Magnetic measurements of both magnetite-based samples were carried out using VSM-5T (Cryogenic Ltd.) magnetometer. Magnetization measurements at 295 and 8 K demonstrated clear differences for magnetite nanoparticles as-prepared and dispersed in Copaiba oil. Saturation magnetization values appeared to be different for both samples at 295 and 8 K. Mössbauer parameters demonstrated some differences for magnetite nanoparticles as-prepared and dispersed in Copaiba oil. Small increase in the magnetic hyperfine field (H_{eff}) for the sextet components with the largest values of H_{eff} in the spectra of magnetite nanoparticles dispersed in Copaiba oil may be related to the interaction of polar molecules of Copaiba oil, such as kaurinic acid, with nanoparticle's surface [2]. This interaction may also be a reason of differences in the recorded magnetic data. We can suggest also that a large number of components in Mössbauer spectra may be a result of complicated nanoparticles structure with different areas and/or surface and internal layers, nanodomains, size variation, etc. However, we pointed out that further investigations are required.

1. Oshtrakh M.I., Semionkin V.A. Spectrochim. Acta, Part A, 2012, DOI: 10.1016/j.saa.2012.03.020.

2. Oshtrakh M.I. et al., Spectrochim. Acta, Part A, 2012, DOI: 10.1016/j.saa.2012.02.080.

КОМПЛЕКСНЫЙ СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Савченко А.Г.,¹ Юртов Е.В.², Ягодкин Ю.Д.¹

¹НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им Д.И.Менделеева, Москва, Россия
yag52@mail.ru, algsav@gmail.com

COMPLEX STRUCTURE ANALYSIS OF THE IRON OXIDE-BASED NANOMATERIALS

Savchenko A.G.,¹ Yurtov E.V.², Yagodkin Yu.D.¹

¹National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS)

²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

В работе проведено комплексное исследование методами рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии структуры наноструктурированных порошков и нанопорошков на основе оксидов железа, полученных механохимической обработкой с последующим низкотемпературным отжигом, и нанопорошков оксидов железа, полученных химическим (соосаждение) и сонохимическим способами. Измерены магнитные свойства указанных порошков при комнатной температуре.

Показано, что посредством механохимической обработки смесей порошков Fe_2O_3 и Fe, а также Fe_2O_3 , Fe и Co или FeO, Fe и Co с последующим отжигом удается получить порошки, состоящие из относительно равноосных частиц размером 0,1-1 мкм, содержащих нанокристаллиты размером 10-30 нм, в основном, фазы Fe_3O_4 .

Отмечается, что механохимическая обработка смесей Fe+ Fe_2O_3 , Fe+Co+ Fe_2O_3 , Fe+FeO, реализуемая измельчением в высокоэнергетической мельнице, ведет, в конечном итоге, к образованию фаз Fe, FeO и аморфной составляющей. При отжиге измельченных порошков наблюдается распад FeO и аморфной фазы на две сильномагнитных фазы (ферромагнитное α -Fe и ферримагнитный магнетит Fe_3O_4) с размером частиц заметно меньшим, чем соответствующие критические размеры однодоменности. Количественное соотношение образующихся фаз и свойства оксидных наноматериалов зависят, прежде всего, от состава измельчаемой смеси. Установлено, что в сплавах с содержанием фазы $(\text{FeCo})_3\text{O}_4$ около 80 об. % коэрцитивная сила достигает $\mu_0 H_{ci} \approx 80$ мТл. Кроме того, поскольку рентгеноструктурный анализ не дает возможность выяснить вопрос о распределении Co между фазами сплава, в работе были проведены мессбауэровские исследования порошков.

В результате комплексных исследований нанопорошков оксида железа установлено, что порошки, полученные методом соосаждения, содержат частицы со средним размером около 10 нм и ионы Fe^{3+} , а их основным фазовым компонентом является маггемит γ - Fe_2O_3 . Измерение магнитных свойств порошков показало, что для них характерно суперпарамагнитное поведение. В то же время по результатам мессбауэровской спектроскопии атомы железа в исследуемых порошках находятся в магнитоупорядоченном состоянии. Различное магнитное поведение порошков при измерении намагниченности и в процессе мессбауэровских исследований может быть объяснено существенным отличием времен регистрации, характерных для данных методов.

В отличие от этого порошок, полученный сонохимическим способом, состоит из более крупных и ограненных частиц со средним размером около 25 нм, содержит как двухвалентные, так и трехвалентные ионы железа, а его основным фазовым компонентом является магнетит Fe_3O_4 . Этот порошок явно демонстрирует магнитотвердые свойства. Указанные выше различия в характеристиках исследованных нанопорошков, можно считать, обусловлены размерным эффектом.

МАГНИТНЫЙ ПЕРЕХОД И СВОЙСТВА ПОЛЫХ МИКРОСФЕР $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, ИССЛЕДОВАННЫХ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Гервиц Н.Е.^{1,3}, Любутин И.С.¹, Chun-Rong Lin², Гиппиус А.А.^{1,3}, Коротков Н.Ю.¹,
Ткачев А.В.^{1,3},

¹*Институт Кристаллографии им. Шубникова РАН, Москва, Россия*

²*Institute of Nanotechnology and Department of Mechanical Engineering, Southern Taiwan
University, Taiwan*

³*Московский Государственный Университет, Москва, Россия*

ngervits@gmail.com

MAGNETIC TRANSITION AND PROPERTIES OF HOLLOW MICROSPHERES $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ INVESTIGATED BY THE MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Gervits N.E., Lyubutin I.S., Gippius A.A., Korotkov N.Yu., Tkachev A.V., Chun-Rong Lin

Hollow spheres of micro- and nano- dimensions display specific physical and chemical properties, which make them prospective material for applications in different fields such as medicine and construction [1,2]. Many methods had been developed to produce uniform magnetic microspheres [3], magnetic properties of which are heavily dependent on the way they were prepared. In this work we used the methods of Mössbauer spectroscopy to study the magnetic behavior and superparamagnetic transition in the series of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ samples prepared in different conditions [4].

Полые сферы микро- и нано-размеров проявляют специфические физические и химические свойства, что делает их перспективным материалом для использования в различных областях, например, таких как медицина и строительство [1,2]. На данный момент разработано множество методик по изготовлению монодисперсных магнитных микросфер [3], магнитные свойства которых сильно зависят от способа изготовления. В данной работе синтезированы капсулы, сердцевина которых состоит из коллоида полимерного латекса диаметром 200 nm, а оболочка состоит из наночастиц феррита кобальта (CoFe_2O_4) размером около 4 nm. Изучены кривые намагничивания и мессбауэровские спектры в области температур от 15 до 300 К. Подробно исследованы суперпарамагнитные свойства наночастиц для образцов, приготовленных в различных условиях [4].

1. X.W. Zheng, Y. Xie, L.Y. Zhu, X.C. Jiang, A.H. Yan, Ultrason. Sonochem.9 (2002) 311.
2. Y. Yang, Y. Chu, F.Y. Yang, Y.P. Zhang, Mater. Chem. Phys. 92 (2005) 164.
3. C.X. Song, G.H. Gu, Y.S. Lin, et al., Mater. Res. Bull. 38 (2003) 917.
4. Cheng-Chien Wang, I-Han Chen, and Chun-Rong Lin, "Preparation and characterization of hollow magnetic silica ($\text{SiO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$) microspheres", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 304 (2006) 451.

ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{B}_{15}$

Покатилов В.С., Дмитриева Т.Г.

*Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и
автоматики, г. Москва, Россия*

pokatilov@mirea.ru

LOCAL AND MAGNETIC STRUCTURE OF NANOCRYSTALLINE $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{B}_{15}$ ALLOY
Pokatilov V.S., Sigov A.S., Dmitrieva T.G.

Distribution of hyperfine fields in nanocrystalline alloy $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{B}_{15}$ annealed at 473°C within for 5 minutes have shown, that the alloy contains two types of nanocrystals : $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})$ and $t\text{-(Fe,Cr)}_3\text{B}$ with size 26 and 47 nm, respectively.

Структура аморфно-нанокристаллических и нанокристаллических сплавов, формирующаяся при кратковременных отжигах аморфных сплавов вблизи температуры кристаллизации, остается мало изученной. Однако такие материалы представляют значительный интерес как для исследования природы физических свойств сплавов в аморфно-нанокристаллическом и нанокристаллическом состояниях, так и для поиска новых материалов с более высокими физическими, например, магнитными свойствами. Влияние примесных 3d-атомов на локальную атомную и магнитную структуру, а также состав нанокристаллических фаз в аморфно-нанокристаллических и нанокристаллических сплавах на основе Fe-B практически не исследовалось.

Цель данной работы – исследование влияния атомов хрома на кристаллическую структуру, локальный атомный и магнитный порядок нанокристаллических сплавов $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{B}_{15}$.

Кристаллическая, локальная атомная и магнитная структура отожженных при $440\text{-}473^\circ\text{C}$ в течение 5 минут сплавов $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{B}_{15}$ была исследована методами рентгенографии и эффекта Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe . При температуре отжига $T_a = 440^\circ\text{C}$ в сплаве выделяются нанокристаллы фазы $\alpha\text{-Fe}$ (~1%) в аморфной матрице. Полная кристаллизация аморфного сплава наблюдается при $T_a = 473^\circ\text{C}$, причем образуются нанокристаллы $\alpha\text{-Fe}$ размером 26 ± 2 нм и тетрагонального борида $t\text{-Fe}_3\text{B}$ размером 47 ± 2 нм. Обнаружено, что атомы хрома входят как в нанокристаллы $\alpha\text{-Fe}$, так и в нанокристаллы $t\text{-Fe}_3\text{B}$. Распределения сверхтонких полей в нанокристаллическом сплаве $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{B}_{15}$ (при $T_a=473^\circ\text{C}$) показали, что существует три разрешенных состояния атомов железа в фазе $\alpha\text{-Fe}$ и три равновероятных кристаллографических неэквивалентных состояний железа в фазе $t\text{-(Fe,Cr)}_3\text{B}$. Была определена концентрация (x) хрома в фазе $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})$ и $x \sim 10\text{at.}\%$. Определены локальные магнитные моменты атомов железа в $t\text{-Fe}_3\text{B}$. Замещение атомов железа атомами хрома в фазе $t\text{-(Fe,Cr)}_3\text{B}$ приводит к существенному уменьшению локальных магнитных моментов для состояний атомов железа в зависимости от количества атомов железа и бора в ближайших координационных сферах.

Была исследована локальная атомная и магнитная структура аморфного сплава $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{B}_{15}$. Установлено, что аморфный сплав состоит из нанокластеров типа $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})$ и $t\text{-(Fe,Cr)}_3\text{B}$. Определены относительные доли этих нанокластеров в аморфном сплаве. Оценены локальные магнитные моменты атомов железа и влияние на них атомов хрома в этих нанокластерах.

**STUDY OF THE SUPERPARAMAGNETIC FERROXYHYTE NANOPARTICLES
FORMATION IN PRESENCE OF HUMIC SUBSTANCES BY MOSSBAUER
SPECTROSCOPY OF THE FROZEN SOLUTIONS**

A.Yu. Polyakov¹, T.A. Sorkina², A.E. Goldt¹, D.A. Pankratov², I.V. Perminova², E.A. Goodilin^{1,2}

¹ Faculty of Material Science, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

² Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

E-mail: a.yu.polyakov@gmail.com

Superparamagnetic iron oxide nanoparticles are widely used for biotechnology and medical applications, including contrast agents for MRI, cell recognition and separation and drug delivery [1]. In the preparation and storage of biocompatible nanoparticles in colloidal form, the stability of the colloid is of utmost importance, whereas magnetic nanoparticles are inclined to strong uncontrollable aggregation which considerably limits their practical application [2]. In order to solve this problem some stabilizers such as surfactants, polymers or other macromolecular compounds are usually added directly at the time of particles preparation [3]. However, it's very complicated to control the formation of required magnetic phase during such one-pot preparation especially in the case of iron oxides which are prone to numerous interphase transformations.

Mossbauer spectroscopy has been extensively used for the investigation of frozen aqueous solutions (FAS) [4]. This technique is highly effective for studying of intermediates in synthesis of iron compounds. Therefore we suggested Mossbauer spectroscopy of FAS for the stepwise control in preparation of magnetic feroxyhyte (δ' -FeOOH) nanoparticles stabilized by humic substances (HS) during one-pot synthesis. HS (natural polyelectrolytes) were used in a whole number of researches as stabilizers to prevent nanoparticles agglomeration and precipitation. For example, HS have been applied as an effective stabilizing agent for iron oxide nanoparticles [5].

The synthesis of feroxyhyte nanoparticles involved rapid oxidation of FeCl₂ solution at pH 8 by 30% H₂O₂ in presence of potassium humate. A set of aliquots was taken from reaction mixture at different stages of synthesis, rapidly frozen by immersion into liquid nitrogen and studied by transmission Mossbauer spectroscopy for identification of intermediates formed. Final feroxyhyte nanoparticles were also characterized by XRD, TEM, magnetic measurements and cytotoxicity test.

Mossbauer spectra obtained showed that ultradispersed Fe(OH)₂ was formed from FeCl₂ solution in alkali medium before oxidation and became stabilized by humic macromolecules, whereas no complex formation between ferrous ions and HS was registered. Rapid oxidation of Fe(OH)₂ with 30% H₂O₂ plays significant role in the synthesis and leads to direct formation of feroxyhyte (δ' -FeOOH), while slower oxidation results in a number of impurities (e.g. γ -FeOOH, β -FeOOH). TEM images show that the feroxyhyte nanoparticles obtained represent nanoflakes with the size along the largest axis about 20 nm and thickness 2-3 nm. According to Mossbauer spectra registered at 298K, 78 K and 5K, humic-stabilized δ' -FeOOH nanoparticles are found to be superparamagnetic at room temperature. The MTT-tests on fibroblasts show that the nanoparticles are not cytotoxic. The results obtained show evident efficiency of Mossbauer spectroscopy of FAS for controlled one-pot preparation of biocompatible magnetic nanoparticles.

References

- [1] S. Laurent, J.-L. Bridot, L.V. Elst, R.N. Muller, *Future Med. Chem.*, 2 (2010) 427-449
- [2] A.K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials*, 26 (2005) 3995–4021
- [3] J.-F. Lutz, S. Stiller, et al., *Biomacromolecules*, 7 (2006) 3132–3138
- [4] S. Morup, et al., *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 536-543
- [5] A.E. Chekanova, T.A. Sorkina et al., *Mendeleev Commun.* 19 (2009) 72-74

The research was supported by RFBR (grant 11-03-12177-офи-м-2011).

STRUCTURAL, MAGNETIC AND ELECTRONIC PROPERTIES OF IRON SULFIDE Fe_3S_4 AND CuFeS_2 NANOPARTICLES STUDIED BY THE MOSSBAUER SPECTROSCOPY

Starchikov S.S.¹, Lyubutin I.S.¹, Lin C.-R.², Funtov K.O.¹, Dmitrieva T.V.¹, Dubinskaya Yu.L.¹

¹*Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Institute of Nanotechnology and Department of Mechanical Engineering, Southern Taiwan University, Tainan County 710, Taiwan*

sergey.postbox@gmail.com

Iron sulphide nanoparticles Fe_3S_4 with the spinel type crystal structure were synthesized by the polyol mediated process. The particle size depends on preparation conditions and varies from 9 to 20 nm. Mössbauer data revealed that the dominating fraction of iron ions in the 9 nm sample is in the high spin ferric state. This implies an occurrence of the cation vacancies in nonstoichiometric greigite. Most probably, in small particles (< 9 nm) all iron ions are oxidized to ferric state and a vacant Fe_2S_3 spinel-type structure appears analogous to the oxide maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ structure. The stoichiometric phase of greigite Fe_3S_4 dominates in the 18 nm – size nanoparticles. Magnetic measurements reveal a ferrimagnetic behavior of all samples at temperatures between 78 and 300 K. The estimated value of magnetic moment of the stoichiometric greigite nanoparticles is about $3.5 \mu_B$ per Fe_3S_4 unit.

The Mössbauer spectra indicate a superparamagnetic behavior of small particles, and some fraction of superparamagnetic state is observed in all samples synthesized which may be caused by the particle size distribution. The blocking temperatures of $T_B \approx 230$ and 250 K are estimated for the 9 and 14 nm particles, respectively. For the larger particle size the T_B value is above room temperature. The Mössbauer parameters indicate a great degree of covalency in the Fe-S bonds and support the fast electron $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ exchange in the B-sites of greigite. An absence of the Verwey transition at temperatures between 90 and 300 K is established in the greigite nanoparticles, supporting a semimetal type of conductivity.

A thermal pyrolysis route has been developed to synthesize the tetragonal phase of chalcopyrite CuFeS_2 nanoparticles. The bulk CuFeS_2 compound is known as a magnetic semiconductor with a very small optical gap energy (0.5–0.6 eV) and very high Neel temperature $T_N = 823$ K. It was found that all nanoparticles synthesized have the brick-like morphology, and the “bricks” are self-organized in a certain orientation creating well ordered nanocomposites. High resolution transmission electron microscopy and electron diffraction data show that each nanobrick is a single crystal with a layered atomic structure, and the characteristic dimension of nanobricks is about $5 \times 20 \text{ nm}^2$ in plane. Magnetic measurements support the antiferromagnetic spin structure and reveal an appearance of a small ferromagnetic component below 60 K. The maximum in the ZFC magnetization curves observed at low temperatures may be related to superparamagnetic properties of the CuFeS_2 nanoparticles. The Mössbauer spectra of the nanobricks show that only about 50 % of iron atoms are in the magnetically ordered α -phase of chalcopyrite. The remaining iron is non-magnetic and it may be located either in the γ -phase of chalcopyrite or in the intervening matter separating the single crystal nanobricks.

Acknowledgments: This work is supported by the Russian Academy of Sciences under the Program “Nanotechnology and Nanomaterials” (grant № 21-4.1.7). We also thank the National Science Council of Taiwan (NSC96-2112-M-218-001-MY3) for financial support.

MOSSBAUER STUDIES OF MAGNETIC PROPERTIES GARNET FILMS

Kamzin A.S.¹, Kostishyn V.G.², Valiullin A.A.³, Medved V.V.²

¹*Ioffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021
Russia*

²*Moscow State Institute of Steel and Alloys Technological University, Moscow, 117936
Russia*

³*Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia
kamzin@mail.ioffe.ru*

Yttrium iron garnet (Y₃Fe₅O₁₂) also known as YIG has attracted extensive attention due to its interesting applications in microwave communication devices such as circulators, gyrators and phase shifters because of its small ferromagnetic resonance line width, high electrical resistivity and low dielectric loss in microwave regions. The physical properties and operational parameters of these materials are determined in many respects by the type and concentration of uncontrolled impurity that enters the film structure during growth.

The effect of various non-magnetic substitutions on the structure and magnetic properties of YIG have been studied. However, here in this work, we have investigated the effects of substitution of Pb for iron ions on the structure and magnetic properties of Y₃Fe₅O₁₂ garnet. Y₃Fe₅O₁₂ films were grown by liquid-phase epitaxy method from the PbO-BiO-based solution in the melt on GGG-substrates of the (111) crystallographic orientation. A different Pb-ion concentration was achieved in films by growth-temperature variation. Various techniques: vibrating sample magnetometer and two-crystalline X-ray spectrometer mode were utilized. Lattice constant was measured by Bond method on the radiological apparatus URT-I. Conversion Electrons Mossbauer (CEM) spectra were measured by the specially desined detector [1].

The results of X-ray diffraction study show that the decreasing of growth temperature results in increasing of lattice constant. The increase of lattice constant with decrease of growth temperature was explained by the large ionic radius of Pb ions.

The Mossbauer spectrum of pure Y₃Fe₅O₁₂ garnet consists of superposition of three sextets: from a₁, a₂ and d-sublattices. The lead enters both in dodecahedral, and in

octahedral sublattice. The calculations carried out have shown that the isomer shift, quadrupole split and hyperfine field for a₁, a₂ and d-sublattices are identical for all samples.

In the Mössbauer spectroscopy, the directions of magnetic moments can be determined from the ratio of the intensities of the 2nd (5th) and 1st (6th) lines in the Zeeman sextet. Using the results of mathematical processing of the CEM spectra we have calculated the deviation angles θ that are presented in the Fig.1.

Thus, it has been established that, in Y₃Fe₅O₁₂ epitaxial films the orientation of magnetic moments of iron ions depends of growing temperature and Pb-ion concentration. The substitution of small amount of Pb for Fe in

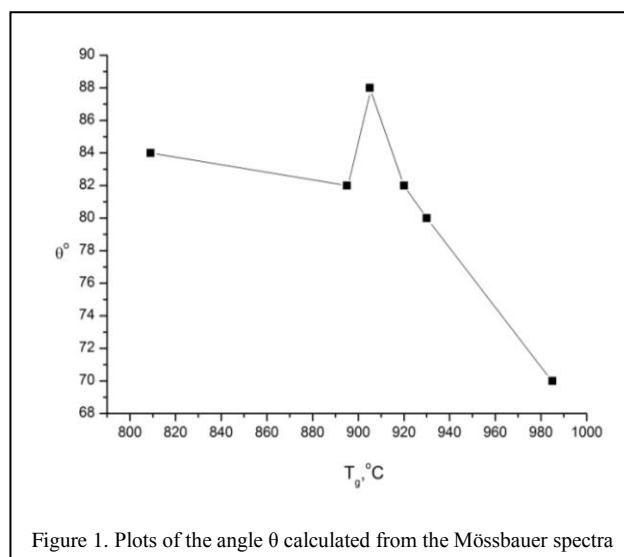


Figure 1. Plots of the angle θ calculated from the Mössbauer spectra

YIG is believed to initiate spin canting giving rise to the decline of M_S .

[1] A.S.Kamzin, L.A.Grigor'ev, Pis'ma Zh. Tekh. Fiz.1990, 16 (16), 38. {Sov. Tech. Phys. Lett. 1990, 16, 616}

МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ Fe:Ni/Al₂O₃ И Fe:Co/Al₂O₃ НАНОКОМПОЗИТОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА

Жбанов В.А., Киселева Т.Ю., Новакова А.А.¹
Ильиных И.А., Левина В.В., Кузнецов Д.В.²

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия

²НИТУ МИСИС, химический факультет, Москва, Россия
zhbanov@physics.msu.ru

MOSSBAUER STUDY OF STRUCTURE, MAGNETIC PROPERTIES AND CATALYTIC ACTIVITY OF Fe:Ni/Al₂O₃ AND Fe:Co/Al₂O₃ NANOCOMPOSITES IN THE PROCESS OF PYROLYSIS

Zhbanov V.A., Kiseleva T.Yu., Novakova A.A.¹, Il'inykh I.A., Levina V.V., Kyznetsov D.V.²

Mossbauer spectroscopy was applied to the study of the iron containing carbon nanostructures in the pyrolysis process on composites catalysts Fe:Ni/Al₂O₃ and Fe:Co/Al₂O₃. Catalysts have been obtained by metallurgical method from co-precipitated hydroxides $\alpha\text{FeOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\alpha\text{FeOOH}/\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Al}(\text{OH})_3$ mixtures with subsequent reduction in hot hydrogen. Comparative evaluation of obtained composites catalysts activity in carbon fibers synthesis to hydroxide precursors activity have been analyzed.

Оптимизация процессов каталитических реакций получения функциональных углеродных наноматериалов требует поиска путей повышения активности и селективности гетерогенных катализаторов. Решение этой задачи непосредственно связано с осознанным регулированием рабочих характеристик катализатора как на стадии его получения, так и в результате его непосредственного использования. Это невозможно без понимания механизма действия катализатора, динамики изменений его состава и структуры под влиянием различных факторов каталитического процесса. В технологических процессах диспропорционирования углеводородов применение биметаллических частиц NiCo, FeCo, FeNi, закрепленных на носителях типа Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ позволяет резко увеличить активность катализатора и его селективность по отношению к эффективному получению углеродных нанотрубок и волокон. Необычные свойства таких композитных каталитических систем стимулируют исследование взаимного влияния индивидуальных компонентов на природу и реакционную способность материала. При использовании железа в качестве одного из компонент в таких сложных системах мессбауэровская спектроскопия является самым эффективным структурно-чувствительным методом диагностики фазового состава как самого катализатора, так и содержания в продуктах пиролиза – углеродных наноматериалах- частиц железосодержащих соединений, их химического и магнитного состояния. В данной работе мессбауэровская спектроскопия была применена для исследования процесса получения углеродных нановолокон пиролизом пропана на композитных катализаторах Fe:Ni/Al₂O₃ и Fe:Co/Al₂O₃, полученных химико-металлургическим способом из соосажденных смесей гидроксидов $\alpha\text{FeOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\alpha\text{FeOOH}/\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Al}(\text{OH})_3$ с последующим восстановлением в токе водорода. Проведена сравнительная оценка активности этих композитных катализаторов для синтеза углеродных волокон, с активностью к такому процессу гидроксидов-прекурсоров $\alpha\text{FeOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\alpha\text{FeOOH}/\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Al}(\text{OH})_3$.

1. Новакова А.А., Киселева Т.Ю., и др. *ISJAEЕ* №3(11) 2004 с.34-43.

2. Бухтияров В.И., Слинко М.Г. *Успехи химии* 70 (2) 2001 с.167-181.

3. Киселева Т.Ю., Сидорова Е.Н., Новакова А.А. *Поверхность*. 2003. №3. с.61-66.

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ FE

Елсуков Е.П.

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

E-mail: yelsukov@fnms.fti.udm.ru

MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF FE-BASED NANOCRYSTALLINE MATERIALS

E.P. Elsukov (Yelsukov)

Physical-Technical Institute UrB RAS, Izhevsk, Russia

Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction and magnetic measurements were used to study hyperfine interaction parameters and magnetic properties of bulk and mechanically activated nanocrystalline (< 10 nm) bcc Fe, Fe₉₀Ge₁₀ and Fe₇₇Al₂₃.

It has been established that nanocrystalline state does not influence the formation isomer shift, hyperfine magnetic field (HFMF), specific saturation magnetization and Curie temperature. No additional sextets in Mössbauer spectra as well as special features in temperature dependences of a.c. magnetic susceptibility have been found. A slight broadening (20 %) in the Mössbauer spectrum of the nanocrystalline pure Fe is explained by random-in-sign-magnetic anisotropic contribution to the HFMF from the Fe atoms located in close-to-boundary distorted zones.

On the base of the results obtained and published literature ones it is supposed the interface model of nanostructure in which grains are divided to each other with an interface including a boundary and close-to-boundary distorted zones.

Методами мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции и магнитных измерений исследованы параметры сверхтонких взаимодействий и магнитные свойства в микрокристаллических и механоактивированных нанокристаллических (размер зерна <10 нм) материалах α -Fe, Fe₉₀Ge₁₀ и Fe₇₇Al₂₃.

Установлено, что нанокристаллическое состояние не оказывает влияния на формирование изомерного сдвига, сверхтонкого магнитного поля (СТМП), удельной намагниченности насыщения и температуры Кюри. На мессбауэровских спектрах нанокристаллических материалов не обнаружено никаких дополнительных секстетов, как и дополнительных особенностей на температурных зависимостях динамической магнитной восприимчивости. Небольшое уширение линий (~20 %), наблюдаемое в мессбауэровском спектре чистого нанокристаллического α -Fe, объясняется наличием переменных по знаку и направлению анизотропных дипольных вкладов в СТМП от атомов Fe, расположенных в приграничных искаженных областях.

На основании полученных результатов и известных литературных данных предложена интерфейсная модель наноструктуры, в которой зерна отделены друг от друга интерфейсными областями, включающей в себя границу и приграничные искаженные зоны.

СЕКЦИЯ 3
НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИНТЕНСИВНОЕ
ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ВЕЩЕСТВО
(ТЕРМИЧЕСКОЕ, РАДИАЦИОННОЕ,
ДЕФОРМАЦИОННОЕ И ДР.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ АМОΡФНЫХ СПЛАВОВ Fe-B МЕТОДАМИ ЯМР И ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРА.

Покатилов В.С., Сигов А.С.

Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, Москва, Россия

E-mail: pokatilov@mirea.ru.

NMR AND MOSSBAUER STUDY OF LOCAL AND MAGNETIC STRUCTURE OF AMORPHOUS Fe-B ALLOYS

Pokatilov V.S., Sigov A.S.

Amorphous Fe-B alloys (5-25 at.%B) were studied by ^{11}B , ^{57}Fe NMR and ^{57}Fe Mossbauer methods. The amorphous alloys were found to consist of nanoclusters with short-range order similar to that in tetragonal, orthorhombic and α -Fe phases.

Аморфные и микрокристаллические сплавы Fe-B являются основой многих магнитных сплавов, которые имеют широкое применение. Однако локальная структура этих сплавов остается невыясненной практически для всех систем аморфных металлических магнитных сплавов. Цель настоящей работы – исследование локальной структуры аморфных и микрокристаллических сплавов $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ ($x = 4 - 25$ ат.% B) в широкой области составов методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{11}B и ^{57}Fe , а также методом эффекта Мессбауэра.

Были приготовлены модельные образцы аморфных и микрокристаллических сплавов из смеси изотопов $^{56}\text{Fe} - ^{11}\text{B}$ и $^{57}\text{Fe} - ^{10}\text{B}$ (обогащение изотопами до 95% ^{11}B и 95% ^{57}Fe) для ЯМР исследований и разделения спектров ЯМР изотопов ^{11}B и ^{57}Fe при 4.2К. Сплавы приготавливались в инертной среде и на воздухе. Измерены мессбауэровские спектры в аморфных и микрокристаллических сплавах Fe – (5 – 25 ат. %)B из естественной смеси изотопов при 87К и комнатной температуре. Обнаружено, что при уменьшении содержания бора в аморфных сплавах от 25 до 12%B распределения резонансных частот на ядрах ^{11}B и ^{57}Fe , а также сверхтонких полей на ядрах ^{57}Fe сдвигаются в область высоких частот и сверхтонких полей.

Определена локальная атомная структура аморфных и микрокристаллических сплавов в области составов 5 – 25 ат.% B. Установлено, что аморфные сплавы составов 22 – 25% B состоят из кластеров с ближним порядком типа t – Fe_3B , в области составов 16 - 22%B - из кластеров типа t – Fe_3B и o - Fe_3B , аморфные сплавы составов ниже 18%B содержат еще дополнительно кластеры с ближним порядком типа α – Fe. Определены относительные доли этих нанокластеров в зависимости от содержания бора.

Измерения мессбауэровских спектров при 87К и 293К и их обработка показали, что аморфные ленты имеют ярко выраженную магнитную текстуру, причем при комнатной температуре она не зависит от состава, но при 87К имеется сильная зависимость среднего направления магнитного момента по отношению к плоскости ленты.

Обнаружена корреляция концентрационных зависимостей сверхтонких полей и средних магнитных моментов в аморфных сплавах как при комнатной температуре, так и при 87К; сверхтонкие поля и магнитные моменты растут при увеличении средних магнитных моментов атомов железа.

**ТВЕРДОФАЗНОЕ МЕХАНИЧЕСКОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ АЗОТОМ СТАЛЕЙ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
«РАСТВОРЕНИЕ-ВЫДЕЛЕНИЕ» НИТРИДОВ**

Шабашов В.А.

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

shabashov@imp.uran.ru

**NITROGEN SOLID-PHASED MECHANICAL ALLOYING OF STEELS USING
CYCLIC NITRIDES “DISSOLUTION-PRECIPIATION” PHASE TRANSFORMATIONS**

Shabashov V.A.

Nitrogen supersaturated crystal solid solutions and secondary extremely disperse nitrides – high-nitrous nanocomposites have been obtained during the process of deformation-induced phase transformations of the type “dissolution – precipitation” of nitrides. The effect of special doping (Ni, V, Al) on the processes of solid-phase alloying has been studied. It has been stated that nickel promotes the formation of nitrous austenite; vanadium and aluminum accelerate the processes of nonequilibrium dissolution of chromium nitride in FCC iron.

Впервые исследована возможность механического легирования азотом сталей и сплавов с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками. Методами ЯГР, ТЭМ и РСА в железе и сплавах Fe-(Cr, V, Ni, Al) показано механоактивируемое растворение дисперсных нитридов Fe₄N и CrN в поверхностных слоях и порошковых смесях сталей [1, 2]. В процессе деформационно-индуцируемых фазовых превращений типа «растворение-выделение» нитридов получены пересыщенные азотом кристаллические твердые растворы и вторичные, чрезвычайно дисперсные нитриды – сформированы высокоазотистые нанокompозиты. Исследовано влияние специального легирования (Ni, V, Al) на процессы твердофазного сплавления. Установлено, что никель способствует образованию азотистого аустенита, ванадий и алюминий – ускоряют процессы неравновесного растворения нитрида хрома в ГЦК железе [3]. Отжиг механически сплавленных образцов способствует полному выходу алюминия и ванадия с сохранением хрома в позициях замещения ОЦК твердого раствора железа и выделению чрезвычайно дисперсных вторичных нитридов хрома, алюминия и ванадия.

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ (№ 10-03-00113, 11-02-00224 и 12-03-00040), междисциплинарного проекта 12-М-23-2031, Президиума РАН (№ 12-П-2-1043) и Президиума УрО РАН (№ 12-У-2-1020).

1. В.А. Шабашов, С.В. Борисов, А.В. Литвинов, А.Е. Заматовский, Н.Ф. Вильданова, В.И. Воронин, О.П. Шепатовский. ФММ, 2009, 107, 6, 645-656.

2. В.А. Шабашов, С.В. Борисов, А.В. Литвинов, В.В. Сагарадзе, А.Е. Заматовский, К.А. Ляшков, Н.Ф. Вильданова. ФММ, 2012, 113, 5, 517-531.

3. V.A. Shabashov, K.A. Kozlov, K.A. Lyashkov, A.V. Litvinov, G.A. Dorofeev, S.G. Titova. Mat. Sci. Eng A, in press.

MOSSBAUER ANALYSIS OF Fe ION STATE IN LiFePO₄ CATHODE MATERIALS FOR Li-Ion BATTERIES

Kamzin A.S.¹, Bobyl A.V.¹, Ershenko E.M.¹, Terukov E.I.¹, Agafonov D.V.², Valiullin A.A.³

¹*Ioffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021*
²*Saint Petersburg Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, 190013, Russia*

³*Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*
kamzin@mail.ioffe.ru

Among the available stationary power sources, rechargeable lithium-ion batteries substantially impact the areas of energy storage, energy efficiency and advanced vehicles. Lithium iron phosphate (LiFePO₄) [1], is gaining significant attention as cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries, because of its relatively low cost, high discharge potential (very flat voltage curve around 3.4 V versus Li/Li+), large specific capacity (170 mAh/g), good thermal stability, excellent cycling performance, low toxicity, and safe nature. The purpose of this paper is to study the state of the valence and local coordination states of Fe ions in the cathode materials lithiated iron phosphate consisting of crystals of LiFePO₄, and the search for correlations between structural, physical-chemical properties of the original rechargeable LiFePO₄ and performance (capacity and efficiency). For studies were selected for the four industrial cathode material LiFePO₄ for rechargeable lithium-ion batteries and sample LiFePO₄, obtained by the original technology SPbSTI (TU) [2]. Mathematical processing of experimental Mossbauer spectra (Figure 1) showed consisting of two doublets of overlapping and not observed lines, indicating the presence of another phase. From the experimental spectra using the special program were obtained hyperfine parameters listed in Table I. The obtained values of δ and ϵ , similar to the crystal structure of olivine LiFePO₄. This means that the crystallization of LiFeP predominantly formed crystals of LiFePO₄. We can assume that the mechanism of formation of the cathode material based on LiFeP could be as follows: First, LiFePO₄ crystals are formed with a large number of ions Fe²⁺, and then precipitated crystals Li₃Fe₂(PO₄)₃. Heat treatment at high temperature accelerates the process and, therefore, to suppress the oxidation

of Fe²⁺ to Fe³⁺ in the reducing atmosphere is required.

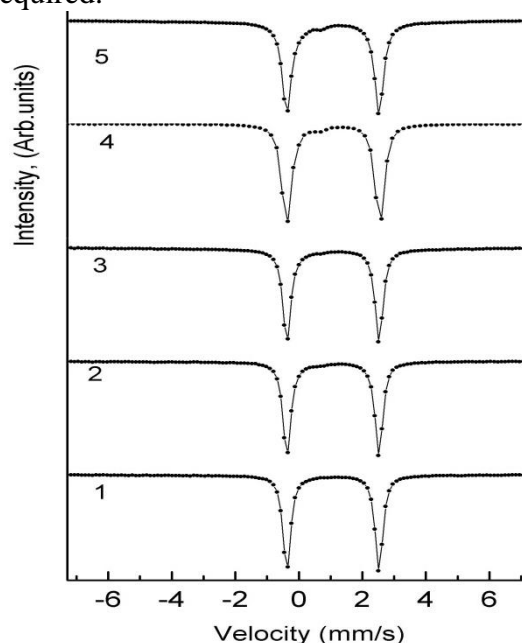


Figure 1. Experimental Mössbauer spectra of cathode material LiFePO₄: industrial (1-4) and obtained at SPbSTI(TU) (5).

Table I:

N	Fe	δ , mm/s	ϵ , mm/s	Γ , mm/s	S (%)
1	Fe3+	0.983	2.932	0.336	92
	Fe2+	0.306	0.628	0.575	8
2	Fe3+	0.961	2.880	0.342	93
	Fe2+	0.613	1.035	0.468	7
3	Fe3+	0.985	2.973	0.315	95
	Fe2+	0.525	0.874	0.490	5
4	Fe3+	0.981	2.926	0.281	96
	Fe2+	0.218	0.762	0.565	4
5	Fe3+	0.982	2.930	0.277	98
	Fe2+	0.200	0.921	0.342	2

Sample 1 – OCELL Techn, China, 2 – P1 Canada, 3 – P2 Canada, 4 – SpbIT(TU), 5 – Golden Light, China.

[1] M.S. Whittingham, Lithium Chemical Reviews. 2004, 104, 4271. [2] Yu.A.Bistrov, E.N.Kudriavtsev, B.V.Kirianov a.o., Izvestia of Institute of Technology (in Russian) 2010, №7, 3

НОВЫЕ АНИЗОТРОПНЫЕ МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ

Киселева Т.Ю.¹, Жолудев С.И.¹, Ильиных И.А.², Григорьева Т.Ф.³, Новакова А.А.¹.

¹Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия,

²Научно исследовательский Технический Университет, МИСИС, Москва, Россия

³Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

Kiseleva.Tyu@gmail.com

NEW ANISOTROPIC MAGNETOSTRICTIVE COMPOSITES FOR FUNCTIONAL SMART DEVICES

Kiseleva T.Yu.¹, Zholudev S.I.¹, Il'inykh I.A.², Novakova A.A.¹.

¹Moscow M.V.Lomonosov State University, Department of Physics, Moscow, Russia,

²National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia

³Institute of solid state chemistry and mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

Kiseleva.Tyu@gmail.com

Metall/polymer composites have been synthesized combining a polymer with polycrystalline powders of well-known magnetostrictive material Fe-Ga to achieve a considerable magnetic response. Magnetostrictive Fe-Ga alloy particles have been obtained by optimized mechanosynthesis.. Ultrasonic homogenization of particle distribution and their subsequent orientation in a polymer matrix was performed.. The conditions of mechanosynthesis for the controlled magnetostrictive microstructure and size formation of Fe-Ga alloy particles were defined during a set of experiments by Mossbauer spectroscopy, X-ray diffraction and TEM. Spatial anisotropy of the FeGa/polymer composite have been analysed by conversion electron Mossbauer spectroscopy and SEM. Magnetostrictive response and mechanical storage modulus via matrix type and particle orientation have been analysed by magnetomechanical and termomechanical analysis in order to reveal the factors determining promising functional properties of the new material for future applications as actuators, magnetic sensors and positioning systems.

В работе исследовались новые металл/полимерные композиты, представляющие собой пространственно ориентированные в полимерной матрице частицы магнитострикционного сплава Fe-Ga. Для создания такого композита методом направленного механосинтеза железа и галлия были получены частицы определенного фазового состава и размера. Оптимальные условия для их формирования были определены из серии экспериментов, сопровождавшихся мессбауэровскими, рентгеновскими и ТЕМ исследованиями [1-2]. В качестве связующей полимерной матрицы при создании FeGa/полимер-композитов использовались два типа полимеров, обладающих разной эластичностью. Пространственная анизотропия сформированных композитов была проанализирована методами конверсионно-электронной мессбауэровской спектроскопии и SEM. Анизотропия магнитострикционных и механических свойств исследовалась в зависимости от типа матрицы, концентрации и направленной ориентации частиц. Все это позволило определить факторы, определяющие функциональные свойства композитного материала, который представляется чрезвычайно перспективным для создания интеллектуальных материалов для систем позиционирования, актюаторов и сенсорных устройств.

[1] Григорьева Т.Ф., Киселева Т.Ю., Ковалева С.В., и др. ФТТ 2012 т.113, №6

[2] Kiseleva T.Yu, Levin E.E., Grigoryeva T.F., Novakova A.A.et al., The 10th Bi-National Workshop «The Optimization of Nano- and Amorphous Materials», 2011, Jeruslem, P.1-10.

ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА БОРА В ГЦК Fe-Ni СПЛАВЕ ПРИ ХОЛОДНОЙ МЕГАДЕФОРМАЦИИ

Литвинов А.В., Шабашов В.А., Ляшков К.А., Катаева Н.В.

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

litvinov@imp.uran.ru

FORMATION OF CRYSTALLIC SOLID BORON SOLUTION IN FCC Fe-Ni ALLOY AT COLD MEGADEFORMATION

Litvinov A.V., Shabashov V.A., Kataeva N.V., Lyashkov K.A.

Deformation-induced dissolution of amorphous and crystal boron and also of orthorhombic boron nitride in FCC Fe-Ni alloys matrix has been investigated with the methods of Mossbauer spectroscopy, magnetic susceptibility and X-ray diffraction analysis by compression shear in Bridgman anvils. Formation of boron solid solution in Fe-Ni alloy matrix has been revealed in the mechanosynthesis process. Growth of inner effective magnetic field, Curie point and crystal lattice period of invar alloys has been detected. Conclusion about formation of supersaturated crystal boron interstitial solid solution in FCC Fe-Ni alloys has been made.

По данным мёссбаэровской спектроскопии, магнитной восприимчивости и рентгеноструктурного анализа установлено деформационно-индуцированное растворение частиц бора и нитрида бора в металлических матрицах при сдвиге под давлением во вращающихся наковальнях Бриджмэна [1, 2]. В результате растворения в ГЦК матрице Fe-Ni сплава формируется пересыщенный твердый раствор внедрения бора с концентрацией 1...3 ат.%. Пересыщенный твердый раствор нестабилен и сосуществует с метастабильными боридами типа $(\text{FeNi})_3\text{B}$.

Рост $\langle H \rangle$ и T_C железоникелевого сплава инварного диапазона при механическом синтезе его с борсодержащими компонентами сопоставим с аналогичным ростом этих магнитных характеристик для случаев легирования углеродом и азотом.

По данным электронной микроскопии, обнаруживается формирование субмикроструктуры в матрице инвара с многочисленными наноразмерными частицами боридных фаз и включений нерастворившегося бора. Механический синтез пересыщенного твердого раствора бора в кристаллической матрице Fe-Ni аустенита позволяет использовать холодную пластическую деформацию сдвигом под давлением для создания вторичных наноборидных фаз.

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ (№ 10-03-00113, 11-02-00224 и 12-03-00040), Президиума РАН (№ 12-П-2-1043) и Президиума УрО РАН (№ 12-У-2-1020).

1. В.А. Шабашов, А.В. Литвинов, Н.В. Катаева, К.А. Ляшков, С.И. Новиков, С.Г. Титова. ФММ, 2011, 112, 3, 262-272.

2. V.A. Shabashov, A.V. Litvinov, K.A. Lyashkov, N.V. Kataeva, S.I. Novikov, S.G. Titova. High Pressure Research, 2011, 31, 4, 620-633.

MÖSSBAUER AND X-RAY STUDIES OF MgO-Fe NANOCOMPOSITE

Nadutov V. M., Vojnash V. Z., Perekos A.O., Svistunov E. O.

G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine

nadvl@imp.kiev.ua

This work aimed to consider the structure, phase composition and hyperfine interactions in MgO–Fe nanocomposite. The method for mixed magnesium–iron oxides ($\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}$) and ($\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}$) synthesis with the variation of iron concentration within the wide range by means of decomposition of mixed magnesium–iron $[(\text{Mg}_x\text{Fe}_y)\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ oxalates as precursors was proposed. The MgO – α -Fe composite was derived by selective reduction of ($\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}$) and ($\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}$) powders in Ar + H₂ gas mixture at 600, 800, 1000°C. In order to reveal the effect of oxygen on phase content of powders the treatments were carried out in air, pure argon (99,999%) and vacuum.

Phase detection and identification was carried out by X-ray diffraction analysis (Co radiation). The nature of iron species in powders was determined by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. The spectra were recorded at room temperature with constant acceleration spectrometer using ⁵⁷Co(Cr) source.

It was revealed that the ⁵⁷Fe Mössbauer spectrum of the mixed magnesium–iron oxides consists of two doublets ($\delta_{d1} = 1,07\text{ mm/s}$ and $\Delta_{d1} = 0,70\text{ mm/s}$, $\delta_{d2} = 1,06\text{ mm/s}$ и $\Delta_{d2} = 1,20\text{ mm/s}$) and singlet ($\delta_{m1} = -0,06\text{ mm/s}$). The doublet d1 corresponds to Fe²⁺ in ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$)O solid solution and the doublet d2 is related to clusters of defects. The singlet was identified as superparamagnetic α -Fe particles of 5-6 nm in size. It was shown that Mössbauer spectrum of the MgO – α -Fe composite (after 100°C) consists off two doublets ($\delta_{d1} = 1,07\text{ mm/s}$ and $\Delta_{d1} = 0,34\text{ mm/s}$, $\delta_{d2} = 0,31\text{ mm/s}$ and $\Delta_{d2} = 0,79\text{ mm/s}$) corresponding to Fe²⁺ except Mg²⁺ and Fe³⁺ positions respectively and the sextet with the hyperfine parameters corresponding to α -Fe.

It was shown that decomposition of mixed magnesium–iron oxalate in Ar of high purity results in appearance of large-scale magnetite of approximately 100 nm of particles, which at low temperature decomposition in Ar + H₂ gas mixture transform to large-scale iron. The MgO – α -Fe composite after high temperature decomposition contains two type of Fe particles: large-scale ones decomposed from magnetite and small-scale particles obtained by lamination of magnesium–iron oxide on a magnesium oxide and iron.

EMISSION MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF GRAIN BOUNDARIES OF POLY- AND SUBMICROCRYSTALLINE Mo

Popov V.V., Sergeev A.M.

Institute of Metal Physics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

vpopov@imp.uran.ru

Grain boundaries in poly- and submicrocrystalline Mo have been studied by the emission nuclear gamma resonance (NGR) spectroscopy. The studies were carried out with the ^{57}Co Mössbauer isotope which was inserted in grain boundaries by electrolytic deposition and further diffusion annealing. The first annealing was carried out at temperatures when the volume diffusion is suppressed. After this annealing heat treatments were carried out at sequentially increased temperatures, and after every annealing a NGR spectrum was taken. The procedure of specimens-sources preparation is described in [1].

The specimens of polycrystalline Mo before the specimens-sources preparation were subjected to the stabilizing annealing at 1200°C . Grain sizes after such treatment were about $30\ \mu\text{m}$, and the state of grain boundaries was close to equilibrium. The specimens of submicrocrystalline Mo were obtained by high pressure torsion at 350°C and the pressure of 6 Gpa by 5 revolutions of anvils.

In the emission spectra of polycrystalline Mo there are two components at all the annealing temperatures studied, one of which is formed by the Mössbauer atoms located in grain boundaries and another one by the atoms localized in near-boundary areas. Based on the values of isomer shifts of these components it has been concluded that Co atoms diffuse in Mo grain boundaries by the interstitial mechanism. Based on temperature dependences of relative intensities of spectral lines the segregation factor of Co in Mo and its temperature dependence have been determined. Besides, the temperature at which the outflow of Co atoms from grain boundaries into the crystallite volume starts.

The emission Mossbauer studies of submicrocrystalline Mo have shown that after the annealing at 350°C there are also two components in the spectrum as in case of polycrystalline Mo, and the grain-boundary diffusion also proceeds by the interstitial mechanism. However, the state of grain boundaries in poly- and submicrocrystalline Mo after such annealing considerably differs, because at severe plastic deformation the non-equilibrium boundaries are formed and their state is retained after the 350°C annealing. It has also been found that at HPT at 350°C the zone of predominantly grain-boundary diffusion is enriched in impurities, particularly, in oxygen, as well as in structural vacancies.

In specimens annealed at 400°C , along with components formed by the atoms located in non-equilibrium grain boundaries and their near-boundary areas there appear two additional components the parameters of which are close to those of spectral components of polycrystalline Mo. These additional two components are formed because at heating a part of boundaries lose their non-equilibrium state, and interstitial impurities disappear in them. It is demonstrated that beginning from 600°C there are practically no more initial non-equilibrium boundaries formed at severe plastic deformation, and the state of grain boundaries is practically the same as in the polycrystalline Mo.

The work has been done with partial support of the Presidium of RAS and RFBR (project No. 10-03-00530).

1. V.V. Popov, Defect and Diffusion Forum, 2006, 258-260, 497-508.

**INTERPLAY BETWEEN LOCAL STRUCTURE AND MAGNETIC INTERACTIONS
IN NaFeAs STUDIED BY ^{57}Fe MÖSSBAUER SPECTROSCOPY**

Presniakov I.A., Morozov I.V., Sobolev A.V., Roslova M.V., Volkova O.S., Vasiliev A.N.
Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Detailed ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy measurements on superconducting ($T_{\text{SC}} \approx 10$ K) NaFeAs powder crystals have been performed. This compound shows successive phase transitions: tetragonal-to-orthorhombic structural transition at $T_{\text{S}} \approx 57$ K and antiferromagnetic (AFM) transition at $T_{\text{N}} \approx 45$ K [1]. The ^{57}Fe spectra recorded in the paramagnetic temperature range ($T > T_{\text{N}}$) were discussed supposing Fe^{2+} ions are located in distorted tetrahedral (FeAs_4) polyhedra. Our results reveal that the structural transition ($T \approx T_{\text{S}}$) has little effect on the electronic structure of iron atoms while the development of the AFM order ($T \leq T_{\text{N}}$) induces a redistribution of the charge at ^{57}Fe nuclei. In the low-temperature range, the spectra show a diffuse resonance absorption structure, which evidences for the existence of a continuous distribution of hyperfine fields H_{Fe} at ^{57}Fe nuclei. The shape of these spectra could be fitted with an incommensurate spin density wave (IC-SDW) distribution, or as superposition of a magnetic and nonmagnetic component (30 – 40 % area proportions), which perhaps appears owing to the formation of a microdomain structure or phase separation [2]. Using the simple two site model, we find the Mössbauer spectra give consistent and physically reasonable ^{57}Fe hyperfine parameters over the whole temperature range. By fitting the temperature $H_{\text{Fe}}(T)$ dependence we showed that magnetic phase transition ($T \approx T_{\text{N}}$) is more second-order-like than that for another iron-based superconductors [2].

- [1] K. Kitagawa, Y. Mezaki, K. Matsubayashi et al. J. Phys. Soc. Japan. 80 (2011), 033705
[2] M.D. Lumsden and A.D. Christianson. J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 203203

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ FeCo/SiO₂ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ РАЗМОЛЕ

Ломаева С.Ф.¹, Маратканова А.Н.¹, Елсуков Е.П.¹, Петров Д.А.², Розанов К.Н.²

¹Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук, Ижевск, Россия

²Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук, Москва, Россия

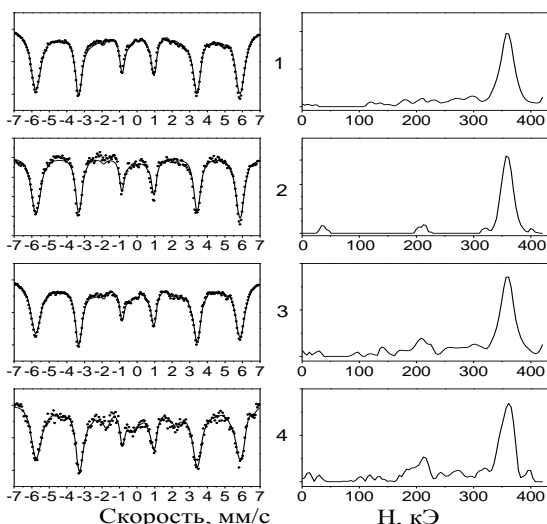
LomayevaSF@mail.ru

STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS IN FeCo/SiO₂ SYSTEM UNDER HIGH-ENERGY MILLING

Lomayeva S.F., Maratkanova A.N., Yelsukov E.P., Petrov D.A., Rozanov K.N.

The Fe₇₀Co₃₀/SiO₂ alloy produced with high-energy milling is studied. It is shown that the particles obtained with the maximum milling time have sizes of 0.5 – 5 μm. The particles are coated with a thin layer SiO₂ and contain up to 10% mass of the Fe carbide. The saturation magnetization and coercivity are governed by the phase composition of the particles while the microwave permittivity of the composites does not change significantly in the studied frequency range. With the decrease of particles size the imaginary part of the microwave permeability reduces significantly at frequencies below 1 GHz.

Сплавы FeCo широко применяются в различных областях науки и техники благодаря своим свойствам – высокая температура Кюри, высокая намагниченность насыщения, высокая проницаемость. СВЧ магнитные свойства нанокристаллических магнитных сплавов на основе FeCo, полученных высокоэнергетическим размолотом, являются в последнее время объектом интенсивных исследований. Метод высокоэнергетического размола, особенно в присутствии различных добавок к среде размола, позволяет добиться необходимых размеров, анизотропии формы частиц, что обеспечивает высокие значения магнитной проницаемости получаемых композитов.



Мёссбауэровские спектры и функции распределения P(H). 1-4 – t_{раз} = 6, 12, 24, 48 ч соответственно.

диэлектрической и магнитной проницаемости в диапазоне частот 0.1 – 10 ГГц. Уменьшение размера ферромагнитных частиц подавляет магнитные потери при частотах ниже 1 ГГц.

В данной работе методами рентгеноструктурного анализа, Мессбауэровской и Оже-спектроскопии исследован структурно-фазовый состав систем Fe₇₀Co₃₀/SiO₂, полученных высокоэнергетическим размолотом в ацетоне в течение 6-48 ч.

В процессе размола происходит уменьшение размера частиц, капсулирование их в пленку SiO₂, насыщение сплава продуктами деструкции ацетона – углеродом и кислородом, образование оксидов, карбидов и силикокарбидов Fe. Уход некоторого количества железа из сплава Fe₇₀Co₃₀ в оксидные и карбидные фазы приводит к обогащению сплава кобальтом до 40 ат. %. Изменение фазового состава частиц влияет на удельную намагниченность насыщения и коэрцитивную силу, но не сказывается на диэлектрической и магнитной проницаемости в диапазоне частот 0.1 – 10 ГГц. Уменьшение размера ферромагнитных частиц подавляет магнитные потери при частотах ниже 1 ГГц.

**МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ
АУСТЕНИТНЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЬ-ТИТАН**

Сагарадзе В.В., Земцова Н.Д., Ануфриева Е.И., Шабашов В.А.
Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
korshunov@imp.uran.ru

**MOESSBAUER STUDY OF THE AGING PROCESSES OF AUSTENITIC ALLOYS
IRON-NICKEL- TITANIUM**

Sagaradze V.V., Zemtsova N.D., Anufrieva E.I., Shabashov V.A.

Investigated the development of diffusion processes during the aging is evaluated the nature of the concentration and magnetic heterogeneity of the aged alloy N36T2. Besides the general depletion of austenitic matrix during the aging, Moessbauer data reflect the appearance of essential concentration gradients on nickel in the separate microvolumes of alloy. This made it possible to explain high Invar strengthening of the aged alloys with a decrease in the temperature lower than the Curie temperature.

Исследовано развитие диффузионных процессов при старении и оценен характер концентрационной и магнитной неоднородности состаренного сплава инварного состава Н36Т2. Кроме общего обеднения аустенитной матрицы при старении, мессбауэровские данные отражают появление существенных градиентов концентрации по никелю в отдельных микрообъемах сплава. Анализ мессбауэровских спектров позволяет следующим образом представить картину формирования концентрационных неоднородностей в сплаве Н36Т2. Вокруг выделившихся при старении γ' -частиц (Ni_3Ti) формируется обедненная γ -фаза (~5%), содержащая менее 25% никеля. Примерно на половине расстояния между частицами имеется ~15% γ -фазы с содержанием никеля 30,5...32,5%. Между бедными и богатыми никелем участками располагается основная масса аустенита с концентрацией никеля 30,5% и меньше. При комнатной температуре состаренный сплав Н36Т2 состоит из парамагнитных и ферромагнитных областей. Парамагнитные γ' -частицы диаметром 10 нм окружены парамагнитными малоникелевыми областями γ -фазы. Между частицами располагаются ферромагнитные при 25°C участки аустенита, соизмеримые по размерам с частицами γ' -фазы [1].

Полученные данные позволили объяснить высокое инварное упрочнение состаренных сплавов при понижении температуры ниже температуры Кюри. Как показали дилатометрические измерения, с удалением от температуры Кюри разница между линейными размерами ферромагнитных и парамагнитных участков в образцах возрастает, что является причиной возникновения микроискажений и прогрессирующего роста предела текучести с понижением температуры.

1. Сагарадзе В.В., Земцова Н.Д., Ануфриева (Старченко) Е.И., Шабашов В.А., Юрчиков Е.Е. ФММ. 1983. Т.57. С.113-121.

ЗОНДОВАЯ МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СТРУКТУРНО- ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ МЕДИ В РАЗНЫХ СРЕДАХ

Елсуков Е.П., Ломаева С.Ф., Ульянов А.Л., Ерёмина М.А.
Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия
mrere@mail.ru

PROBE MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS UNDER MECHANICAL ACTIVATION OF COPPER IN DIFFERENT MEDIA

Yelsukov E.P., Lomayeva S.F., Ul'yanov A.L., Eryomina M.A.

The results of the probe Mössbauer spectroscopy study of phase formation during mechanical milling of copper in heptane and water in a high-energy planetary ball mill are presented.

Дисперсно-упрочненные карбидами переходных металлов медные сплавы наряду с высокими твердостью и электропроводностью характеризуются повышенными прочностью, термо- и износостойкостью, стойкостью к окислению и используются в качестве относительно недорогих контактных материалов [1]. В последнее время особое внимание уделяется получению таких сплавов компактированием ультрадисперсных порошков меди, переходного металла и графита, приготовленных высокоэнергетическим размолотом в мельницах различного типа. Наименее изученными являются нанокompозиты полученные механосплавлением смеси элементарных меди, железа и графита, а исследования процессов фазообразования при механохимическом синтезе меди и железа в жидких углеводородах в качестве источника углерода до настоящего времени не проводились. С другой стороны, известно, что неизбежное присутствие примесей кислорода и сорбированной воды в порошковых нанокompозитах затрудняет процесс образования фаз карбидов переходных металлов. Механизмы совместного взаимодействия железа и меди с углеродом и кислородом при механохимическом синтезе мало изучены.

Целью данной работы стало исследование особенностей процесса механического сплавления меди и железа в гептане (C_7H_{16}) и в воде. Использование изотопа ^{57}Fe (~1.5 масс.%) позволило эффективно применить метод мёссбауэровской спектроскопии к изучению локализации атомов железа, т.к. методы структурного анализа при изучении процессов фазообразования при малых концентрациях легирующего компонента являются малоинформативными. Показано, что с увеличением длительности ($t_{MC}=0-24$ ч) механического измельчения смеси элементарных Cu и ^{57}Fe в гептане и переходом меди в наноструктурное состояние происходит интенсивное расходование ^{57}Fe и образование немагнитных фаз. Последнее проявляется в наличии дублета ($IS=0.19$ мм/с, $Q=0.50$ мм/с) и синглета ($IS=0.22$ мм/с) в мёссбауэровских спектрах, которые, по-видимому, соответствуют состоянию изолированных в матрице меди атомов железа и кластерам с двумя и более атомами железа в ближайшем окружении. Термическая обработка ($T_{отж}=600^\circ C$, $t_{отж}=1$ ч) приводит к формированию фаз цементита Fe_3C и оксида железа Fe_3O_4 . При механическом сплавлении в системе $Cu-^{57}Fe$ в воде расходование железа происходит заметно медленнее с образованием некоторой доли немагнитных фаз и с формированием значительной доли оксида Fe_3O_4 . Работа выполнена при поддержке программы Президиума УрОРАН (проект № 12-М-23-2043).

1. Copper and copper alloy castings – Properties and Applications. Publication TN 42. 1991. 60 P.

МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ОТЖИГА СПЛАВА FePd ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Клейнерман Н.М., Сериков В.В., Власова Н.И., Попов А.Г.

Институт физики металлов, Уральское Отделение Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

kleinerman@imp.uran.ru

MOSSBAUER STUDY OF STRUCTURE TRANSFORMATIONS UPON ANNEALING OF FEPD ALLOY AFTER SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Kleinerman N.M., Serikov V.V., Vlasova N.I., Popov A.G.

Mossbauer spectra of the Fe₅₀Pd₅₀ alloy after quenching, high-pressure torsion and annealings for different times, measured at 300K and treated both in the $P(H)$ representation and by fitting with a number of subspectra with the aim to follow transformations, show up in details the appearance, along with the ordered tetragonal phase, of another partially ordered one, whose presence may affect magnetic properties.

Эквиатомные сплавы FePd упорядочиваются по типу $L1_0$ и при упорядочении приобретают магнитотвердые свойства, которые существенно зависят от степени дальнего порядка. В настоящей работе на образцах FePd после интенсивной пластической деформации кручения (ИПДК) и последующего отжига достигнуто значение коэрцитивной силы $H_c = 1.75$ кЭ, которое, в 2.9 раза больше H_c отожженного недеформированного образца, но оно составляет всего 5% от поля анизотропии (35 кЭ). В [1] сообщалось, что при фазовом превращении $A1 \rightarrow L1_0$ в сплаве FePd образуется метастабильная неупорядоченная объемно-центрированная тетрагональная фаза, присутствие которой может служить причиной снижения H_c . Выполненные ранее Мессбауэровские исследования кинетики упорядочения атомов в монокристаллических, деформированных прокаткой и аэрозольных порошковых образцах сплава FePd не обнаруживали появления метастабильных фаз при превращении $A1 \rightarrow L1_0$ [2,3].

В данной работе с помощью ЯГР-спектроскопии проанализировано развитие процесса установления атомного порядка в закаленном от 950°C поликристаллическом образце FePd, подвергнутом ИПДК и серии отжигов при температуре 450°C с выдержкой от 0.5 до 40 часов. Спектры измеряли при 300K; источником служил Co^{57} в матрице Cr. Математическая обработка спектров проводилась с помощью пакета программ MTOOLS [4].

При обработке результатов эксперимента на первом этапе для всех состояний были построены двухядерные функции распределения сверхтонких полей $P(H)$ для вкладов с кубической и тетрагональной симметрией, анализ которых позволил описать процесс перераспределения атомов между фазами $A1$ и $L1_0$. На следующем этапе для разделения вкладов от областей с разной степенью тетрагональности проведен анализ параметров, полученных из разложения спектров на подспектры с шириной линий равной инструментальной ширине линий эталонного образца α -Fe. Количество подспектров менялось в зависимости от времени отжига. Полученные результаты описывают процесс появления неупорядоченной тетрагональной фазы, для которой значения сверхтонких полей укладываются в промежутке между 260 кЭ для $L1_0$ и 325 кЭ для $A1$, а квадрупольный сдвиг на 50% меньше чем для упорядоченной составляющей.

Работа поддержана УрО РАН (проект № 12-П-23-2005).

1. Н.И. Власова, Н.Н. Щеголева, А.Г. Попов, Г.С. Кандаурова. ФММ, 2010, 110, 470-485.
2. В.А. Цурин, Е.Е. Юрчиков, А.З. Меньшиков. ФТТ, 1975, 17(10), 2915-2921.
3. В.А. Цурин, А.Е. Ермаков. ФММ, 1980, 50(6), 1271-1275.
4. В.С. Русаков. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы, 2010.

МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПОРОШКОВ Fe И Al В АТОМНОМ СООТНОШЕНИИ Fe₃₂Al₆₈ И Fe₁Al₉₉

Елсуков Е.П.¹, Протасов А.В.¹, Ульянов А.Л.¹, Колодкин Д.А.²

¹Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

²Ижевский Государственный Технический Университет им. М.Т. Калашникова,
Ижевск, Россия

E-mail: denchkol88@gmail.com

MÖSSBAUER STUDIES OF PHASE FORMATION UNDER HIGH ENERGY MECHANICAL TREATMENT OF Fe AND Al POWDERS AT 32:68 AND 1:99 ATOMIC RATIO

E.P. Yelsukov¹, A.V. Protasov¹, A.L. Ulyanov¹, D.A. Kolodkin²

¹Physical-Technical Institute UrB RAS, Izhevsk, Russia

²Izhevsk State Technical University by M.T. Kalashnikov, Izhevsk, Russia

The solid state reactions under mechanical alloying of elementary Al and Fe powders in Fe₃₂Al₆₈ and Fe₁Al₉₉ systems have been studied by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction and Auger-spectrometry.

The microscopic model of the initial stage of mechanical alloying in binary system on the basis of Fe and Al is offered. The model contains nanocrystalline state formation in FCC Al, penetration of Fe atoms along Al grain boundaries, the isolated atoms of Fe and Fe-Al clusters formation in the distorted close-to-boundary zones of Al matrix interfaces, which are subsequently transformed to amorphous phase.

Two stages of mechanical alloying process of pure components mixture of Fe and Al at 32:68 atomic ratio are defined.

Методами мёссбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции, оже-спектрометрии были исследованы твердофазные реакции в системах Fe₃₂Al₆₈ и Fe₁Al₉₉ при механическом сплавлении элементарных порошков Al и Fe.

Предложена микроскопическая модель начальной стадии механического сплавления в бинарной системе на основе алюминия с железом. Модель включает в себя формирование нанокристаллического состояния в ГЦК Al, проникновение атомов Fe по границам зерен Al, формирование в приграничных искаженных зонах интерфейсов Al матрицы изолированных атомов Fe и кластеров Fe-Al, которые затем трансформируются в аморфную фазу.

Определены две стадии процесса механического сплавления бинарной смеси чистых компонентов Fe и Al в атомном соотношении Fe(32)Al(68). На первой стадии в ГЦК Al растворяется до 2 ат.% Fe и в интерфейсах формируется аморфная фаза состава Fe₂₅Al₇₅ в количестве 70 ат.% при завершении начальной стадии. В интерфейсах α-Fe формируется разупорядоченная ОЦК фаза состава Fe₆₆Al₃₄, в интерфейсах которой обнаружены сегрегации Al в количестве 12 ат.%. На второй стадии аморфная фаза кристаллизуется в орторомбический интерметаллид Fe₂Al₅. Остаточное α-Fe, ОЦК Fe₆₆Al₃₄ и сегрегированный Al формируют ОЦК фазу состава Fe₃₅Al₆₅.

Подтверждена гипотеза Бутягина, Повтугара о корреляции скорости расходования чистых компонентов и возможности их сегрегирования от пределов текучести сплавляемых элементов Al и Fe.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 10-03-00077 и гранта Президиума УрО РАН для молодых ученых (проект 11-2-НП-654)).

ВЛИЯНИЕ ФРИКЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ ХРОМОМАНГАНЦЕВОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

Шабашов В.А., Коршунов Л.Г., Сагарадзе В.В., Черненко Н.Л.,
Литвинов А.В., Ляшков К.А., Заматовский А.Е.
Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия
korshunov@imp.uran.ru

EFFECT OF FRICTIONAL IMPACT FOR NITROGEN DISTRIBUTION IN HIGH-NITROGEN CHROMIUM-MANGANESE AUSTENITIC STEEL

Shabashov V.A., Korshunov L.G., Sagaradze V.V., Chernenko N.L.,
Litvinov A.V., Lyashkov K.A., Zamatovsky A.E.

The detection of the possibilities of deformation-induced dissolution of chromium nitrides under frictional effect and the influence of this process on the tribological properties of steel G22X18A0.8 was the purpose of this work. It is stated that after the frictional effect (adhesive wear) and shear under pressure deformation in Bridgman anvils the dissolution of chromium nitride and formation of nitrogen solid solution in austenite take place.

Нержавеющие хромоманганцевые аустенитные стали, содержащие 0,3-0,8 масс. % азота, обладают благоприятным комплексом механических, коррозионных и трибологических свойств, что позволяет рассматривать данные стали в качестве перспективного конструкционного материала для новой техники. Трибологические свойства металлических материалов во многом определяются структурными превращениями, происходящими в зоне фрикционного контакта материалов. Интенсивная пластическая деформация обуславливает образование в приповерхностном слое металлов и сплавов нанокристаллических структур трения, а также инициирует развитие процессов растворения (диссоциации) таких высокопрочных фаз, как специальные карбиды [1].

Целью работы являлось установление возможности деформационно-индуцированного растворения нитридов хрома в аустенитной высокоазотистой стали 05Г22Х18А0,8 в условиях сухого трения скольжения на воздухе при отсутствии заметного фрикционного нагрева. Сталь содержала различное количество нитридной фазы – Cr₂N, имеющей тонкопластинчатую морфологию, которая была получена в результате реализации прерывистого (ячеистого) распада аустенита при 800°С [2]. В качестве основного метода исследования использована мессбуэровская спектроскопия. Установлено, что при фрикционном нагружении в условиях преимущественно адгезионного механизма изнашивания стали имеет место растворение нитридов хрома и с переходом атомов азота в γ-твердый раствор.

Проведена количественная оценка азотной составляющей в мессбуэровском спектре закаленной стали от 1100°С стали, а также выявлена кинетика деформационного растворения тонкопластинчатых нитридов, выделившихся в стали при старении. Показано, что наибольший уровень насыщения аустенита азотом достигается у закаленной стали в результате растворения сохранившихся в ней после закалки нитридов. Увеличение степени ячеистого распада (объемной доли его продуктов) снижает уровень насыщения аустенита азотом. Рассмотрено возможное влияние деформационного растворения нитридов на износостойкость азотсодержащих аустенитных сталей.

Работа поддержана проектами РФФИ (№ 10-03-00113 и 12-03-00040) и Президиума УрО РАН (№ 12-У-2-1020).

1. В.А. Шабашов, Л.Г. Коршунов, А.Е. Заматовский, А.В. Литвинов, В.В. Сагарадзе, И.И. Косицына. ФММ, 2012, в печати.

2. Л.Г. Коршунов, Ю.Н. Гойхенберг, Н.Л. Черненко. ФММ, 2000, 90, 2, 107-114.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДЛЯ МЕХАНОСИНТЕЗА УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ МАТЕРИАЛОВ

Козлов К.А., Сагарадзе В.В., Шабашов В.А., Литвинов А.В., Катаева Н.В.
Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия
kozlov@imp.uran.ru

USING OF PRELIMINARY SURFACE OXIDATION FOR MECHANICAL SYNTHESIS OF OXIDE STRENGTHENED MATERIALS

Kozlov K.A., Sagaradze V.V., Shabashov V.A., Litvinov F.V., Kataeva N.V.

The alternative energy-saving method of production of oxide dispersion-hardened (ODH) steels using the low-stable to deformation iron oxides is presented in the work. Oxides here can either be added to the initial mixture in the powder form, or be formed at heating of steel powders in the air. It is shown that in both cases the dissolution of initial iron oxides at mechanical activation and the formation of disperse oxides of alloying elements under the subsequent thermal treatment take place.

Создание новых материалов, обладающих повышенными характеристиками прочности и радиационной стойкости, является важной задачей материаловедения. Одним из наиболее перспективных классов радиационно-стойких жаропрочных материалов являются дисперсно-упрочненные оксидами (ДУО) стали и сплавы в которых упрочнение достигается за счет формирования в объеме материалов большого количества мелкодисперсных оксидных частиц. Помимо этого наличие дисперсных включений препятствует радиационному набуханию вследствие того, что они являются нейтральными стоками радиационных дефектов, способствуя их рекомбинации.

В настоящее время при производстве ДУО-сталей в качестве носителей кислорода традиционно используются оксиды иттрия с высокой энергией межатомной связи. Это требует большого времени обработки порошковой смеси в шаровых мельницах (ШМ) для растворения исходных достаточно крупных оксидов иттрия в стальной порошковой матрице. Нами был предложен альтернативный энергосберегающий метод получения ДУО-сталей с использованием малоустойчивых при деформации оксидов железа – гематита Fe_2O_3 или магнетита Fe_3O_4 . Было показано, что деформация оксидов железа в смеси с чистыми металлами Y, Ti, Zr, а также сталями, предварительно легированными этими элементами, протекает с активным растворением исходных оксидов железа и последующим образованием вторичных упрочняющих нанооксидов иттрия (титана) при высокотемпературном спекании механически легированного порошка.

Эта технология получения ДУО-сталей может быть ещё больше упрощена при использовании (в качестве исходных оксидов) поверхностных оксидов, получаемых при предварительном нагреве на воздухе мелкодисперсных порошков реакторных сталей. Было установлено, что механическая активация в шаровой мельнице поверхностно окисленных порошков железа и сталей с ОЦК и ГЦК решетками ($Fe-12Cr-2W-Y-Ti$, $Fe-36Ni-3Ti$), содержащих элементы с высоким сродством к кислороду, приводит к растворению исходных поверхностных оксидов железа и последующему образованию нанооксидов иттрия и (или) титана при отжиге. Опробованный метод механического легирования может быть реализован при создании объемных нанокристаллических сталей и сплавов для реакторного машиностроения, а также производству дешевых высокопрочных конструкционных сталей, упрочняемых оксидами железа без дополнительного использования дефицитных легирующих элементов.

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ (№ 10-03-00113 и 11-02-00224), междисциплинарного проекта 12-М-23-2031 и Президиума РАН (№ 12-П-2-1043).

АЗОТИРОВАНИЕ СТАЛЕЙ ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Ляшков К.А., Козлов К.А., Шабашов В.А., Литвинов А.В.
Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия
lyashkov@imp.uran.ru

NITRIDING OF STEELS DURING MECHANICAL ACTIVATION IN BALL MILL
Lyashkov K.A., Kozlov K.A., Shabashov V.A., Litvinov A.V.

Solid –phase mechanical dissolution of the disperse nitrides CrN in powder mixtures was presented by the methods of Mossbauer spectroscopy and X-ray diffraction analysis of iron and alloys Fe-(Cr, V, Al).

Методами мёссбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (железа и сплавов Fe-(Cr, V, Al)) показано твердофазное механическое растворение дисперсных нитридов CrN в порошковых смесях [1].

В процессе деформационно-индуцированных циклических фазовых превращений типа «растворение-выделение» нитридов получены пересыщенные азотом ОЦК кристаллические твердые растворы и вторичные, чрезвычайно дисперсные нитриды – сформированы высокоазотистые наноккомпозиты.

Исследовано влияние специального легирования матрицы железа нитридообразующими ванадием и алюминием (до 5 ат.%) на процессы твердофазного механосплавления. Установлено, что, как ванадий, так и алюминий ускоряют процессы неравновесного растворения нитрида хрома в ОЦК матрице железа. В сплаве с ванадием уже в результате растворения первичных нитридов во время помола происходит выход ванадия из матрицы и формирование вторичных нитридов ванадия.

Последующий отжиг механически сплавленных образцов способствует полному выходу алюминия и ванадия с сохранением хрома в позициях замещения ОЦК твердого раствора железа и выделением чрезвычайно дисперсных вторичных нитридов хрома, алюминия и ванадия.

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ (№ 10-03-00113, 11-02-224 и 12-03-00040), междисциплинарного проекта 12-М-23-2031, Президиума РАН (№ 12-П-2-1043) и Президиума УрО РАН (№ 12-У-2-1020).

1. В.А. Шабашов, С.В. Борисов, А.В. Литвинов, В.В. Сагарадзе, А.Е. Заматовский, К.А. Ляшков, Н.Ф. Вильданова. ФММ, 2012, 113, 5, 517-531.

ВЫДЕЛЕНИЯ ВТОРИЧНОЙ ФАЗЫ В СПЛАВАХ БЕРИЛЛИЯ ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Гладков В.П., Мартыненко С.С., Петров В.И.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

Mephistt@mail.ru

SECONDARY PHASE PRECIPITATIONS IN BERYLLIUM BY MEANS OF MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Gladkov V.P., Martynenko S.S., Petrov V.I.

Supersaturated solid solution of iron (0,11-0,32 %) decomposition and secondary phase growth in alloys based on beryllium during the long-term isothermal annealing at 500 – 600° C have been investigated by means of Mössbauer spectroscopy. The dependence of the solid solution fraction on the annealing time has been analyzed. The decomposition process by means of Avrami kinetics and growth process based on diffusion models have been analyzed. The decomposition in the coarse-cast alloys comes with the phase nucleation and growth on the dislocations. In fine-grained hot-pressed material, decomposition proceeds with the significant second phase nucleation on grain boundaries. Secondary phase Mössbauer parameters are strongly dependent on the phase precipitation location.

Методом мессбауэровской спектроскопии исследовали распад пересыщенного твердого раствора железа (0,11-0,32 %) и рост вторичной фазы в сплавах на основе бериллия, протекающий в ходе продолжительных изотермических отжигов при 500 – 600 °С. Измерения эффекта Мессбауэра проводили на спектрометре MC1101Э с источником излучения МИКХ-6 (кобальт-57 в хrome) и резонансным детектором RSDU-2A при комнатной температуре, в режиме постоянного ускорения. Стандартным поглотителем служил нитропруссид натрия. Обработка спектров проведена с помощью свертки трех линий Лоренца, предложенной нами в работе [1], что повысило достоверность расшифровки спектров.

Сняты мессбауэровские спектры горячепрессованного (ГП) бериллия с 0,12 % – 0,20 % железа и литого бериллия с 0,11 – 0,32 % железа после гомогенизации, проведенной при 1100 °С, а также после отжигов разной длительности при 500 – 600 °С. Образцы были в виде пластин толщиной от 2 до 10 мм.

Анализировали зависимость доли твердого раствора от времени отжига. Проведен анализ процесса распада твердого раствора по классификации Аврами [2] и процесса роста выпадающей фазы, по-видимому, $FeBe_x$, с помощью моделей диффузии внутри зерна и на границы зерен, предложенных нами в работе [3].

Установлено, что распад в крупнозернистых литых сплавах идет с зарождением и ростом фазы на дислокациях. В мелкозернистом горячепрессованном материале рост вторичной фазы в значительной части идет также на границах зерен. Мессбауэровские характеристики (I_s – изомерный сдвиг, Q_s – квадрупольное расщепление, Γ – ширина линии) выпадающей фазы $FeBe_x$ зависят от места выпадения: $I_s = 0,50-0,54$ мм/с, $Q_s = 0,12-0,16$ мм/с, $\Gamma = 0,10-0,16$ мм/с на дислокациях; $I_s = 0,56-0,69$ мм/с, $Q_s = 0,27-0,47$ мм/с, $\Gamma = 0,10-0,19$ мм/с на границах зерен. Установлено, что мессбауэровские характеристики выпадающей фазы зависят от относительного количества выпавшей фазы как на дислокациях, так и на границе зерен.

1. Гладков В.П., Мартыненко С.С., Петров В.П. Уточнение формы регистрируемой линии мессбауэровских спектров. Журнал прикладной спектроскопии, Т. 78, № 2, 2011.

2. Физическое материаловедение. Под ред. Р. У. Кана и П. Хаазена. М.: Металлургия, 1987. 624 с.

3. Вишнякова Т.В., Гончаренко М.С., Петров В.И., Таранов К.В. Выявление особенностей распада твердого раствора железа в техническом бериллии методом мессбауэровской спектроскопии. Известия РАН. Серия физическая, 2010, т. 74, № 3, с. 458–460.

**СВЕРХТОНКИЕ ПОЛЯ И ЛОКАЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ НА
АТОМАХ ЖЕЛЕЗА И ПРИМЕСНЫХ АТОМАХ В АМОΡФНЫХ СПЛАВАХ Fe₇₀T₅B₂₅
(T= Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)**

Покатилов В.С., Покатилов В.В

*Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и
автоматики, Москва, Россия*

E-mail: pokatilov@mirea.ru

**HYPERFINE FIELDS AND LOCAL MAGNETIC MOMENTS ON Fe AND IMPURITY
ATOMS T IN AMORPHOUS Fe₇₀T₅B₂₅ (T= Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) ALLOYS
Pokatilov V.S., Pokatilov V.V.**

Hyperfine fields and local magnetic moments of Fe and impurity T (T= Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) atoms were measured by NMR and Mossbauer methods.

В литературе отсутствуют систематические данные о влиянии 3d-примесей на магнитные свойства аморфных сплавов Fe-B. Цель работы – исследование зависимости магнитного момента на атомах железа и примесных атомах в аморфных сплавах Fe₇₀T₅B₂₅ (T= Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) методами ядерного магнитного резонанса и эффекта Мессбауэра.

Были изготовлены аморфные сплавы системы Fe₇₀T₅B₂₅ при T=Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu. Намагниченность насыщения σ измерялась при помощи вибрационного магнетометра при 77К и 239К в полях до 10 кЭ. ЯМР спектры на ядрах ¹¹B, ²⁷Al, ⁴⁵Sc, ⁵¹V, ⁵⁵Mn и ⁵⁹Co измерялись в области частот 5 – 300МГц при температуре жидкого гелия. Мессбауэровские измерения параметров сверхтонких взаимодействий были выполнены на спектрометре MS1104em при комнатной температуре и 87К на ядрах ⁵⁷Fe.

Зависимость намагниченности и среднего магнитного момента $\mu_{cp}(Fe)$ аморфных сплавов Fe₇₀T₅B₂₅ (T= Al, – примеси от Sc до Cu) от типа примесного атома имеет s-образный вид с минимумом при T=V, Cr и максимумом при T=Fe, Co, причем $\mu_{cp}(Fe)$ изменяется на 25%.

Измерены СТП на ядрах примесных атомов Al, Sc, V, Mn, Co методом ЯМР в аморфных сплавах. Измерены сверхтонкие поля на ядрах ⁵⁷Fe методом Мессбауэра аморфных сплавов Fe₇₀T₅B₂₅ при T=Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu. Обнаружена осциллирующая зависимость сверхтонких полей на ядрах ⁵⁷Fe от порядкового номера примеси в таблице Менделеева. Оценены локальные магнитные моменты на примесных атомах T в АС (Fe₇₀T₅B₂₅) из данных ЯМР и эффекта Мессбауэра на ядрах ⁴⁵Sc, ⁵¹V, ⁵⁷Fe, ⁵⁹Co.

Оценено усредненное возмущение магнитного момента атомов железа при появлении в его ближайшем окружении атомов 3d-примеси в АС Fe₇₀T₅B₂₅. Наибольшее отрицательное возмущение наблюдается при введении в сплав примесей V и Mn и наибольшее положительное возмущение наблюдается при введении Ni и Co.

Обнаружена корреляция сверхтонких полей на ядрах ⁵⁷Fe и среднего магнитного момента в аморфных сплавах Fe₇₀T₅B₂₅, причем константа сверхтонкой связи D равна 140 кГ/μВ.

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ $Fe_{75}B_{25-x}Si_x$ ($X = 0-20$)

Покатилов В.С., Покатилов В.В.

Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, Москва, Россия

E-mail: pokatilov@mirea.ru

LOCAL STRUCTURE OF AMORPHOUS $Fe_{75}B_{25-x}Si_x$ ($X = 0-20$) ALLOYS

Pokatilov V.S., Pokatilov V.V.

Local atomic and magnetic properties of amorphous $Fe_{75}B_{25-x}Si_x$ ($x = 0-20$) alloys were studied by NMR and Mossbauer methods.

Аморфные сплавы на основе FeBSi являются основой многих магнитных сплавов, имеющих практические применения. Изучение физических свойств, в том числе и магнитных свойств, и их связь с локальной структурой является важным этапом для понимания природы физических свойств этой системы сплавов и разработки новых ферромагнитных сплавов с улучшенными свойствами.

Цель настоящей работы – исследование намагниченности насыщения и локальных магнитных свойств аморфных ферромагнитных сплавов $Fe_{75}B_{25-x}Si_x$ ($x=0-20$) методами ЯМР на ядрах ^{11}B и эффекта Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe .

Аморфные и кристаллические сплавы $Fe_{75}B_{25-x}Si_x$ ($x=0, 5, 8, 10, 12, 15$ и 20) были приготовлены методом сверхбыстрой закалки расплава (методом спинингования). Сплавы приготавливались на воздухе. Образцы имели форму ленты шириной 10мм и толщиной 20-22мкм. Кристаллическая структура и аморфное состояние сплавов исследовалась рентгенографическим методом. Все исследуемые образцы сплавов были аморфными, за исключением сплава $x = 20$. Образец сплава $x=20$ получился микрокристаллическим и содержал в основном фазы $\alpha - Fe$ и Fe_2B , а также небольшие количества Fe_3Si и $FeSi$. Был проведен рентгеноспектральный анализ полученных образцов. Содержание компонентов сплавов определялось с точностью не хуже $\pm 0,1$ ат. %. Измерены намагниченность насыщения σ_0 и средние магнитные моменты на атом Fe μ методом вибрационного магнетометра при комнатной температуре и 77К в магнитных полях 10кЭ. Локальные магнитные и электронные свойства изучались методом эффекта Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe при 295 и 87К и были выполнены в геометрии поглощения, используя источник $^{57}Co(Rh)$ и спектрометр MS1104em (разработка НИИ Физики, г. Ростов-на-Дону). Обработка спектров проводилась по программам DISTRI-M [5]. Спектры ЯМР измерялись с помощью ЯМР спектрометра при 4.2К.

В области составов (0 -8) ат.%Si намагниченность σ_0 и средний магнитный момент μ слабо зависят от содержания Si в сплаве. Однако при 10 ат.%Si μ резко уменьшаются. Так как атомы бора и кремния немагнитные атомы, то мы полагаем, что это обусловлено изменением ближнего порядка в аморфных сплавах и как следствие изменением при этом локальных магнитных моментов на атомах железа. Экспериментальные спектры аморфных сплавов широкие и состоят из шести линий. В зависимости от состава они отличаются, главным образом, сверхтонкими полями и изомерными сдвигами. Форма спектра указывает на значительную магнитную текстуру, т.е вектор намагниченности лежит не в плоскости ленты.

Обнаружена корреляция между концентрационными зависимостями средних магнитных моментов μ и сверхтонким полем В на ядре ^{57}Fe В, а именно, при увеличении содержания кремния μ и В уменьшаются. Увеличение содержания кремния увеличивает сдвиг δ при росте Si: значения δ при комнатной температуре увеличиваются при росте количества Si и изменяются от 0.088 до 0.144 мм/с. Наибольшие изменения в концентрационных зависимостях μ и В обнаруживаются при ~ 8 ат.%Si, области где изменяется тип ближнего порядка. Это указывает на то, что, вероятно, локальный порядок аморфных сплавов $Fe_{75}B_{25-x}Si_x$ ($x=0-20$) различен для составов при $x=0-8$ и $x=10-20$.

INITIAL STAGE OF MECHANICAL ALLOYING OF Si WITH Fe AND STRUCTURAL DEFORMATION-INDUCED TRANSFORMATION IN Si

E.P. Elsukov¹, A.L. Ulianov¹, A.V. Protasov², V.E. Porsev¹, D.S. Rybin¹, D.A. Kolodkin³

¹*Physical-technical institute UrB RAS, Izhevsk, Russia*

²*Institute of Metal Physics UrB RAS, Russia*

³*Izhevsk state technical university, Izhevsk, Russia*

Protasov@imp.uran.ru

Presents study is aimed at examination of initial stage of mechanical alloying in binary Si-Fe system and structural evolution of Si during mechanical processing in planetary ball mills. Nanocrystalline and amorphous state was found to form in Si; however, the data on amorphization mechanisms, amount of amorphous phase and its localization in the sample are controversial. Moreover, contamination of the sample with the material of milling machines, which are commonly Fe-based, should be taken into account, but its possible effect on the sample properties still remains insufficiently explored. In present study mixtures of Si with Fe was chosen in atomic ratio 99:1.

We suggested that amorphous phase occurs not only at the particle surface, but also in so-called interface region. Experimental data show that the formation of the amorphous phase is not due to oxygen contamination of the sample. The data obtained suggest a mechanism of amorphization induced due to a decrease in crystallite size (crystallite-refinement-induced amorphization), proposed on the base of thermodynamic modeling with account of the grain boundary excess energy [1].

Our experimental results and available literature data let us formulate a microscopic model of initial stage of mechanical alloying in Si-Fe system. It includes the formation of nanocrystalline state in Si, the formation of Si amorphous phase at interfaces and grain surfaces, diffusional penetration of Fe atoms along the grain boundaries and the formation of Si-Fe clusters at the interfaces, with local environment of Fe atoms being specific for deformed α -FeSi₂ phase.

The study is supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 10-03-00077, the Presidium of the UrB RAS, project no. 12-P-23-2005.

1. T.D.Shen, C.C.Koch, T.L.McCormick, R.J.Nemanich, J.V.Huang, J.G.Huang, J. Mater. Res., 1995, 10, 1, 139.

**КИНЕТИКА АТОМНОГО МАССОПЕРЕНОСА ПРИ РАСТВОРЕНИИ
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА В УСЛОВИЯХ
НИЗКОСКОРОСТНОЙ ХОЛОДНОЙ МЕГАДЕФОРМАЦИИ**

Шабашов В.А., Сагарадзе В.В.

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

shabashov@imp.uran.ru

**ATOMIC TRANSPORT KINETICS DURING DISSOLUTION OF INTERMETALLICS
IN IRON ALLOYS AT LOW-RATE COLD MEGADEFORMATION**

Shabashov V.A., Sagaradze V.V.

Deformation temperature and rate as a critical parameters of the process of anomalously low-temperature deformation-induced diffusion in metals is investigated for low rates $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \dots 10^{-1} \text{ c}^{-1}$.

Для понимания механизма механосплавления большое значение имеет кинетический фактор – зависимость интенсивности атомного массопереноса от условий деформирования. Критическими параметрами аномальной диффузии в металлах являются температура и скорость деформационного воздействия. В условиях импульсных воздействий при скоростях деформации $\dot{\epsilon} \sim 10^2 \dots 10^3 \text{ c}^{-1}$ в структуре, предположительно [1], генерируются междоузлия, обеспечивающие низкотемпературный атомный массоперенос. При малых скоростях деформации $\dot{\epsilon} \sim 10^{-2} \dots 10^{-1} \text{ c}^{-1}$ и в условиях повышения температуры значительную роль играют процессы распада, контролируемые большим количеством вакансий деформационного происхождения [2, 3].

В настоящем исследовании получены кинетические кривые растворения в матрице ГЦК Fe-Ni сплавов частиц интерметаллидов Ni_3Me (Me=Ti, Al, Zr, Si) в зависимости от температуры и скорости деформации в интервале температур 77...470 К и скоростей $10^{-2} \dots 10^{-1} \text{ c}^{-1}$. Влияние скорости и температуры деформации в наибольшей степени проявляется на крутом участке кинетической зависимости растворения интерметаллидов, когда преобладает ротационная мода деформации. Установлено, что кинетика растворения контролируется конкурентным развитием альтернативных процессов растворения и выделения фаз [2, 3]. Увеличение угла наклона кинетических кривых происходит, прежде всего, вследствие уменьшения подвижности неравновесных деформационных вакансий (при снижении температуры) и сокращения времени действия альтернативного процесса выделения интерметаллидов (при увеличении скорости деформации). Кроме того, показано влияние скорости деформации на изменение инкубационного периода деформации, необходимого для предварительного дробления частиц.

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ (№ 10-03-00113, 11-02-00224 и 12-03-00040), Президиума РАН (№ 12-П-2-1043) и Президиума УрО РАН (№ 12-У-2-1020).

1. Герцрикен Д.С., Мазанко В.Ф., Тышкевич В.М., Фальченко В.М. Киев: РИО ИМФ, 1999, 436 с.
2. V.A. Shabashov, V.V. Sagaradze, A.V. Litvinov. Mat.Sci.Eng. 2011, A528, 6393-6400.
3. Сагарадзе В.В., Шабашов В.А., Лапина Т.М., Печеркина Н.Л., Пилюгин В.П. ФММ, 1994, 78, 6, 49-61.

РАССЛОЕНИЕ ПО НИКЕЛЮ ПРИ МЕДЛЕННОМ ОБРАТНОМ МАРТЕНСИТНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ В СПЛАВЕ Fe-32%Ni И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ

Шабашов В.А., Сагарадзе В.В., Косицына И.И.

*Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
kositsyna@imp.uran.ru*

STRATIFICATION OF NICKEL IN SLOW REVERSE MARTENSITE TRANSFORMATION IN THE Fe-32%Ni ALLOY AND CHANGE OF THERMAL COEFFICIENT OF LINEAR EXPANSION

Shabashov V.A., Sagaradze V.V., Kositsyna I.I.

The methods of Mossbauer spectroscopy the analysis of the redistribution of nickel between α and γ phases in the process of slow reverse martensite transformation in the alloy Fe-32% Ni. Defined enrichment thin γ -crystals of nickel up to 40 wt.% that causes a change in thermal the coefficient of linear expansion. The treatment can be used to creation of new pseudo-bimetallic sensors.

Для создания сенсоров в приборах и средствах теплоавтоматики используют термобиметаллы. Термобиметаллы обычно это композиционные материалы, состоящие из двух и более различных металлических сплавов (или слоев) с разным температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР). В настоящей работе предложен способ получения термобиметалла на материале из одного металла, в котором с помощью термообработки созданы два слоя со значительной разницей в ТКЛР.

Такую двухслойную псевдобиметаллическую композицию можно получить, если с помощью термической обработки изменять ТКЛР в метастабильном инварном сплаве, Fe-32%Ni сформировать по толщине 2 слоя: один с аустенитной структурой (ТКЛР = $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), другой сформировать при медленном нагреве при $\alpha \rightarrow \gamma$ обратном мартенситом превращении, получая концентрационно неоднородной аустенит с более высоким значением ТКЛР.

В работе исследован метастабильный аустенитный инварный Fe-Ni сплав, содержащий 32,2 мас.% никеля и 0,01 мас.% углерода, точка $M_n = -100 \text{ } ^\circ\text{C}$, $A_n = 360 \text{ } ^\circ\text{C}$, $A_k = 520 \text{ } ^\circ\text{C}$, точка Кюри = $140 \text{ } ^\circ\text{C}$. Формирование концентрационно неоднородного аустенита проводилось в несколько этапов: сплав закаливали и охлаждали в жидком азоте в результате чего получали в структуре 80 % мартенсита, который медленно нагревали со скоростью $0,2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температур $400\text{--}530 \text{ } ^\circ\text{C}$, затем для завершения $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения 10 мин выдерживания при $600 \text{ } ^\circ\text{C}$. После термообработки аустенитный инвар Н32 с первоначальным значением ТКЛР = $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ имел существенно большее значение ТКЛР до $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

В работе методами мессбауровской спектроскопии произведен анализ перераспределения никеля между α и γ фазами в процессе обратного мартенситного превращения. Показано, что обогащение тонких γ -кристаллов никелем происходит до 40 мас.% и более, при одновременном обеднении никелем окружающего мартенсита, в соответствии с диаграммой равновесия. Внутреннее эффективное поле на ядре ^{57}Fe в обогащенном никелем аустените повышается от 230 кЭ до 300 кЭ. В спектрах можно выделить три подспектра: секстет с $H_{\text{эфф}} = 300 \text{ кЭ}$, температура Кюри $T_c = 400 \text{ } ^\circ\text{C}$, площадь подспектра $S_1 = 20\%$, секстет с $H_{\text{эфф}} = 230 \text{ кЭ}$ А/м, $T_c = 140 \text{ } ^\circ\text{C}$, $S_0 = 50\%$ и синглет с $T_c \leq 20 \text{ } ^\circ\text{C}$, $S_2 = 30\%$. Площади составляющих подспектров приблизительно соответствуют количеству структурных составляющих аустенита.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №12-03-00013).

ИЗМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТИТА ПРИ ОТЖИГЕ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Счастливец В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Клейнерман Н.М., Сериков В.В.
Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

tabat@imp.uran.ru

EFFECT OF ANNEALING OF CARBON STEEL ON CHANGES IN CRYSTAL STRUCTURE OF CEMENTITE

V.M. Schastlivtsev, T.I. Tabatchikova, I.L. Yakovleva, N.M. Kleinerman, V.V. Serikov

It is shown that the NGR spectra of cementite undergo changes upon annealing of carbon steel at a temperature below A_{c1} where no phase transformations occur in the steel. The distribution function of hyperfine fields is considered. The changes in the NGR spectra of cementite testify to variations in the nearest neighborhood of iron atoms in cementite and allow conclusions to be made that the evolution of the cementite structure is related to a rearrangement of the carbon sublattice of cementite in the course of annealing of carbon steel.

Ранее нами было показано, что ЯГР спектры цементита претерпевают изменения при отжиге углеродистой стали при температуре ниже A_{c1} , когда в стали не должно происходить никаких фазовых превращений. Это указывало на изменение ближайшего окружения атомов железа в решетке цементита.

В настоящей работе предпринята попытка более подробно изучить это явление. Исследовали стали У8 и У15. Перлитную структуру в них получали в результате изотермического превращения при 500°C при наименьшей выдержке, достаточной для завершения фазового превращения. Последующие отжики проводили при 650°C и 700°C , то есть ниже точки A_1 , при выдержках от 5 до 1200 мин. Изучение структуры цементита проводили с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре STADI-P. ЯГР спектры получали на спектрометре ЯГРС-4М, источником квантов служил ^{57}Co в матрице хрома.

Первоначально анализ ЯГР спектров проводился с учетом модельных представлений, то есть путем разложения спектра цементита на различное число секстетов. Спектр «свежего» цементита описывается одним секстетом, а спектр цементита после дополнительного отжига при 650°C описывается двумя секстетами. Такую эволюцию спектра можно объяснить тем, что после перлитного превращения при низкой температуре (500°C) атомы углерода располагаются в октаэдрической конфигурации, которой соответствует один секстет линий, тогда как при дополнительном отжиге реализуется призматическая конфигурация в расположении атомов углерода, характеризующаяся двумя секстетами линий. Анализ спектров цементита после длительного дополнительного отжига показал, что их не удастся достаточно надежно описать двумя секстетами, поэтому была рассмотрена функция вероятности распределения сверхтонких полей.

Непосредственно после завершения перлитного превращения при 500°C для цементита наблюдается практически одномодальная функция распределения магнитных полей $P(H)$. Дополнительный отжиг перлита при 700°C продолжительностью 240 и 1200 мин существенно изменяет функцию $P(H)$. Наблюдающееся многомодальное распределение невозможно объяснить в рамках традиционных представлений о типе кристаллической решетки цементита. Неизменность картины рентгеновской дифракции, происходящей в основном на атомах железа, и изменение ЯГР спектра цементита, свидетельствующие об изменении окружения атомов железа в цементите, позволяют сделать вывод о том, что происходящая эволюция структуры цементита связана с перестройкой углеродной подрешетки цементита в процессе отжига углеродистой стали.

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ АЗОТИСТОГО АУСТЕНИТА В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Н.А. Терещенко, В.А. Шабашов

Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

labmet@imp.uran.ru

MAGNETIC ORDERING IN NITROGEN CONTAINING AUSTENITE UNDER ISOTHERMAL CONDITIONS

N.A. Tereshchenko, V.A. Shabashov

When studying austenitic nitrogen containing steels by Mössbauer spectroscopy, hysteretic phenomena were found in curves of temperature scanning of γ quanta in range of the paramagnetic – antiferromagnetic phase transition. The width of hysteresis loop depends on alloying and additional thermomechanical treatment. Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, and tensile tests reveal time instability of the properties of these steels. These effects are suggested to be due to magnetic nonuniformities arising in the antiferromagnetic state.

Известно, что азотсодержащие аустенитные стали при криогенных температурах обладают высокими прочностными характеристиками при удовлетворительной пластичности. Повышенный комплекс механических свойств сталей типа 10X18AG18 сочетается с низкими значениями магнитной проницаемости, малым коэффициентом линейного расширения, а также независимым от температуры модулем упругости. Благодаря сочетанию механических и физических свойств эти стали могут использоваться как функциональные материалы для криогенной техники и изделий северного назначения.

Большое значение на формирование физико-механических свойств азотистого аустенита оказывает магнитный переход пара-антиферромагнетик. Установление антиферромагнитного порядка в исследуемых сталях происходит в два этапа при охлаждении ниже температур T_N и T_X . При температурах $T_X < T < T_N$ магнитная структура аустенита состоит из четырех подрешеток, магнитный момент каждой из них ориентирован вдоль одного из направлений $\langle 111 \rangle$. При более низких температурах имеет место коллинеарная антиферромагнитная структура, и в ГЦК решетке возникают тетрагональные искажения с отношением осей $c/a > 1$. Магнитные неоднородности, возникающие при этом благодаря ближнему расслоению твердого раствора аустенита, способствуют проявлению изотермических аномалий физических свойств.

В процессе магнитного упорядочения мессбауэровским методом обнаружено явление низкотемпературного гистерезиса на кривых сканирования числа γ -квантов. Данное явление существует в отсутствие внешнего магнитного поля при температурах, исключающих диффузионные процессы. Факторами, значимыми для его проявления оказываются химический состав и состояние кристаллической решетки материала. Ширина петли гистерезиса на кривых температурного сканирования зависит от легирования твердого раствора аустенита и дополнительной термомеханической обработки: наличие нитридообразующего элемента ванадия увеличивает, а теплая пластическая деформация и старение уменьшают проявление гистерезиса.

По результатам рентгеноструктурного анализа в температурном интервале существования коллинеарного антиферромагнитного состояния установлено наличие статических искажений кристаллической решетки аустенита. О появлении напряжений III рода и соответствующих им среднеквадратичных смещениях атомов свидетельствует уменьшение интегральной интенсивности брэгговских отражений при изотермической выдержке ниже T_X .

После достижения устойчивой магнитной и кристаллической структуры в процессе изотермической выдержки проявляется тенденция к возрастанию сопротивления начала движения дислокаций и увеличению предела текучести сталей.

**МЁССБАУЭРОВСКИЙ АНАЛИЗ ДЕФОРМАЦИОННОГО РАСТВОРЕНИЯ
КАРБИДОВ В Fe-Mn СТАЛИ ПРИ ФРИКЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

Шабашов В.А., Коршунов Л.Г., Заматовский А.Е., Литвинов А.В., Сагарадзе В.В.

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

zamatovsky@imp.uran.ru

**MÖSSBAUER ANALYSIS OF CARBIDE DEFORMATION DISSOLUTION IN Fe-Mn
STEEL AT FRICTIONAL TREATMENT**

Shabashov V.A., Korshunov L.G., Zamatovsky A.E., Litvinov A.V., Sagaradze V.V.

It was stated that the aging that leads to the ejection of carbon atoms from austenite to carbide phase causes the increase of steels magnetism due to antiferromagnetic ordering in them. Frictional deformation effect on the surface of the aged steels decreases essentially the average effective field and the Neel temperature of ferrimanganese austenite. It can be explained by the deformation dissolution of carbides MeC and transition of the part of carbon atoms to the γ -solid solution.

Методом трансмиссионной мёссбауэровской спектроскопии исследованы изменения магнитной СТС спектров сталей $FeC_{0.8}Mn_{20}V_2Mo_2$ и $FeC_{0.8}Mn_{20}V_2$, вызванные старением, а также интенсивной пластической деформацией в условиях сухого трения скольжения. Установлено, что старение, приводящее к выходу из аустенита в карбидную фазу атомов углерода, обуславливает усиление магнетизма сталей вследствие развития в них процессов антиферромагнитного упорядочения. Фрикционное деформационное воздействие на поверхность состаренных сталей существенно снижает среднее эффективное поле и температуру Нееля железомарганцевого аустенита, что объясняется деформационным растворением карбидов MeC и переходом части атомов углерода в γ -твердый раствор.

Эффект деформационного растворения карбидов наиболее сильно проявляется у состаренной стали $FeC_{0.8}Mn_{20}V_2Mo_2$, характеризующейся минимальным размером частиц карбидной фазы. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что наблюдаемый у состаренной аустенитной стали $FeC_{0.8}Mn_{20}V_2Mo_2$ высокий уровень эффективной прочности и износостойкости обусловлен оптимальным сочетанием в рассматриваемой стали двух основных механизмов деформационного упрочнения, действующих в условиях изнашивания: 1 – барьерное действие многочисленных высокодисперсных частиц Me-C, препятствующих перемещению дислокаций; 2 – эффективное (примесное) закрепление дислокаций атомами углерода, находящимися в γ -твердом растворе.

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ (№ 10-03-00113 и 12-03-00040), Президиума РАН (№ 12-П-2-1043) и Президиума УрО РАН (№ 12-У-2-1020).

THERMALLY INDUCED PHASE FORMATION IN FE-BASED LAYERED SYSTEMS

Zhubaev A.K.¹, Rusakov V.S.², Kadyrzhanov K.K.³

¹*Aktobe State University, Aktobe, Kazakhstan*

²*Moscow State University, Moscow, Russia*

³*National Nuclear Center, Kurchatov, Kazakhstan*

mosslab.kz@km.ru

In the present work the investigations of phase transformations in three-layered systems Sn–Zr–Fe and two-layered systems Sn–Fe and Zr–Fe, subjected consequent isochronous thermal annealing; have been carried out by methods of Mössbauer spectroscopy on ¹¹⁹Sn and ⁵⁷Fe nuclei.

At production of three-component systems, there were used metals: Iron (purity rate 99.8 at. %), Zirconium (purity rate 99.9 at. %) and Tin (purity rate 99.95 at. %). The application of zirconium coating 2 mm thick and tin coating 4 mm thick onto a substrate of α -Fe was performed by the method of ion-plasma sputtering. Sequential isochronous thermal annealings of three-layered Sn(4 μ m)–Zr(2 μ m)–Fe(10 μ m) and two-layered systems Sn(4 μ m)–Fe(10 μ m) and Zr(2 μ m)–Fe(10 μ m) with duration of 5 h in a temperature range of 550–900°C were carried out in a vacuum furnace with a residual pressure of 6×10^{-6} mm Hg.

The Mössbauer measurements were conducted on an MS1104ME spectrometer in the absorption geometry at room temperature. ⁵⁷Co(Rh) with an activity of ~5 mCi and ^{119m}Sn(BaSnO₃) with an activity of ~1 mCi served as a sources of γ quanta. The spectrometer was calibrated against the standard samples of α -Fe and BaSnO₃. The experimental spectra were processed using the techniques of restoration of distribution functions of hyperfine parameters of partial spectra (for ⁵⁷Fe) and a model identification method (for ¹¹⁹Sn).

The succession of phase transformations and relative quantity of forming phases was determined. The succession of phase transformations in Sn–Fe and Sn–Zr–Fe lamellar systems was determined. The formation of iron zirconides in Zr–Fe layered system was established. The formation of paramagnetic type iron zirconides and α -Fe (Sn, Zr) solid solution in Sn–Zr–Fe layered system was established. The dependence of volume average concentration of Tin atoms in α -Fe(Sn) solid solution versus temperature of thermal annealing was obtained.

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СОСТАВА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОКОМПОЗИТОВ Fe-VC-Fe₃C

Ломаева С.Ф., Язовских К.А., Маратканова А.Н., Ульянов А.Л., Елсуков Е.П.
Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,
Ижевск, Россия

LomayevaSF@mail.ru

INFLUENCE OF INITIAL MIXTURE COMPOSITION ON STRUCTURAL-PHASE COMPOSITION OF Fe-VC-Fe₃C NANOCOMPOSITES

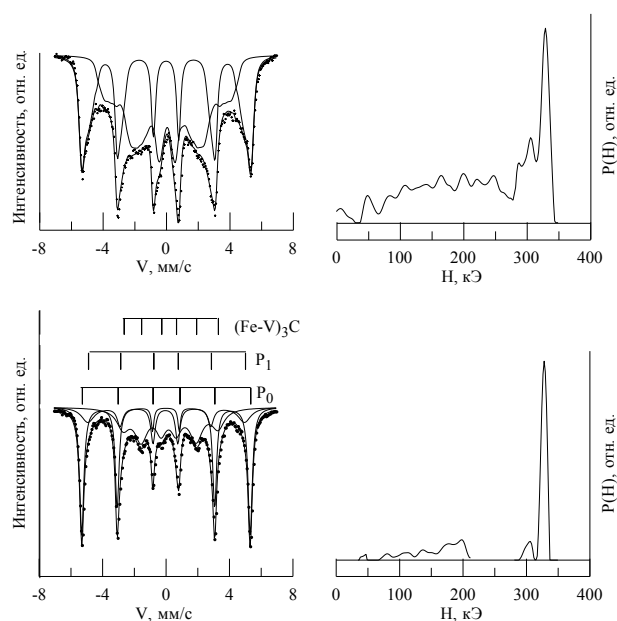
Lomayeva S.F., Yazovskikh K.A., Maratkanova A.N., Ul'yanov A.L., Yelsukov E.P.

Mossbauer spectroscopy, X-ray diffraction, electron microscopy and atomic force microscopy have been used to study the sequence of structural and phase transformations under mechanical alloying, annealing, and compacting of iron-vanadium-carbon alloys produced from initial mixtures of various compositions.

На сегодняшний день процессы механосплавления в системе железо-ванадий-углерод исследованы недостаточно, несмотря на то, что ванадий является одним из наиболее эффективных легирующих элементов и традиционно используется при производстве быстрорежущих, теплоустойчивых, конструкционных высоколегированных, жаропрочных и нержавеющей сталей. В сталях с карбидами ванадия можно обеспечить повышение предела текучести с одновременным понижением склонности металла к хрупким разрушениям. С точки зрения улучшения их свойств представляет интерес исследование структуры и механических свойств нанокристаллических аналогов карбидосталей, полученных компактированием механически сплавленных порошков.

В данной работе методами Мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции, электронной и атомно-силовой микроскопии исследована последовательность структурно-фазовых превращений при механическом сплавлении, отжиге и компактировании системы железо-ванадий-углерод, полученной из смесей различного состава: порошков Fe (70 ат.%) и VC (30 ат.%); порошков чистых элементов Fe (70 ат.%), V (15 ат.%), графита (15 ат.%); порошков Fe (70 ат.%), V (15 ат.%), толуола. Соотношение исходных компонентов выбиралось таким образом, чтобы содержание карбида ванадия составляло порядка 30%.

Показано, что во всех случаях конечным результатом механосплавления является формирование нанокompозитных порошков со сложным фазовым составом – твердый раствор на основе α -Fe, рентгеноаморфная фаза на основе карбидов, карбид VC.



Мессбауэровские спектры и функции распределения $P(H)$ после размолла в толуоле и отжига 500°C (снизу)

Отжиг и компактирование приводят к формированию нанокompозита Fe-VC-Fe₃C. Использование жидких органических сред в качестве источника углерода позволяет получать материалы с узким распределением зерен по размерам и равномерным распределением карбидных фаз, следствием чего являются высокие значения микротвердости – до 12 Гпа.

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИАЦИОННЫХ НАРУШЕНИЙ В СЛОИСТОЙ СИСТЕМЕ Fe-Be ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ КРИПТОНА

Озерной А.Н.¹, Верещак М.Ф.¹, Манакова И.А.¹, Русаков В.С.², Кадыржанов К.К.¹

¹*Институт ядерной физики НЯЦ РК, Алматы, Казахстан*

²*Московский государственный университет, Москва, Россия*

manakova@inp.kz

MÖSSBAUER INVESTIGATIONS OF RADIATION BREACH IN Fe-Be LAYERED SYSTEM AT KRYPTON IONS IRRADIATION

Ozernoy A.N., Vereshchak M.F., Manakova I.A., Rusakov V.S., Kadyrzhanov K.K.

The results of influence of irradiation with krypton ions with energy of 280keV on the phase-structural state of the three-layer system Be(0.9 μ m)-Fe(10 μ m)-Be(1.0 μ m) after irradiation and following isochronous annealing are presented in the work. The results were taken by method of registration of conversion electrons (CEMS).

Методом мессбауровской спектроскопии на ядрах ⁵⁷Fe проведены исследования структурно-фазового состояния трехслойной системы Be-Fe-Be после облучения ионами криптона с энергией 280 кэВ и последующего изохронного отжига.

Изложены условия формирования слоистой системы Fe-Be с использованием технологии ионно-плазменного нанесения покрытий. Установлено, что термодиффузионный отжиг железной фольги, обогащенной ⁵⁷Fe до 89%, с бериллиевым покрытием при температуре 650°С в вакууме 1x10⁻⁶мм.рт.ст. в течение 20 часов вследствие взаимной диффузии компонентов приводит к пространственной направленности процесса фазообразования и, как следствие, неоднородному распределению фаз по глубине образца и формированию термически стабильной при T \leq 650°С слоистой системы. Таким образом были приготовлены образцы, в поверхностном слое которых с обеих сторон содержится преимущественно интерметаллид FeBe₂, а в объеме – твердый раствор на основе железа α -Fe(Be).

При облучении слоистой системы Be-Fe-Be ионами криптона дозой 5x10¹⁶ ион/м² степень воздействия ионного пучка составила 17 единиц с.н.а., а проективный пробег этих ионов в системе Fe-Be составил величину порядка 72 нм. Поскольку глубина проникновения ионов в материал была выбрана соизмеримой с толщиной доступной для зондирования методом КЭМС, то регистрация электронов внутренней конверсии позволяла детально просмотреть зону, подвергнутую радиационному воздействию. После облучения образцы подвергались изохронному отжигу в вакууме в течение четырех часов при температурах от 200°С до температуры синтеза исходных образцов (650°С) с шагом 50°С.

Установлено, что воздействие ионов криптона на слоистую систему Fe-Be приводит к появлению в центральной части спектра на фоне компонентов исходных фаз дополнительных спектральных линий, свидетельствующих о переходе части атомов железа в исследуемом слое в иное, отличное от исходного, структурно-фазовое состояние материала. В зоне проективного пробега ионов происходит нарушение магнетизма. Часть атомов железа переходит в парамагнитное состояние за счет образования и быстрой закалки разогретых областей (термических пиков). Часть – переходит в состояния с меньшими эффективными полями за счет повреждения материала в областях каскадов атом-атомных соударений с последующей сепарацией атомов при залечивании этих областей. Изохронный отжиг приводит к восстановлению магнитных свойств облученного материала. При температуре 400°С парамагнитная составляющая спектра вследствие кристаллизации аморфной фазы почти полностью исчезает. Отжиг при температуре 650°С возвращает мессбауровские параметры облученного материала в исходное состояние.

СЕКЦИЯ 4
ПРИМЕНЕНИЯ В БИОЛОГИИ И
МЕДИЦИНЕ

ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА

Чистякова Н.И.¹, Русаков В.С.¹, Шапкин А.А.¹, Казаков А.П.¹, Жилина Т.Н.², Заварзина Д.Г.²,
Lančok A.³, Kohout J.⁴

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН, Москва, Россия

³Institute of Inorganic Chemistry, Husinec – Řež, Czech Republic

⁴Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Praha, Czech Republic

nchistyakova@yandex.ru

INVESTIGATIONS OF BIOGENIC FORMATION PROCESSES OF IRON MINERALS

Chistyakova N.I., Rusakov V.S., Shapkin A.A., Kazakov A.P.,
Zhilina T.N., Zavarzina D.G., Lančok A., Kohout J.

The processes of iron mineral biogenic formation by anaerobic thermophilic iron-reducing bacterium *T. ferriacetica* and anaerobic alkaliphilic bacterium *G. ferrihydriticus* have been studied by Mössbauer and magnetic measurements. The processes of synthesized ferrihydrite (SF) transformation by binary culture of *G. ferrihydriticus* and *A. alkalilacustris* and biotic alkalinolysis of glauconite and biotite by binary culture of *G. ferrihydriticus* and *C. alkalicellulosi* were also studied. Mössbauer investigations of SF in different cultivation mediums with different pH and mineralization were carried out to understand whether the environment conditions affect the structure of initial SF.

Процессы биогенного синтеза, связанного с внеклеточным восстановлением аморфных оксидов и гидроксидов Fe(III) диссимиляторными железоредукторами, являются одним из возможных путей образования минералов железа. Были проведены мессбауэровские и магнитные исследования процессов железоредукции, вызванных термофильной анаэробной бактерией *Thermincola ferriacetica* (штамм Z-0001) и анаэробной алкалофильной бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531). Для своего роста обе бактерии в качестве акцептора электронов используют синтезированный ферригидрит (СФ), а в качестве донора – ацетат CH_3COO^- . Были проведены также мессбауэровские исследования СФ, добавленного в различные среды культивирования бактерий, для изучения влияния условий окружающей среды на структуру ферригидрита.

Изучены процессы восстановления СФ бинарной культурой *Anaerobacillus alkalilacustris* (штамм Z-0521) и *G. ferrihydriticus* в среде с начальной концентрацией $\text{СФ}_{\text{Fe(III)}} = 100$ мМ и $n_{\text{Fe(III)}} = 10$ мМ. Также исследована возможность восстановления атомов Fe(III) в структуре природных биотита и глауконита бинарной культурой *Clostridium alkalicellulosi* (штамм Z-7026) и *G. ferrihydriticus*.

Мессбауэровские исследования проводились при различных температурах, а также в присутствии внешнего магнитного поля (60 кЭ) при $T = 4.2$ К. Измерение намагниченности проводились в интервале температур 80 – 300 К и магнитных полях до 10 кЭ. Кроме того, были измерены зависимости намагниченности от температуры в магнитном поле 10 кЭ в режимах ZFC и FC, измерены петли гистерезиса при определенных температурах.

Было установлено, в частности, что в процессе роста бактерий, как чистой культуры *G. ferrihydriticus*, так и бинарной *G. ferrihydriticus* и *A. alkalilacustris*, происходит формирование магнитоупорядоченной фазы, являющейся смесью нестехиометрического магнетита и маггемита со средним размером частиц ~ 10 нм, а также формируется сидерит. В случае совместного роста бактерий при $n_{\text{Fe(III)}} = 10$ мМ магнитоупорядоченная фаза не образуется. Увеличение времени инкубации бактерий практически не влияет на процесс восстановления железа.

SEPARATION OF PARTIAL COMPONENTS OF MOSSBAUER SPECTRA OF MAGNETIC NANOPARTICLES IN LIVER OF MICE

Gabbasov R.R.¹, Cherepanov V.M.¹, Chuev M.A.², Polikarpov M.A.¹, Panchenko V.Ya.¹

¹*National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

²*Institute of Physics and Technology, RAS, Moscow, Russia*

E-mail : gabbasov-raul@yandex.ru

РАЗДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТ МЕССБАУЭРОВСКОГО СПЕКТРА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ПЕЧЕНИ МЫШИ

Габбасов Р.Р., Черепанов В.М., Чуев М.А., Поликарпов М.А., Панченко В.Я.

Previous studies of biodegradation *in vivo* of magnetic nanoparticles injected into the tail vein of mice showed that they are accumulated mainly in the liver and spleen [1, 2]. It was found that the shape of the Mössbauer spectra of liver changes with time after the injection. Together with a six-line spectrum of the initial magnetic particles, we found a strong additional doublet of lines, which allowed us to talk about the biodegradation process. This doublet may indicate both appearance in the liver of superparamagnetic nanoparticles, which size is smaller than the size of intrinsic nanoparticles, and emergence of non magnetic ferritin-like proteins. In this work we used a new experimental method for distinction of these components, measuring the Mössbauer spectra of each sample of mouse liver at two different temperatures and in an external magnetic field. We also suggested a calculation procedure for simultaneous fit of these three Mössbauer spectra, corresponding to the same stage of the nanoparticles biodegradation, within self-consistent set of parameters. As a result we separated the partial superparamagnetic component of the spectra, which characterizes changes of exogenous magnetic nanoparticles in the process of their biodegradation, from the partial paramagnetic component of the spectra, which characterizes changes of ferritin-like proteins. In addition we have evaluated the particle's magnetic anisotropy energy, the critical field for their magnetization reversal and their volume concentration at each stage of biodegradation. However Mössbauer spectroscopy can not principally estimate the average particles size, which requires for additional measurements. In this report was demonstrated that the efficiency of the proposed technique can be increased by adding to the set of three Mössbauer spectra a magnetization curve measured on the same sample. The whole set of the data can be simultaneously processed within the same model of magnetic dynamics with the same set of parameters so that the additional measurements of magnetization curves allow one to determine the change in the nanoparticle size during the biodegradation process.

1. M.P. Nikitin, R.R. Gabbasov, V.M. Cherepanov et al., AIP Conf. Proc., 1311 (2010), p. 401.
2. M.A. Chuev, V.M. Cherepanov, S.M. Deyev et al., AIP Conf. Proc., 1311 (2010), p. 322.

ЭМИССИОННАЯ МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В МИКРОБИОЛОГИИ: ТРАНСФОРМАЦИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА(II) КЛЕТКАМИ БАКТЕРИЙ

Камнев А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Российской академии наук, Саратов, Россия

aakamnev@ibppm.sgu.ru

EMISSION MÖSSBAUER SPECTROSCOPY IN MICROBIOLOGY: TRANSFORMATION OF COBALT(II) IONS BY BACTERIAL CELLS

Kamnev A.A.

Emission (^{57}Co) Mössbauer spectroscopy, rarely used in biology-related studies [1–4], has been applied for studying cobalt(II) binding and metabolic transformations in live bacterial cells. Emission Mössbauer spectroscopic data were obtained and compared for live and dead cells of different strains of the soil bacterium *Azospirillum brasilense* with different ecological behaviour [5, 6].

Эмиссионный вариант мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Co (^{57}Co -ЭМС) – высокочувствительный и информативный метод ядерной химии, широко использующийся в исследованиях самых разнообразных материалов. Тем не менее, его применение в биологии ограничено единичными работами [1, 2], что связано, в первую очередь, с методологическими трудностями введения радионуклида (^{57}Co) в биологические образцы. В частности, до начала наших исследований [3] имелось всего несколько работ по использованию ^{57}Co -ЭМС для изучения связывания ионов кобальта(II) клетками микроорганизмов [2]. Тем не менее, такие исследования важны в связи с участием кобальта в работе целого ряда ферментов [1–4], возможностями изоструктурного замещения ионами кобальта(II) иных катионов (таких, как “спектроскопически инертный” цинк) [2], а также особого механизма токсичности кобальта для бактерий (см. обзор [2]). В наших исследованиях связывание ионов $^{57}\text{Co}^{2+}$ и их метаболические превращения в клетках различных штаммов живых бактерий (почвенные азотфиксирующие бактерии *Azospirillum brasilense*), отличающихся экологическим поведением [5, 6], сравнивались с данными, полученными для биомассы мертвых клеток. Полученные различия для живых клеток разных штаммов соответствуют их различным откликам на ионы тяжелых металлов, включая Co^{2+} [5, 6]. В отличие от химического связывания $^{57}\text{Co}^{2+}$ мертвой биомассой, в живых клетках по изменениям параметров спектров наблюдались метаболические превращения $^{57}\text{Co}^{2+}$.

Работа поддержана в рамках научной программы НАТО (грант ESP.NR.NRCLG 982857) и Соглашения о научном сотрудничестве между РАН и Венгерской АН (проект 28, 2011–2013 гг.).

1. A.A. Kamnev. *J. Mol. Struct.*, 2005, 744-747, 161-167.
2. A.A. Kamnev. In: *Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, Industry, and Nanotechnology* (V.K. Sharma, M. Takeda, Eds.). Wiley, New York, 2012 (Invited Chapter, in press).
3. A.A. Kamnev, L.P. Antonyuk, V.E. Smirnova, O.B. Serebrennikova, L.A. Kulikov, Yu.D. Perfiliev. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, 372, 431-435.
4. A.A. Kamnev, L.P. Antonyuk, V.E. Smirnova, L.A. Kulikov, Yu.D. Perfiliev, I.A. Kudelina, E. Kuzmann, A. Vértes. *Biopolymers*, 2004, 74, 64-68.
5. A.A. Kamnev, A.V. Tugarova, L.P. Antonyuk, P.A. Tarantilis, L.A. Kulikov, Yu.D. Perfiliev, M.G. Polissiou, P.H.E. Gardiner. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 573-574, 445-452.
6. A.A. Kamnev, A.V. Tugarova, B. Biró, K. Kovács, Z. Homonnay, E. Kuzmann, A. Vértes. *Hyperfine Interact.*, 2012, 206, 91-94.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ГЕМОГЛОБИНА ДОНОРСКОЙ КРОВИ

Хвастунов С.М., Киселева Т.Ю., Новакова А.А.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
shvastunov@gmail.com

APPLICATION OF MOSSBAUER SPECTROSCOPY IN RED BLOOD CELLS STUDY

Khvastunov S.M., Kiseleva T.Yu., Novakova A.A.

The hemoglobin state degradation during red blood cells storage is presented. The main process features were identified by means of Mossbauer spectroscopy. Kinetics of this process varies for RBCs of different donors, that indicates the presence of individual donor factors influence on red cells degradation.

Железосодержащие биологические молекулы, клетки и ткани давно являются объектами мессбауэровских исследований. Большой интерес среди них представляют эритроциты, основным компонентом которых является белок гемоглобин. Гемоглобин осуществляет транспорт молекулярного кислорода в организме и обеспечивает ряд ферментативных свойств.

Объектами исследования в нашей работе служили образцы донорской эритроцитной массы. Эритроцитная масса (ЭМ) является одним из основных препаратов, используемых в трансфузионной терапии. В клиниках ЭМ хранится в течение 35 дней (срок установлен ГОСТом), вплоть до ее применения при переливании. Главное ее назначение – восполнение кислородотранспортной функции крови в организме.

Результаты биохимических исследований [1,2] свидетельствуют о том, что в процессе длительного хранения ЭМ в охлажденном виде происходит целый ряд физико-химических превращений, которые приводят к деградации молекул гемоглобина, повреждению мембран эритроцитов и их преждевременному разрушению. В результате этого эритроциты теряют функциональную активность, а применение данной ЭМ для трансфузии становится небезопасным гораздо раньше окончания срока хранения.

В связи с этим, представляло большой интерес проследить за всеми изменениями физико-химического состояния гемоглобина в эритроцитах донорской крови, происходящими при ее хранении.

В работе был проведен количественный анализ основных форм гемоглобина в ряде образцов ЭМ на разных этапах их хранения. Были выявлены основные характерные особенности. Содержание деоксигемоглобина (формы, обеспечивающей транспорт кислорода) испытывает экспоненциальный спад на всем этапе хранения ЭМ. Одновременно происходит образование трехвалентных окисленных форм гемоглобина. В дальнейшем мы фиксируем увеличение содержания этих форм в образцах.

Оказалось, что кинетика происходящих изменений существенно различается для образцов ЭМ, полученных от разных доноров, что свидетельствует о наличии факторов, обусловленных индивидуальными особенностями донора (в частности, возраст, самочувствие донора на момент сдачи крови).

Мессбауэровская спектроскопия показала высокую эффективность при решении данной задачи.

1. Basran S, Frumento RJ, Cohen A et al. The association between duration of storage of transfused red blood cells and morbidity and mortality after reoperative cardiac surgery. //Anesth Analg 2006; 103(1), P.15-20.
2. Koch C.G., Li L., Sessler D.S., Figueroa P. et al. Duration of Red-Cell Storage and Complications after Cardiac Surgery. // The new England journal of medicine.2008; 358, P. 1229-39.

МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ДИАГНОСТИКИ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ЖИВОМ ОРГАНИЗМЕ

Мищенко И.Н.¹, Чуев М.А.¹, Черепанов В.М.², Поликарпов М.А.², Панченко В.Я.²

¹Физико-технологический институт Российской академии наук, Москва, Россия

²Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

PyuMischenko@rambler.ru

MÖSSBAUER SPECTROSCOPY AS A METHOD FOR CHARACTERIZING MAGNETIC NANOPARTICLES IN A LIVING ORGANISM

Mischenko I.N., Chuev M.A., Cherepanov V.M., Polikarpov M.A., Panchenko V.Y.

We have developed a stochastic model accounting the relaxation effects in the system of homogeneously magnetized single-domain particles, which is enough to analyze large amount of Mössbauer and magnetization information, including biological data. The method allowed us to reliably evaluate changes in the nanoparticles parameters and numerically characterized the conversion of the iron to paramagnetic ferritin-like forms in animals' organs in the course of time.

Постоянно возрастающий интерес к магнетикам нанометрового размера обусловлен их повсеместным применением в технологии магнитных и магнитооптических устройств, всё чаще они используются в биомедицинских приложениях. Это предопределяет необходимость проведения систематических исследований как структурных и магнитных свойств этих материалов, так и вопросов их метаболизма в живом организме.

Существует несколько экспериментальных методов, чувствительных к довольно сложным процессам магнитной динамики наночастиц. Среди них одним из наиболее информативных является мессбауэровская спектроскопия, успешно применяемая для исследования структурных, магнитных и термодинамических свойств наномангнетиков.

В последнее время мы разрабатываем модели магнитной динамики ансамбля наночастиц разной магнитной природы, приемлемые для анализа мессбауэровских спектров при различных температурах и магнитных полях, а также кривых намагничивания [1-4]. В отличие от стандартного подхода, нами учитывается большая величина спина исследуемых частиц и рассматриваются переходы между их стационарными квантово-механическими состояниями (многоуровневые модели релаксации). Такой подход не только позволяет понять многие качественные особенности гамма-резонансных спектров магнитных наночастиц, но и предоставляет аппарат (составляет базу) их количественного анализа.

В настоящей работе реализована аналитическая методика для диагностики биодegradации железосодержащих наночастиц в живом организме на основе гамма-резонансной спектроскопии [5, 6]. На примере введения магнитных частиц в организм мышей показано, что даже минимальный набор экспериментальных данных из трех мессбауэровских спектров, измеренных при разных температурах и во внешнем магнитном поле, вместе с кривой намагничивания позволяет надежно оценить ключевые характеристики наночастиц и продуктов их трансформации на каждом этапе деградации в живом организме. Информативность этой методики главным образом основана на одновременном анализе всего набора экспериментальных данных для каждого образца в рамках единой модели магнитной динамики ансамбля наночастиц.

1. М.А. Чуев. ЖЭТФ, 2009, 135, 280-292.
2. M.A. Chuev. J. Phys.: Condens. Matter, 2011, 23, 426003 (11pp).
3. М.А. Чуев. ЖЭТФ, 2012, 141, 698-722.
4. М.А. Чуев. Письма в ЖЭТФ, 2012, 95, 323-329.
5. M.A.Chuev et al., AIP Conf. Proc., 2010, 1311, 322 (7pp).
6. I.N. Mischenko et al. Hyperfine Interact., 2012, 206, 105-108.

COMPARATIVE STUDY OF NORMAL OXYHEMOGLOBINS WITH DIFFERENT MOLECULAR STRUCTURE AND OXYHEMOGLOBINS FROM PATIENTS WITH SOME BLOOD SYSTEM MALIGNANT DISEASES USING MÖSSBAUER SPECTROSCOPY WITH A HIGH VELOCITY RESOLUTION

Oshtrakh M.I.^{1,2}, Berkovsky A.L.³, Kumar A.⁴, Vinogradov A.V.⁵, Konstantinova T.S.⁵, Kundu S.⁴, Semionkin V.A.^{1,2}

¹*Department of Physical Techniques and Devices for Quality Control and* ²*Department of Experimental Physics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation;*

³*Hematological Research Center of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 125167, Russian Federation;*

⁴*Department of Biochemistry, University of Delhi South Campus, Benito Juarez Road, New Delhi – 110021, India;*

⁵*Ural State Medical Academy, Repin str., 3, Ekaterinburg, 620028, Russian Federation*
E-Mail: oshtrakh@mail.utnet.ru

Study of the hemeFe(II) electronic structure in various normal hemoglobins with different molecular structure is very important in order to analyze structure-function relationship of oxygen carriers. Moreover, possible variations of the heme Fe(II) electronic structure in hemoglobins from patients with molecular diseases may be related to pathologies. In this case Mössbauer spectroscopy is a good tool for investigation of the iron electronic structure. Recently, we demonstrated that Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution increased the accuracy of evaluation of hyperfine parameters [1]. The high velocity resolution also helps to reveal small variations in hyperfine parameters as well as more reliable fitting of complicated spectra. Therefore, Mössbauer spectra of oxyhemoglobins with different molecular structure and functions obtained from normal pig, rabbit and human as well as from patients with blood system malignant disease were measured using automated precision Mössbauer spectrometric system with a high velocity resolution (see [1]) at 90 K in 4096 channels. Additionally spectrum of a sample with partially deoxygenated rabbit oxyhemoglobin was also measured at 90 K. For further analysis Mössbauer spectra were presented in 1024 channels by consequent summation of 4 neighboring channels. Mössbauer spectra were fitted using two models with one quadrupole doublet for oxyhemoglobin (model of equivalent iron electronic structure in α - and β -subunits of hemoglobins) and with superposition of two quadrupole doublets (model of non-equivalent iron electronic structure in α - and β -subunits of hemoglobins). Small variations of quadrupole splitting for normal and patients' oxyhemoglobins obtained within the first model are shown in Fig. 1. Similar differences were obtained using the second model and compared with known structural and functional differences of normal hemoglobins. Small variations of quadrupole splitting for patients' oxyhemoglobins may be a result of pathological changes and, therefore, useful for the study of molecular nature of diseases.

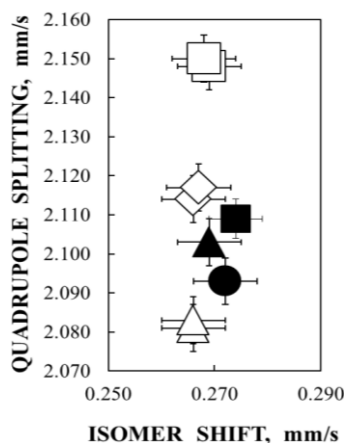


Fig. 1. Quadrupole splitting versus isomer shift for various oxyhemoglobins obtained using the first model fit: \square – pig, \diamond – rabbit, \triangle – normal human, \blacktriangle – patient with chronic myeloleukemia, \bullet – patient with multiple myeloma, \blacksquare – patient with primary myelofibrosis. T=90 K.

1. Oshtrakh M.I., Semionkin V.A. Spectrochim. Acta, Part A, 2012, DOI: 10.1016/j.saa.2012.03.020.

МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА БАКТЕРИАЛЬНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДНЫХ БИОТИТЕ И ГЛАУКОНИТЕ

Шапкин А.А.¹, Чистякова Н.И.¹, Русаков В.С.¹, Жилина Т.Н.², Заварзина Д.Г.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН, Москва, Россия

alexeyshapkin@gmail.com

MÖSSBAUER STUDY OF MICROBIAL IRON REDUCTION PROCESS IN IRON CONTAINING NATURAL BIOTITE AND GLAUCONITE

Shapkin A.A., Chistyakova N.I., Rusakov V.S., Zhilina T.N., Zavarzina D.G.

The iron reduction process in natural iron containing biotite and glauconite was investigated. In case of binary culture, the relative intensity of magnetically ordered phase is higher. The magnetically ordered phase consists of maghemite and non-stoichiometric magnetite.

Методами мёссбауэровской спектроскопии было исследовано взаимодействие чистых бактериальных культур с природными биотитом и глауконитом в течение 165 дней в щелочных условиях с рН 9.5 и минерализацией 15 г/л. Анаэробная алкалофильная бактерия *Clostridium alkallicellulosi* (штамм Z-7026) была выделена из донных осадков содового озера Верхнее Белое (Бурятия). Данная бактерия является мезофильным представителем алкалофильного сообщества (T=35-40 °C, рН 9.0) и способна сбраживать микроцеллюлозу, в результате чего образуются ацетат, формиат, лактат, этанол и H₂. Анаэробная алкалофильная бактерия *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531) была выделена из донных осадков содового озера Хадын (Тыва). Эта бактерия является мезофилом и относится к алкалофильному сообществу (T=37°C, рН 9.5), использует природный глауконит или биотит в качестве акцепторов и продуктов сбраживания микроцеллюлозы в качестве донора электронов.

Мёссбауэровские исследования твердых фаз образцов проводились при комнатной температуре, а также T = 78°K и T = 5°K. Для обработки спектров использовалась программа SpectrRelax. Измерения при низких температурах позволили обнаружить наличие двух неэквивалентных позиций для атомов Fe²⁺ в структуре природных биотита и глауконита. Измерение спектров образцов природных биотита и глауконита, для которых нормаль к поверхности образца составляла с направлением пролета γ-кванта характерный угол θ≈54.7°, показало наличие текстуры в исследованных образцах, причем степень текстурирования у биотита существенно больше.

Мёссбауэровские спектры образцов, полученных в результате роста микробиологических культур на природных глауоконите и биотите, представляют собой суперпозицию пяти парциальных спектров: двух квадрупольных дублетов, соответствующих атомам Fe³⁺, двух квадрупольных дублетов, соответствующих атомам Fe²⁺, и одного зеемановского секстета. Мёссбауэровские исследования подтвердили отсутствие процесса железоредукции в результате роста *Cl. Alkalicellulosi* как на глауконите, так и на биотите. Было установлено что, в случае роста *G. Ferrihydriticus* формируется магнитоупорядоченная фаза, относительное содержание которой меньше, чем в случае бинарной культуры *Cl. Alkalicellulosi* и *G. Ferrihydriticus*. Низкотемпературные измерения показали, что магнитоупорядоченная фаза является смесью нестехиометрического магнетита и маггемита, с примесями алюминия и титана. Процесс восстановления железа идет более интенсивно в глауконите, чем в биотите.

MÖSSBAUER STUDIES OF POLYFUNCTIONAL BIOCERAMICS BASED ON M-TYPE HEXAGONAL FERRITE PARTICLES FOR MEDICAL APPLICATIONS

Tkachenko M.V.¹, Tyutereva K.V.¹, Zyman Z.Z.¹, Ol'khovik L.P.¹, Kamzin A.S.²,

¹V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

²A.F Ioffe Physico-Technical Institute of RAN, St.-Petersburg, Russia

mykola.v.tkachenko@univer.kharkov.u

Bioglass ceramic powders are widely used for the hyperthermy of cancer, whereby heat generated in these ceramic particles under the action of an external alternating magnetic field kills (on reaching a local temperature of 42–45°C) tumor cells, while not affecting healthy tissues. New promising materials for these applications are ceramics based on hydroxyapatite (HA) with various substituents. Recently, we have developed physical and technological principles of creating magnetic particles for medicine [1,2], which made possible the synthesis of microcrystalline M-type hexagonal ferrite (HF) powders possessing high magnetic characteristics that are necessary for the creation of new, more effective biomagnetic materials for medical applications.

This Report describes the creation of new polyfunctional bioceramics based on an HA matrix in which introduced microparticles of barium M-type HF, which possess better magnetic characteristics as compared to those of iron oxides and spinels.

The proposed magnetic bioceramics was obtained in two stages. The first stage are the synthesis an M-type HF components of special flaky configuration and a CHA powder as bioactive component [3]. The second stage is the temperature 1100 °C sintering of pressings prepared from a mixture of powdered CHA matrix and magnetic filled (M-type HF) taken in certain proportions. Magnet phase content in the ceramic composite made up from 10 to 50 wt%. The ceramics characterization was carried out with the help of methods of X-ray phase analysis, IR and Mossbauer spectroscopy, electron microscopy, magnet static studies.

The Mössbauer spectra of obtained samples shown at Figure 1.

As a result of our research, magnetic bioceramics has been created, which comprises a two phase composite based on hydroxyapatite to the matrix of which particles of M-type hexagonal ferrite are incorporated. It is shown that a significant concentration of magnetic filler has not substantially influenced the phase

composition of the bioactive matrix of HA both on the structural and molecular levels; therefore, the created ceramics has preserved the high bioactive properties of HA.

Thus, a new class of magnetic bioceramics combining hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, which exhibits excellent biocompatible and bioactive properties, and particles of M-type hexagonal ferrite, which possess high magnetic characteristics, has been created.

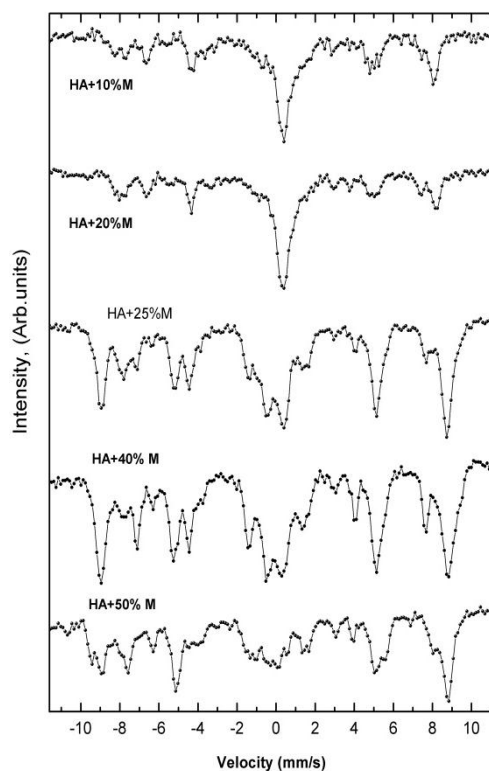


Figure 1. Mössbauer spectra of CHA+BaO·6Fe₂O₃ bioceramic.

- [1] L. P. Ol'khovik, Z. I. Sizova, N. V. Tkachenko, et al., *Fiz. Nizk. Temp.* 2010, 36, 297 [*Low_Temp.Phys.* 2010, 36, 226].
- [2] L. P. Ol'khovik, N. V. Tkachenko, and A. S. Kamzin, *Izv. Ross. Akad. Nauk, Ser. Fiz.* 2011, 75, 303 [*Bull. Russ. Akad. Sci. Fiz.* 2011, 75, 281].
- [3] Z.Zyman, M.Tkachenko, *J.Eur.Ceram.Soc.*, 31 (2011) 241–248, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.09.005.

COMPARATIVE STUDY OF NANOSIZED IRON CORES IN HUMAN LIVER FERRITIN AND ITS PHARMACEUTICALLY IMPORTANT MODELS MALTOFER® AND FERRUM LEK USING MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Alenkina I.V.^{1,2}, Oshtrakh M.I.^{1,2}, Kuzmann E.³, Semionkin V.A.^{1,2}

¹*Department of Physical Techniques and Devices for Quality Control and* ²*Department of Experimental Physics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation;*

³*Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University, Budapest, Hungary*

E-Mail: aguila07@mail.ru

Ferritin, an iron storage protein, consists of nanosized ferric hydrous oxide core in the form of ferrihydrite-like structure ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$) coated with a protein shell. Some ferritin analogue appeared to be useful as pharmaceutical products for iron deficiency anemia treatment. These analogues also consist of nanosized ferric hydrous oxide cores in the form of akagenite-like structure ($\beta\text{-FeOOH}$) surrounded with polysaccharides. Previous studies of ferritin and some of its related compounds permitted the authors to suggest the core-shell model of the iron core structure or two non-equivalent Fe positions in the iron core of mentioned species and to fit their Mössbauer spectra using two components ascribed to the internal and surface regions of the core [1, 2] or two non-equivalent positions of Fe^{3+} in the core [3]. However, our studies of ferritin and its pharmaceutically important models using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution showed capabilities of improved velocity resolution in the fit of measured spectra using heterogeneous iron core model allowing more than two different regions in the core [4, 5]. Further Mössbauer spectroscopic study was aimed to obtain more information about the iron core structure in ferritin and its commercial pharmaceutical models Maltofer® and Ferrum Lek. In these models $\beta\text{-FeOOH}$ cores were coated with polymaltose shells. Mössbauer spectra of purified human liver ferritin, Maltofer® and Ferrum Lek were measured using automated precision Mössbauer spectrometric system based on SM-2201 spectrometer with a high velocity resolution (registration in 4096 channels) at 295 and 90 K and KFKI spectrometer with a low velocity resolution (registration in 256 channels) at 40 and 20 K. The Mössbauer spectra of ferritin and its analogues measured with a high velocity resolution at 295 and 90 K exhibited similar doublet patterns. However, the fitting of these spectra using heterogeneous model showed different numbers of spectral components for ferritin and its analogues (4 and 5 quadrupole doublets, respectively) in the case of the best fit. Mössbauer spectra of ferritin and its analogues measured at 40 and 20 K demonstrated differences in spectral shape. The Maltofer® and Ferrum Lek spectra measured at 40 and 20 K consisted of several paramagnetic doublet and magnetic sextet components while the ferritin spectra remained paramagnetic at these temperatures. This fact demonstrated different superparamagnetic behavior of the iron cores in studied samples resulted from the structural and size differences. It was also interesting to observe that the Mössbauer spectra of Ferrum Lek and Maltofer®, measured at 40 K, were slightly different. This may be a result of small differences between the iron cores in these samples. The obtained results make in favor of the assumption about heterogeneous iron core structure and differences in size of the iron cores in native iron storage protein and its models. For instance, heterogeneous iron core model may be related to various surface and internal layers, different degree of crystallinity, the way of iron core formation, non-equivalent iron position, the terms of preparation, etc., however, further investigations for better clarification are required.

1. Brooks R.A., Vymazal J., Goldfarb R.B., Bulte J.W., Aisen P., *Mag. Res. Med.*, 1998, 40, 227–235.
2. Papaefthymiou G.C., *Nano Today*, 2009, 4, 438–447.
3. Kilcoyne S.H., Lawrence J.L., *Z. Kristallogr.*, 1999, 214, 666–669.
4. Oshtrakh M.I., Alenkina I.V., Dubiel S.M., Semionkin V.A., *J. Mol. Struct.*, 2011, 993, 287–291.
5. Alenkina I.V., Oshtrakh M.I., Klepova Yu.V., Dubiel S.M., Sadovnikov N.V., Semionkin V.A., *Spectrochim. Acta, Part A*, 2012, doi:10.1016/j.saa.2012.02.083.

ВЛИЯНИЕ pH НА СКОРОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 4-*n*-ГЕКСИЛРЕЗОРЦИНА С ЖЕЛЕЗОМ(III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ: РОЛЬ СРЕДЫ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГРАДАЦИИ МИКРОБНЫХ АУТОРЕГУЛЯТОРОВ

Камнев А.А.¹, Дыкман Р.Л.¹, Ковач К.², Кузманн Э.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Российской академии наук, Саратов, Россия

²Институт химии, Университет им. Л. Этвеша, Будапешт, Венгрия
aakamnev@ibppm.sgu.ru

THE EFFECT OF pH ON THE REACTION RATE OF 4-*n*-HEXYLRESORCINOL WITH IRON(III) IN AQUEOUS SOLUTIONS: THE ROLE OF THE ENVIRONMENT IN OXIDATIVE DEGRADATION OF MICROBIAL AUTOREGULATORS

Kamnev A.A., Dykman R.L., Kovács K., Kuzmann E.

Mössbauer spectroscopy (MS) was shown [1–3] to be useful in monitoring oxidative degradation of microbial signaling molecules in the presence of iron(III) in acidic environments, which is of importance for acidic soils and aquifers [4]. Interaction of Fe^{III} with 4-*n*-hexylresorcinol (4-*n*-HR), which had been found to undergo the most rapid oxidation by iron(III) as compared to some other alkylresorcinols [3], was studied within a range of pH (1.5 – 4.5) using MS in frozen solutions. The redox reaction was shown to rapidly slow down at pH > 3 and virtually stop already at pH ≥ 4. However, the presence of 4-*n*-HR largely retarded aerial oxidation of iron(II) even at pH 4.5.

Взаимодействие вторичных метаболитов микроорганизмов, выделяемых клетками в окружающую среду, с ее компонентами играет важную роль не только в геомикробиологии и минералогии, но также оказывает влияние на жизнедеятельность самих клеток. В частности, это относится к абиотическому (химическому) разрушению микробных сигнальных молекул – “химического языка”, посредством которого клетки чувствуют друг друга и оказывают влияние на поведение всего микробного консорциума [1]. В серии наших предшествующих работ было показано с помощью мёссбауэровской спектроскопии (МС), что Fe^{III} в кислых средах может окислять ряд биомолекул, участвующих в микробном сигналинге [1–3]. Эти процессы важны для достаточно распространенных кислых почв и водоносных слоев [4]. В частности, среди ряда алкилрезорцинов (1,3-диоксибензолов с алкильным заместителем в положениях 4 или 5) – химических аналогов микробных ауторегуляторов с адаптогенными, антиоксидантными и антирадикальными функциями [3], – 4-*n*-гексилрезорцин (4-*n*-ГР) наиболее быстро (в течение минут при pH~3) восстанавливал железо(III). В данной работе методом МС изучена реакция 4-*n*-ГР с Fe^{III} в диапазоне pH 1.5–4.5 в водных средах (замороженные растворы) и при высушивании. Показано, что редокс-процесс резко замедляется при pH > 3 и практически не идет при pH ≥ 4 (возобновляясь при подкислении среды). Тем не менее, в присутствии 4-*n*-ГР окисление Fe^{II} на воздухе тормозится даже при pH 4.5 как в водном растворе, так и при высушивании смеси.

Работа поддержана в рамках научной программы НАТО (грант ESP.NR.NRCLG 982857) и Соглашения о научном сотрудничестве между РАН и Венгерской АН (проект 28, 2011–2013 гг.).

1. A.A. Kamnev, K. Kovács, E. Kuzmann, A. Vértes. J. Mol. Struct., 2009, 924, 131-137.
2. K. Kovács, V.K. Sharma, A.A. Kamnev, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vértes. Struct. Chem., 2008, 19, 109-114.
3. А.А. Камнев, К. Ковач, Р.Л. Дыкман, Э. Кузманн, Авертеш. Изв. РАН. Сер. физ., 2010, 74, 425-429.
4. D.V. Johnson, T. Kanao, S. Hedrich. Front. Microbio., 2012, 3:96 (DOI:10.3389/fmicb.2012.00096).

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ
ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ГИСТОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГОЛОВНОМ МОЗГЕ КРЫСЫ**

Поликарпов Д.М.¹, Габбасов Р.Р.¹, Деев С.М.², Никитин М.П.², Коршунов В.А.³,
Черепанов В.М.¹, Чуев М.А.⁴, Панченко В.Я.¹

¹Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

²Институт биоорганической химии РАН, Москва, Россия

³Институт высшей нервной деятельности и нейрофизиологии РАН, Москва, Россия

⁴Физико-технологический институт РАН, Москва, Россия

polikarpov.imp@gmail.com

**APPLICATION OF MOSSBAUER SPECTROSCOPY FOR THE INTERPRETATION OF
RESULTS OF HISTOLOGICAL EXAMINATION OF IRON CONTAINING COMPOUNDS IN
THE BRAIN OF RAT**

Polikarpov D.M.¹, Gabbasov R.R.¹, Deev S.M.², Nikitin M.P.², Korshunov V.A.³,
Cherepanov V.M.¹, Chuev M.A.⁴, Panchenko V.Y.¹

Nanoparticles of Fe₃O₄ in ferrofluid were injected transcranially in the ventricle of the rat brain. At three months the rat was sacrificed and its brain was investigated by histological and Mössbauer spectroscopy methods. It was found that the nanoparticles completely degraded or were cleared from the brain, while concomitant iron compounds remain intact.

Классическая концепция адресной доставки лекарств состоит в присоединении лекарства к химическому соединению или антителу, селективно связывающемуся с возбудителем болезни или патологическими клетками в организме. Поиск такого адресующего агента является трудно разрешимой задачей. В последнее время эта концепция меняется в связи с внедрением в медицинскую практику магнитно-резонансной томографии, способной осуществить локализацию таких целевых патологических областей. В результате для дистанционного манипулирования лекарством оказывается достаточно присоединить к нему магнитную частицу, а адресная доставка и удержание терапевтического агента может быть выполнена компьютером при помощи внешнего магнитного поля. Принципиальным требованием такой технологии доставки лекарств является последующая биodeградация или выведение магнитного носителя. Это требование ограничивает список возможных магнитных материалов, практически сводя его к биосовместимым магнитным наночастицам на основе оксидов железа.

Адресная магнитная доставка лекарств в головной мозг представляется наиболее актуальной задачей для описанной технологии, что связано с наличием гематоэнцефалического барьера, препятствующего введению лекарств в мозг через кровеносную систему, а также сложностью и опасностью прямых транскраниальных инъекций. В настоящей работе с целью обоснования применимости технологии адресной магнитной доставки к терапии заболеваний головного мозга исследован процесс естественного выведения магнитных наночастиц из мозга крысы. Феррожидкость на основе наночастиц Fe₃O₄ была транскраниально введена в желудочек головного мозга крысы. Через три месяца после введения мозг подопытного и контрольного животного были извлечены и исследованы как гистологически [1], так и методом мессбауэровской спектроскопии [2]. Анализ полученных данных позволяет утверждать, что наночастицы Fe₃O₄ полностью биоразлагаются или выводятся из мозга в течение трех месяцев, в то время как сопутствующие синтезу соединения железа остаются в мозгу интактными. Последнее обстоятельство накладывает ограничения на способы синтеза феррожидкостей, предназначенных для адресной доставки в мозг.

1. E.V. Loseva, V.N. Vorobyev, I.V. Ermakova, N.N. Lermontova, T.G. Alekseeva, I.S. Zakharov, P.M. Balaban. Brain Research, 2001, Vol. 915, N 2, p. 125–132

2. M.P.Nikitin, R.R.Gabbasov, V.M.Cherepanov et al., AIP Conf. Proc., 1311 (2010), p.401.

ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЗЕЛЕННЫХ РЖАВЧИН В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Соркина Т.А.¹, Поляков А.Ю.², Гольдт А.Е.², Панкратов Д.А.¹, Перминова И.В.¹

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

sorkina@org.chem.msu.ru

STUDY OF GREEN RUST FORMATION IN PRESENCE OF HUMIC SUBSTANCES USING MOSSBAUER SPECTROSCOPY

Sorkina T.A., Polyakov A. Yu., Goldt A.E., Pankratov D.A., Perminova I.V.

Humic Substances (HS) are ubiquitous natural organic compounds of fossil fuel, soil and water organic matter. They possess a set of functional groups, which provides an ability of HS to function as a redox mediator in environment. In this study using Mössbauer spectroscopy it was shown that the considerable part of Fe stabilized in organo-inorganic compounds with HS exist in the form of layered double hydroxides Fe(II)/Fe(III), also known as green rust. The Mössbauer parameters of Fe(II) obtained for the sample of green rust are similar to parameters of Fe(II) in Fe-HS compounds.

Гуминовые вещества (ГВ) – это сложные смеси устойчивых высокомолекулярных темноокрашенных органических соединений природного происхождения, образующихся при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды. ГВ представляют собой основную часть органического вещества почвенных и водных экосистем, а также твердых горючих ископаемых. Они играют значительную роль в биогеохимических процессах, происходящих в биосфере, в том числе выполняя функцию переносчика переноса электронов в окислительно-восстановительных процессах. Кроме того, ГВ оказывают значительное влияние на оксидогенез – процесс формирования оксидов железа в окружающей среде. Одним из малоизученных свойств ГВ является их способность стабилизировать зеленые ржавчины – смешанные гидроксисульфаты железа (II)/(III) с общей формулой $[\text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{x}/2\text{SO}_4^{2-}, \text{mH}_2\text{O}]_x$, которые присутствуют в составе минерала фужерита [1]. Ранее было показано, что железо, содержащееся в органо-неорганических соединениях «Fe-ГВ» является биологически доступным для растений [2].

Целью данной работы был синтез сульфатных зеленых ржавчин, их исследование методом мессбауэровской спектроскопии и сопоставление полученных данных с аналогичными характеристиками органо-неорганических соединений «Fe-ГВ». По результатам работы было показано, что мессбауэровские параметры железа (II) в соединениях «Fe-ГВ» ($\delta=1,25$ мм/с, $\Delta=2,75$ мм/с при 78 К) близки к таковым для железа (II) в зеленых ржавчинах ($\delta=1,28$ мм/с, $\Delta=2,91$ мм/с при 78 К). Таким образом, в составе органо-неорганических соединений «Fe-ГВ» стабилизируются фрагменты слоистых гидроксисульфатов железа (II)/(III). Видимо, это объясняется тем, что ГВ обладают восстановительными свойствами, которые препятствуют окислению двухвалентного железа, а также поверхностно-активными свойствами, за счет которых указанные гидроксисульфаты удерживаются в составе органической матрицы.

1. Gehin, A., C. Ruby, et al. (2002). “Synthesis of Fe(II-III) hydroxysulphate green rust by coprecipitation.” *SolidState Sciences* 4: 61–66.

2. Соркина Т.А., Куликова Н.А., Филиппова О.И., Панкратов Д.А., Перминова И.В., Петросян В.С. 2010. Корректоры железодефицитного состояния растений на основе гуминовых веществ угля: получение и применение. *Экология и промышленность*, 2010, февраль, 33-36.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 11-03-12177-офи-м-2011).

СЕКЦИЯ 5
ХИМИЯ, КАТАЛИЗ, СТРУКТУРА И СВЯЗЬ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, МЕХАНИЗМ КОМПЕНСАЦИИ ЗАРЯДА И
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ КАТИОНОВ ОЛОВА В ОРТОХРОМИТАХ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ $R\text{CrO}_3$ ($R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$)**

Фабричный П.Б.¹, Афанасов М.И.¹, Межуев Е.М.¹, Асташкин Р.А.¹, Ваттио А.², Бордер С.², Лабрюжер К.², Дельмас К.²

¹*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

²*Институт химии конденсированного состояния Бордо, Пессак, Франция*

pf@radio.chem.msu.ru

**HYPERFINE INTERACTIONS, CHARGE-COMPENSATION MECHANISM AND
DISTRIBUTION OF TIN DOPANT CATIONS IN REAR-EARTH ORTHOCHROMITES $R\text{CrO}_3$
($R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$)**

Fabritchnyi P.B., Afanasov M.I., Mezhuev E.M., Astashkin R.A., Wattiaux A., Bordère S.,
Labrugère C., Delmas C.

The spin polarization of Sn^{4+} dopant cations on Cr^{3+} sites in the bulk of the studied $R\text{CrO}_3$ compounds is shown to be mainly determined by a π -type overlap between the chromium t_{2g} and the oxygen $2p$ atomic orbitals. The Sn^{4+} charge compensation mechanism in the bulk of crystallites involves formation of both the V_{Cr} and V_{R} metal cations vacancies. The title compounds also allow locating the dopant on surface sites which makes these compounds suitable for studying surface phenomena by classical transmission ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy.

Однофазные образцы $R\text{CrO}_3$ с равномерным распределением 0,3 ат.% Sn^{4+} по объему кристаллитов синтезированы методом «мягкой химии» (la Chimie douce), с получением, на первом этапе синтеза, соосажденного гидроксидного прекурсора $R\text{CrSn}_{0,003}(\text{OH})_{6,012} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем прокаливании прекурсор легко теряет воду с образованием однородной смеси нанодисперсных оксидов, взаимодействующих с образованием фазы $R\text{rO}_3$. Для этого прекурсор достаточно отжечь 10 ч при 900 °С. Низкотемпературные спектры ^{119}Sn образцов, синтезированных отжигом прекурсора на воздухе, показали, что подавляющее большинство ионов Sn^{4+} , независимо от природы R^{3+} , занимает позиции Cr^{3+} с полным числом соседей Cr^{3+} ($n=6$). Значения $H_{T \rightarrow 0\text{K}}^{n=6}$ на ядрах таких Sn^{4+} согласуются с предсказанным в [1] линейным увеличением $H_{T \rightarrow 0\text{K}}$ при уменьшении квадрата косинуса угла θ связи Cr-O-Cr. Наши данные тем самым подтвердили вывод авторов о том, что спиновая поляризация Sn^{4+} определяется главным образом π -перекрыванием t_{2g} -орбиталей Cr^{3+} с $2p$ -орбиталями O^{2-} . Помимо указанной секстетной компоненты в спектрах всегда присутствовали менее интенсивные секстеты с $H_{T \rightarrow 0\text{K}} < H_{T \rightarrow 0\text{K}}^{n=6}$, отнесенные к ионам Sn^{4+} с меньшим числом соседей Cr^{3+} ($n < 6$), а также – секстет с $H_{T \rightarrow 0\text{K}} > H_{T \rightarrow 0\text{K}}^{n=6}$. Его появление объяснено локальной компенсацией заряда некоторых ионов Sn^{4+} вакансией V_{R} , уменьшающей среднее значение угла θ связей таких Sn^{4+} с соседними ионами Cr^{3+} . Полученные *in situ* спектры ^{119}Sn показали, что отжиг прекурсора в H_2 во всех случаях привел к образованию Sn^{2+} на поверхности в координационно-ненасыщенных позициях Cr^{3+} и R^{3+} . Контакт с воздухом при 297 К завершился быстрым окислением Sn^{2+} . Спиновая поляризация вторично образовавшихся Sn^{4+} оказалась либо значительно слабее, чем в объеме кристаллитов, либо вообще отсутствовала. Это означает, что у вторичных ионов Sn^{4+} , находящиеся в позициях Cr, оборвана часть связей с соседними ионами Cr^{3+} , в то время как оставшиеся ионы Sn^{4+} занимают на поверхности позиции R, в которых они имеют магнитно-неактивное окружение.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 0-03-00002).

[1] N.S. Ovanesyan, V.A. Trukhtanov, Proceedings of the 5th International Conference on Mössbauer Spectroscopy. Prague, Czechoslovakia, 1975, Part 1, p. 157.

**ВЫСШИЕ СОСТОЯНИЯ ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА,
ИЗУЧЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА**

Перфильев Ю.Д., Дедушенко С.К.

Московский государственный университета им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

perf@radio.chem.msu.ru

**HIGHER OXIDATION STATES OF IRON
STUDED BY MEANS OF MÖSSBAUER EFFECT**

Perfiliev Yu.D., Dedushenko S.K.

Systematic studies on highoxidation states of iron (higher than +3) in Moscow University were initiated in the beginning of the 1980s. Research of iron has been particularly fruitful due to application Mössbauer spectroscopy. At present new Mössbauer data are valuable not only from fundamental point of view but also for industrial applications.

Систематические исследования соединений железа в высших степенях окисления проводятся в Московском университете с начала 80-х годов. Первоначально они были частью тематики по изучению необычных степеней окисления d- и f-переходных металлов. Впоследствии благодаря успешному применению мессбауэровской спектроскопии тематика, включающая соединения железа, выделилась в отдельное направление, которое успешно развивается по настоящее время.

Исследования начались с анодного растворения железа в щелочных растворах, позволивших установить существование ряда необычных форм железа, одной из которых была форма восьмивалентного железа.

Следующими важными результатами были стабилизация Fe^{+6} в результате распада ^{57}Co в матрице Cs_2FeO_4 , а также обнаружение явления диспропорционирования твердых ферратов (IV) и (V) при комнатной температуре.

Был успешно применен так называемый метод матричной стабилизации. Введение микроколичеств железа в различные вещества, в частности в манганаты, позволило стабилизировать пятивалентное железо. Удалось зафиксировать образование Fe^{+5} также при закалке железосодержащих расплавов V_2O_5 . Кроме того, было доказано образование Fe^{+4} при радиационной обработке кварца, допированного трехвалентным железом.

Ряд ферратов (VI) пополнился новым смешаннокатионным ферратом (VI) калия-натрия, $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$, для которого зафиксирован необычный механизм разложения, описываемый реакцией $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2 \rightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4 + [\text{KNaFe}^{3+}\text{O}_{2,5}] + 0.75 \text{O}_2\uparrow$.

Использование метода мессбауэровской спектроскопии для идентификации соединений железа позволило накопить значительный материал о мессбауэровских параметрах соединений железа в высших состояниях окисления. В частности, для них установлена практически линейная зависимость изомерного сдвига от степени окисления железа. В настоящее время, когда ферраты находят применения в промышленности, эти сведения позволяют нам направленно получать вещества с необходимыми характеристиками.

ПРИРОДА АССОЦИИРОВАННЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ТИПА ЦИГЛЕРА–НАТТА

Бродский А.Р.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, Алматы, Казахстан

albrod@list.ru

NATURE OF POLINUCLEAR ASSOCIATES IN CATALYTICAL SYSTEMS OF ZIEGLER-NATTA TYPE

Brodskii A.R.

“In situ” complex formation in the catalysts of Ziegler-Natta type was studied using Mossbauer spectroscopy and “instant freezing” technique. Information on the dynamics the processes was obtained without impact to the system. The mechanism of formation and the nature of the active complexes were studied without isolation of the catalyst from the medium.

До настоящего времени нет единого мнения о природе каталитически активных комплексов в системах циглеровского типа и механизме их образования. В связи с этим с помощью мессбауэровской спектроскопии проведено исследование следующих каталитических систем:

$\text{Fe}(\text{St})_3\text{-AlEt}_3$; $\text{Fe}(\text{St})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$; $\text{Fe}(\text{St})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$; $\text{Fe}(\text{St})_3\text{-NaH}_2\text{Al}(\text{OR})_2$;
 $[\text{Fe}(\text{St})_3+\text{Ni}(\text{St})_2]\text{-AlEt}_3$;

$\text{Fe}(\text{Pal})_3\text{-AlEt}_3$; $\text{Fe}(\text{Piv})_3\text{-AlEt}_3$; μ_3 -оксокарбоксилат $\{[\text{Fe}_2\text{Co}(\text{Ost}_6)*3\text{H}_2\text{O}]\}*\text{NO}_3\text{-AlEt}_3$;

μ_3 -оксокарбоксилат $\{[\text{FeCo}_2(\text{Ost}_6)*3\text{H}_2\text{O}]\}*\text{NO}_3\text{-AlEt}_3$, где Et – C_2H_5 , St – $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}$, Bu – C_4H_9 ;

OR – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$; Pal – $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}$; Piv- $(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$. Растворители: гептан, октадекан, толуол.

Системы формировались в интервале 293 – 423К, атмосфера – аргон и водород, Al/ΣM варьировалось от 0,5 до 18. Гамма-резонансные спектры снимались при температуре жидкого азота.

Все сформированные каталитические системы содержат высокоспиновые комплексы Fe(III), Fe(II). Их параметры находятся в области $\delta E_I=0,70 - 0,80$ мм/с, $\Delta E_Q=0,70 - 1,15$ мм/с, соответственно (значения δE_I приведены относительно нитропрусида натрия). Кроме этого обнаружена форма железа обозначенная как Fe(X) с $\delta E_I = 0,30\text{-}0,65$ мм/с и $\Delta E_Q=0,35\text{-}0,75$ мм/с. Значения параметров всех перечисленных комплексов железа и их относительное содержание зависит от соотношений Al/Fe или Al/ΣM, условия приготовления систем, их исходного состава и генезиса.

С помощью магнитной восприимчивости и ЭПР показано, что форма Fe(X) отвечает объектам с обменносвязанным металлом и ферромагнитным характером взаимодействия. Оценка размеров этих образований показала, что они могут включать до нескольких сотен атомов (ионов) железа. В тоже время, форма Fe(X) не является мелкодисперсным металлическими частичками, поскольку даже при температуре жидкого гелия секстетов в спектрах не обнаружено. Параметры формы Fe(X) весьма чувствительны к атмосфере формирования, наличию или отсутствию в алюминийорганическом компоненте водорода, присутствию гетероатомов металла в карбоксилатных- и μ -оксокарбоксилатных комплексах. Именно эта форма железа играет определяющую роль в каталитической активности исследованных систем в процессах гидрирования и полимеризации.

Использование мессбауэровской спектроскопии с применением техники “быстрого замораживания” сделало возможным изучение процессов комплексообразования в катализаторах типа Циглера-Натта практически в режиме “InSitu” без дополнительного воздействия на системы. Удалось получить сведения о динамике проходящих процессов, не внося возмущений в состояние систем, изучить механизм образования и природу каталитически активных комплексов по методике, обеспечивающей наблюдение за состоянием катализатора без его выделения из реакционной среды.

ФЕРРОСФЕРЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Осетров Е.И.¹, Аншиц Н.Н.^{1,2}, Рабчевский Е.В.², Соловьев Л.А.²,
Еремин Е.В.³, Баюков О.А.³, Аншиц А.Г.^{1,2}

¹Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

²Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

³Институт физики им.Л.В.Куренского СО РАН, Красноярск, Россия

helg@iph.krasn.ru

FERROSPHERES FROM FLY ASHES AS CATALYSTS OF METHANE OXIDATION

Osetrov E.I., Anshits N.N., Rabchevsky E.V., Soloviev L.A.,
Eremin E.V., Bayukov O.A., Anshits A.G.

The iron states in phases of ferrospheres: aluminosilicate glass, hematite and spinel are investigated by Mössbauer spectroscopy. The iron positions in a spinel phase are found which population is correlated with ethane quantity in reaction of partial oxidation of methane.

Методами мёссбауэровской спектроскопии, химического, рентгеноструктурного анализа, проведено исследование взаимосвязи состава, структурных характеристик железосодержащих фаз и каталитических свойств узких фракций ферросфер, выделенных из четырех известных типов летучих зол от сжигания угля. Микросферы представляют собой кристаллиты гематита и дефектного магнетита в матрице алюмосиликатного стекла. Фаза алюмосиликатного стекла составляет от 60 до 10 %, фаза гематита – от 2 до 40 % и фаза шпинели от 20 до 70 % в зависимости от общего содержания Fe₂O₃ в ферросферах в интервале 30-92 мас. %.

Шпинельная фаза представляет собой магнетит, замещенный катионами Mg, Al, Ca, Ti. В этой фазе кроме позиций, присущих стехиометричному магнетиту

Fe³⁺(A): IS~0,23 мм/с, H~490 кЭ, QS~ -0,01 мм/с,

Fe^{2.5+}(B): IS~0,60 мм/с, H~460 кЭ, QS~ -0,03 мм/с,

обнаружены дополнительные позиции железа:

Fe^{v3+}(B): IS~0,27 мм/с, H~475 кЭ, QS~ -0,15 мм/с,

Fe^{v2.5+}(B): IS~0,59 мм/с, H~430 кЭ, QS~ -0,01 мм/с,

обусловленные появлением диамагнитных катионов в тетраэдрических позициях (A) шпинели, и

Fe^{vv2.5+}(B): IS~0,57 мм/с, H~400 кЭ, QS~ -0,04 мм/с,

Fe^{vv3+}(B): IS~0,36 мм/с, H~400 кЭ, QS~ 0,40 мм/с,

обусловленные появлением катионных вакансий в октаэдрических B-позициях.

Активность ферросфер системы Fe_xO_y-SiO₂-Al₂O₃ в реакции глубокого окисления метана определяется концентрацией магнийалюмоферритовой шпинели и содержанием стеклофазы в узких фракциях. Высокое содержание аморфной фазы приводит к блокированию каталитически активной фазы и снижению активности ферросфер. В системе Fe_xO_y-CaO каталитически активной является двухфазная система, включающая дефектный α-Fe₂O₃ и шпинель (Ca,Fe)Fe₂O₄ с параметром решетки, превышающим значение для магнетита. Резкий рост селективности образования C₂- углеводородов и падение – CO₂ и CO определяется формированием активных центров на границе раздела дефектных фаз шпинели и гематита.

Заселенность позиций Fe^{vv3+}, обнаруженных в ферросферах, коррелирует с выходом этана в реакции окислительной димеризации метана.

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ТРИГОНАЛЬНОМ ВАНАДАТЕ ЖЕЛЕЗА

Панкратов Д.А.¹, Юрьев А.И.²

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

pankratov@radio.chem.msu.ru

ISOMORPHIC SUBSTITUTION OF IRON IN A TRIGONAL IRON VANADATES

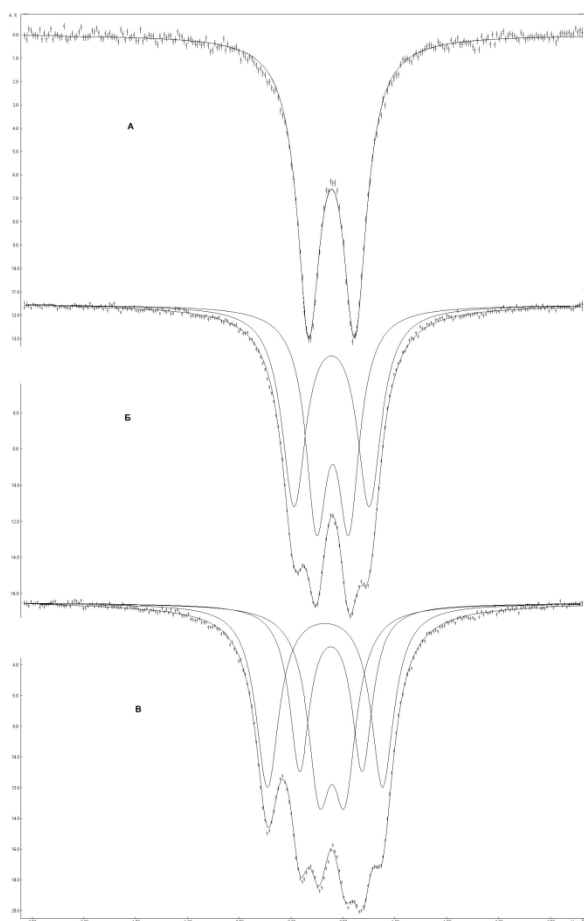
Pankratov D.A., Yuriev A.I.

The results of a systematic study of ternary oxides of $M_xFe_{3-x}V_3O_{12}$, where M – Al, Cr, Mn, Co are presented. It is shown that, at least for chromium satisfied sequential selective replacement of iron atoms in the trigonal iron vanadates. The possibilities of isomorphic substitution of iron atoms of different nature are discussed.

Известно, что в кристаллической решетке тригонального ванадата железа – $FeVO_4$, как атомы железа, так и атомы ванадия занимают по три неравноценные кристаллографические позиции. Различные кристаллографические позиции атомов ванадия и железа обуславливают

и различное окружение этих атомов. Причем, если в случае ванадия изменения в кислородном окружении заключаются лишь в незначительном изменении кислородного окружения – изменяются расстояния ванадий-кислород с сохранением тетраэдрического мотива, то для железа изменения более существенны. Так два атома железа находятся в по-разному искаженных октаэдрических окружениях. Причем размеры полостей в кислородных октаэдрах значительно отличаются – для одного атома расстояния железо-кислород варьируются от 1,936 до 2,102 Å, а для второго – от 1,960 до 2,045 Å. Третий атом железа находится внутри сильно искаженной тригональной бипирамиде с расстояниями от 1,869 до 2,019 Å. Поэтому более точно свойства ванадата железа должна описывать формула – $Fe_3V_3O_{12}$.

Очевидно, что энергетические состояния атомов железа в каждом из кристаллографических положений должны значительно различаться. Следовательно, в условиях изоморфного замещения атомами другой природы и иного электронного строения, можно ожидать избирательного замещения атомов железа в только определенных кристаллографических позициях, в соответствии с законами термодинамики. Данное явление хорошо изучено на примере соединений со



Мессбауэровские спектры тройного оксида состава $Cr_xFe_{3-x}V_3O_{12}$, где x меняется от 2 до 0.

структурой типа шпинели.

В настоящей работе проводится систематическое исследование тройных оксидов состава $M_xFe_{3-x}V_3O_{12}$, где M – Al, Cr, Mn, Co. Показано, что, по крайней мере, для хрома выполняется условие последовательного избирательного замещения атомов железа в тригональном ванадате железа (рис.). Обсуждаются возможности изоморфного замещения железа атомами иной природы.

КАТИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{2.5}$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА БРАУНМИЛЛЕРИТА

Похолок К.В., Филимонов Д.С., Бунцева И.М.

Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

kvp@radio.chem.msu.ru

CATION ORDERING IN $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{2.5}$ BROWNMILLERITES

Pokholok K.V., Filimonov D.S., Buntseva I.M.

The solid solutions $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{2.5}$ ($0.2 < x < 0.9$) were prepared by ceramic techniques at different temperature/atmosphere conditions. The cation distributions among the tetrahedral and octahedral sites were investigated by absorption and emission Mossbauer spectroscopy.

Методами мессбауэровской абсорбционной и эмиссионной спектроскопии исследованы особенности распределения катионов по подрешеткам браунмиллеритных фаз $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{2.5}$ ($0.2 < x < 0.9$). Образцы ряда твердых растворов $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{2.5}$ получены твердофазным синтезом из соответствующих количеств оксидов Fe, Co, Ga и SrCO_3 . Спрессованные в таблетки образцы отжигались на воздухе при $T = 1473\text{K}$ в течении 24 часов, после чего закаливались в жидкий азот. Все полученные образцы были однофазны и имели кристаллическую структуру типа браунмиллерита. Образцы твердых растворов $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_3$ -у: ^{57}Co , содержащие ^{57}Co , были получены методом нанесения раствора $^{57}\text{CoCl}_2$ без носителя активностью 1.0 – 1.5 мКи ($\sim 10^{-8}$ моля) на высокоплотные таблетки (>94%) соответствующих феррит-кобальтитов. После выпаривания и нейтрализации водным раствором аммиака, образцы отожжены при $T = 1473\text{K}$ в течении 24 ч. За это время весь ^{57}Co диффундировал в решетку синтезированных соединений, после чего образцы закаливались в жидкий азот.

Абсорбционные и эмиссионные спектры образцов, измеренные при 78 К, представляют собой суперпозицию двух сильно уширенных подспектров, соответствующих катионам Fe^{3+} , в октаэдрической и тетраэдрической кислородной координации. Эти подспектры достаточно хорошо разрешены относительно друг друга, а соотношение их площадей близко к 1:1. Значительные уширения линий подспектров, соответствующих позициям Fe с различной координацией вызваны неоднородностью их ближайшего катионного окружения, которая связана, в первую очередь, с присутствием диамагнитных катионов Ga^{3+} . Этот результат свидетельствует о статистическом распределении катионов Fe^{3+} , Co^{3+} и Ga^{3+} по неэквивалентным позициям в структуре браунмиллерита.

Последующий отжиг образцов со структурой «катион-разупорядоченного» браунмиллерита в атмосфере Ar при 973K позволил получить однофазные образцы со структурой упорядоченного браунмиллерита. Их абсорбционные спектры измеренные при $T=78\text{K}$, по типу и сверхтонким параметрам близки к спектрам разупорядоченных образцов, но характеризуются различными соотношениями подспектров соответствующих октаэдрическому и тетраэдрическому катионам Fe^{3+} .

При относительно малом содержании Ga = 0.1 и $x < 0.2$ соотношения площадей подспектров соответствует случаю, когда упорядочиваются только катионы Fe^{3+} и Ga^{3+} . При больших содержаниях Ga и Co катионы Ga^{3+} частично замещают и катионы Co^{3+} .

В эмиссионных спектрах (при $T=78\text{K}$), отражающих распределение и состояние катионов Co, для твердых растворов с $x=0.6$ и $x=0.8$ соотношения площадей подспектров, соответствующих октаэдрическому и тетраэдрическому позициям, сохранились близкими к 1:1. При содержаниях Co $x=0.4$ и $x=0.2$ вклады тетраэдрических подспектров превышали вклады октаэдрических ($\sim 2:3$ и $\sim 1:3$ соответственно), что свидетельствует о частичном замещении тетраэдрических катионов Fe^{3+} также и катионами Co^{3+} , имеющими более слабое, чем катионы Fe^{3+} , предпочтение к октаэдрам.

FEATURES OF MAGNETIC HYPERFINE INTERACTIONS OF ^{57}Fe IN

$A\text{FeO}_3$ ($A = \text{Sc, In}$)

Sobolev A.V.¹, Belik A.A.² Presniakov I.A.¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

²*International Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Material Science (NIMS), Tsukuba, Japan*

alex@radio.chem.msu.ru

Mössbauer spectra of $A\text{FeO}_3$ ($A = \text{Sc, In}$) oxides taken over a wide range of temperature have been analyzed in terms of the different magnetic environments ($\text{Sc}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ or $\text{In}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$) possible for the ^{57}Fe nuclei. The covalency effects on the magnetic superexchange $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ interactions and super-transferred hyperfine interactions of the ^{57}Fe atoms in the ferrites structure are discussed. Using a semi-quantitative nearest neighbor cluster model relating the hyperfine magnetic field H_{Fe} on the ^{57}Fe nuclei to covalency parameters and angle characterizing the Fe-O-Fe bonds, it has been shown how such analysis of supertransferred hyperfine interactions of iron ions can get fruitful information about strength and sign of the super-exchange interactions between Fe^{3+} ions. A consistent description of the results in the framework of the Weiss molecular field model considering the specific local environment of iron atoms has made it possible to estimate exchange integrals (J_{FeFe}). The ^{57}Fe spectra of the InFeO_3 oxide at $T \approx T_N$ characterized by the simultaneous presence of a pronounced central quadrupole doublet indicative of the paramagnetic state, and Zeeman hyperfine structure characteristic of the magnetic ordered state of iron ions, have been obtained. We supposed that the spectra found near $T_N \approx 370$ K of the InFeO_3 simple are the result of collective spin flips of small regions of the oxide corresponding to the onset of superparamagnetic effects as the temperature approaches T_N from below.

In the case of ScFeO_3 the playable model for spectra fitting on the basis of six-state spin relaxation phenomenon was proposed.

Finally, the relevance of our results to general measurements of critical phenomena is discussed.

КИНЕТИКА ВНУТРИТРЕКОВОЙ ИОН-ЭЛЕКТРОННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ И ДИФФУЗИОННОГО РАСШИРЕНИЯ ОЖЕ-БЛОБА, ОБРАЗОВАННОГО В РЕЗУЛЬТАТЕ РАДИОАКТИВНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ЯДРА ^{57}Co В ЗАМОРОЖЕННОЙ ВОДНОЙ СРЕДЕ

В.М. Бяков¹⁻³, Ю.Д. Перфильев¹, С.В. Степанов¹⁻², Л.А. Куликов¹

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 119899, Россия

² ГНЦ РФ ИТЭФ, Б. Черемушкинская, 25, 117218 Россия

³ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Миусская ул., 9, 125047, Россия

stepanov@itep.ru, perf@radio.chem.msu.ru

KINETICS OF INTRATRACK ION-ELECTRON RECOMBINATION AND OUT DIFFUSION OF THE AUGER BLOB FORMED BY RADIOACTIVE TRANSFORMATION OF ^{57}Co IN FROZEN AQUEOUS MEDIUM

V.M. Byakov, Yu.D. Perfiliev, S.V. Stepanov, L.A. Kulikov

It is shown that emission of the Auger-electrons after formation of the Moessbauer nucleus ^{57}Fe leads not only to formation of the multi-charged ion $^{57}\text{Fe}^{n+}$, but to formation of a cloud of many (200-300) ion-electron pairs (H_2O^+ , e^-) around this Fe ion. Such a cloud is called as Auger-blob. Its radius is about ~ 100 Å. Fast radiation-chemical reactions in the Auger-blob determine experimentally observable ratio of yields of final chemically stable ions Fe^{3+} and Fe^{2+} . This ratio is important for adequate interpretation of the data of the emission Moessbauer spectroscopy. Our estimations are related to frozen aqueous solutions, but they can be easily applied to media of another chemical composition.

Трековые радиационно-химические процессы, происходящие в замороженной водной среде, окружающей, например, многозарядный ион $^{57}\text{Fe}^{n+}$, образовавшийся непосредственно (<10 пс) после того, как произошел захват К-электрона ядром ^{57}Co , определяют экспериментально измеряемое соотношение конечных (к моменту испускания мессбауэровского излучения; $\sim 10^{-7}$ с) химически стабильных состояний ионов (Fe^{3+} и Fe^{2+}). Испускание каскада оже-электронов приводит к формированию вокруг иона $^{57}\text{Fe}^{n+}$ сфероидального облака нанометрового радиуса $a \sim 10$ нм, состоящего из нескольких сотен ($N_0=200-300$) ион-электронных пар (H_2O^+ , e^-) [1]. Стадия ионизационного торможения оже электронов длится примерно 10^{-13} с и завершается формированием оже-блоба (скопления большого числа ион-электронных пар), следуя терминологии, принятой в радиационной химии. Параллельно идет процесс восстановления многозарядного иона железа, завершающегося достижением химически стабильного состояния Fe^{3+} . Этот процесс идет посредством отрыва ионом $^{57}\text{Fe}^{n+}$ электронов от ближайших молекул H_2O .

Последующая, диффузионно-кинетическая стадия эволюции оже-блоба длится примерно 0,1 мкс. Она включает реакцию рекомбинации электронов с ионами H_2O^+ , а также процесс амбиполярного диффузионного расплывания оже-блоба. При этом возможна также реакция рекомбинации Fe^{3+} с одним из электронов оже-блоба, в результате чего происходит восстановление мессбауэровского иона железа до зарядового состояния Fe^{2+} . Если среда содержит акцепторы электронов, S, то их захват электронов оже-блоба с образованием S^- препятствует восстановлению иона Fe^{3+} . Нахождение соотношения между числом ионов железа в двух и трехвалентном состоянии имеет важное значение для эмиссионной мессбауэровской спектроскопии и составляет предмет настоящей работы.

1. В.М. Бяков, Ю.Д. Перфильев, Л.А. Куликов, С.В. Степанов. Вестник Московского Университета, сер.2 Химия, 2009, 50(5), 328-333.

EFFECT OF SWIFT HEAVY ION IRRADIATION ON THE SHORT RANGE ORDER IN NOVEL ELECTRODEPOSITED TERNARY AMORPHOUS ALLOYS

Stichleutner S.^{1,2}, Kuzmann E.¹, Lak G.B.^{1,3}, El-Sharif M.³, Chisholm C.U.³, Havancsák K.⁴, Skuratov V.⁵, Sziráki L.¹, Homonnay Z.¹, Vértes A.¹

¹*Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University, Budapest, Hungary*

²*Centre for Energy Research of HAS, Budapest, Hungary*

³*Glasgow Caledonian University, Glasgow, UK*

⁴*Institute of Physics, Eötvös Loránd University, Budapest, Hungary*

⁵*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia*

E-mail: stichleutner.sandor@energia.mta.hu

Electrodeposition processes have the potential to produce ternary alloys which do not exist in the thermal equilibrium diagram and cannot be obtained by the conventional thermal route. These alloys are therefore non-equilibrium and thermodynamically metastable, often having amorphous structure and advantageous properties from the point of view of technological applications. To date, one of the most promising energy storage devices is the lithium-ion battery. Tin-based alloys have attracted considerable interest as a more efficient alternative to pure tin or traditional graphite based anodes for lithium-ion batteries because of their higher specific theoretical capacity and their better cycling ability. We have succeeded in preparing electrochemically novel ternary Sn-Co-Fe [1] and Sn-Ni-Fe [2] alloy deposits promising as alternative anode materials for lithium-ion batteries.

The amorphous nature of these novel ternary alloy coatings was identified by XRD as well as ⁵⁷Fe and ¹¹⁹Sn Mössbauer investigations. Magnetically split Mössbauer spectra were observed in both ⁵⁷Fe and ¹¹⁹Sn cases from which information on the chemical short range order in these alloys was obtained. Swift heavy ion irradiation is a well known method to modify the chemical short range order in solids, resulting in materials with more favorable properties for technology. In our previous work [3] we studied the effect of swift heavy ion irradiation on electrochemically prepared novel ternary Sn-Co-Fe alloys. The aim of the present work was to further study the effects of swift heavy ion irradiation on the short range order of the novel ternary Sn-Co-Fe electrodeposits, and extend our investigations for the novel Sn-Ni-Fe coatings, too.

The coatings were deposited onto Cu substrates with constant current technique in a continuous flow plating system using electrolytes containing sulphates of the metals, Na-gluconate and peptone. The irradiation of the samples was carried out with 246 MeV energy Kr, 470 MeV Xe and 710 MeV energy Bi ions at room temperature in a vacuum of about 10⁻³ Pa with fluences up to 10¹³ ion/cm² at JINR in Dubna, Russia.

Small but significant changes were found both in the ⁵⁷Fe and ¹¹⁹Sn Mössbauer spectra due to swift heavy ion irradiation. These represent changes in the chemical short range order attributed to irradiation induced partial segregation, defect creation and rearrangement. The results will also be discussed in terms of the models for interactions between solids and heavy ions.

[1] Kuzmann E., Stichleutner S., Doyle O., Chisholm C.U., El-Sharif M., Homonnay Z., Vértes A., Proceedings of American Physical Society, 765 (2005) 99-107

[2] Sziráki L., Kuzmann E., El-Sharif M., Chisholm C.U., Stichleutner S., Lak G.B., Süvegh K., Tatár E., Homonnay Z., Vértes A., Applied Surface Science, 256 (2010) 7713-7718

[3] Stichleutner S., Kuzmann E., Havancsák K., Homonnay Z., Vértes A., Doyle O., El-Sharif M., Chisholm C.U., Journal of Physics: Conference Series, 217 (2010) 12100, 1-4

AMINOLYSIS OF Z-4-FURYLIDENE OXAZOLIN-5-ONE DERIVATIVES- CONFIGURATION AND KINETICS

Abdelrhim Elsayed Mahmoud

Faculty of Science- Damanhour Universty, Egypt

sayed58691@yahoo.com

The kinetics of ring opening of 5-substituted furyl oxazolinones_{1a-e} with piperidine in acetonitrile has been investigated in the temperature range (30-50°C) which were found to be a second-order reaction, the estimated positive ρ values, thermodynamic parameters and reaction rate constants are consistent with the suggested stepwise mechanism, where the first stage is a slow perpendicular nucleophilic attack of piperidine on carbonyl group forming the intermediate (T^\ddagger) passing through a cyclic zwitterionic transition state followed by expelling of the leaving group. As well as the products of the reaction 3_{a-e} will be identified and determined their configuration assignments which based on NMR analysis, applying the $^1\text{H-NMR}$ additivity increment rules and the gated decoupling technique $^{13}\text{C-NMR}$ ($^3J_{\text{CH}}$) which indicates that the compounds 3_{a-c} , exclusively have the Z-configuration.

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Cu-Fe/ γ -Al₂O₃ С ПОМОЩЬЮ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Бродский А.Р., Шаповалова Л.Б., Туктин Б., Яскевич В.И.

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, Алматы,
Казахстан*

albrod@list.ru

INVESTIGATION OF ACTIVE SITES OF

Cu-Fe/ γ -Al₂O₃ CATALYTIC SYSTEM USING MOSSBAUER SPECTROSCOPY

Brodskii A.R., Shapovalova L.B., Tuktin B., Yaskevich V.I.

Effect of temperature to iron state of Cu-Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst and to the products of CO₂ interaction with natural gas was studied using Mossbauer spectroscopy. A mechanism of the interaction is discussed.

При взаимодействии диоксида углерода и природного газа в присутствии катализатора Cu-Fe(1:1)/ γ -Al₂O₃ установлено, что имеет место существенная зависимость конверсии CO₂ и CH₄ от температуры. В продуктах реакции обнаружены различные кислородсодержащие соединения: формальдегид, метанол, муравьиная кислота, метилбутилкетон, C₅₊ - оксигенаты и уксусноэтиловый эфир. Можно полагать, что такое разнообразие продуктов связано с изменением состояния металлов активной фазы каталитических систем. Для прояснения этого вопроса проведены исследования катализатора Cu-Fe/ γ -Al₂O₃ с помощью мессбауэровской спектроскопии. Установлено, что после пропитки носителя смесью солей Cu(NO₃)₂ и Fe(NO₃)₃ большая часть железа находится на поверхности носителя (Fe₁³⁺), а меньшая – располагается в глубине (Fe₂³⁺). После обработки катализатора водородом при 773К железо восстанавливается до металлического состояния Fe⁰ (~40%) и Fe²⁺ (обе формы) более 50%, и лишь небольшая часть остается в виде ионов Fe³⁺ (также две формы).

После контакта с воздухом образца Cu-Fe/ γ -Al₂O₃ в H₂ при 773К, сохраняется лишь небольшое количество восстановленных форм, а преобладают ионы Fe³⁺ (до 88%). При последующей обработке системы в водороде при 373К состояние железа практически не меняется. При 473К наблюдается увеличения количества восстановленных форм железа – содержание ионов Fe²⁺ достигает 65%. При 573К практически все железо в катализаторе находится в состоянии Fe²⁺ (более 95%), а при 673К появляется до 15% Fe⁰, полностью исчезают формы Fe³⁺. В двухвалентном состоянии находится ~ 85% железа, входящего в состав катализатора: 38% Fe²⁺ на поверхности катализатора (Fe₁²⁺), а 47% Fe₂²⁺ - в глубине. По достижении 773К количество железа в металлическом состоянии (Fe⁰) увеличивается до 30%. Необходимо отметить, что это происходит, преимущественно за счет формы Fe₁²⁺. При понижении температуры до 293К количество Fe⁰ возрастает до 36%, суммарное содержание обоих состояний Fe²⁺ уменьшается до 43%, и появляется более 20% Fe³⁺.

Замена водородной атмосферы на кислородную, а затем опять на водородную с последующим изменением температуры в интервале 293-773К показывает, что железо претерпевает обратимые окислительно-восстановительные превращения, в которых вероятно принимает участие и медь. Можно полагать, что медь и железо находятся в лабильном окислительно-восстановительном равновесии, легко смещающемся в ту или иную сторону под действием различных факторов (например, температуры). Подобные окислительно-восстановительные превращения наиболее вероятны в случае существования биметаллических Fe-Cu – структур. При этом необходимо учитывать, что на их электронное состояние влияют также дисперсность частиц, дефектность поверхности носителя и ряд других факторов. В частности, электронная просвечивающая микроскопия показала наличие в этих каталитических системах фаз Fe-Cu и медь-алюминиевых структур, а также увеличение размеров частиц на носителе с ростом температуры. Все вышперечисленное ведет к изменению кислотно-основных характеристик каталитической системы и, как следствие к разнообразию продуктов реакции. Рассмотрен механизм взаимодействия CO₂ + природный газ на этой каталитической системе.

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА НА ОСНОВЕ Al – Fe – ПИЛЛАРИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В.А. Яскевич, А.Р. Бродский, Н.А. Закарина, Л.Д. Волкова, Ш.Ж. Айтуганова
*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, Алматы,
Казахстан*

albrod@list.ru

THE STUDY OF CRACKING CATALYSTS ON THE BASIS OF Al-Fe – PILLARED MONTMORILLONITE BY THE METHOD OF MESSBAUER SPECTROSCOPY

Yaskevich V.A., Brodskii A.R., Zakarina N.A., Volkova L.D., Aituganova Sh.Zh.

Catalysts of cracking of hydrocarbonic raw materials on the basis of bioxide aluminum – iron pillared montmorillonites are investigated. It is shown that replacement by iron aluminum in the first coordination sphere is observed for the most active sample in cracking of KGF with Al/Fe ratio = 1:1

Одновременное присутствие ионов железа и алюминия в слоистом силикате значительно улучшает такие характеристики катализаторов, как термостабильность, величина удельной поверхности, особенно востребованные в каталитическом крекинге. Свойства таких материалов зависят от соотношений алюминия и железа. Так, при соотношении Fe/Al < 0,5 железо встраивается в структуру полигидроксокатиона алюминия и находится в виде $[\text{FeO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, а при Fe/Al > 0,5 железо и алюминий находятся в виде смеси полиоксокатионов. В присутствии ионов Al^{3+} возможна гидролизация солей железа(III) с образованием гидроксокомплексов. Взаимодействие катионов в межслоевом пространстве глин при термообработке может приводить к образованию биоксидных структур, активных в различных каталитических процессах.

Наибольшей активностью в крекинге керосин-газойлевой фракции (КГФ), обладают бесцеолитные и цеолитсодержащие образцы с соотношением Al/Fe=1:1. Выход бензина составляет 39,6 и 45,5%, соответственно. При этом имеет место корреляция активностей с суммарным содержанием средних и сильных кислотных центров.

С помощью Мессбауэровской спектроскопии получены данные по состоянию железа в активированном НММ из натриевой формы, пилларированном смесью гидроксокомплексов алюминия и железа при различных их соотношениях. Исследованы образцы с соотношениями Al/Fe=1:1 (образец №1), с тем же соотношением металлов, но с добавлением HseY-цеолита (образец №2), Al/Fe= 1:5 (образец №3) и Al/Fe=5:1 (образец №4).

Спектры всех исследованных образцов за исключением №3 с большим содержанием Fe, представлены дублетами с уширенными линиями, параметры которых характерны для ионов железа в аморфных гидроксидах Fe^{3+} , что, что может свидетельствовать о присутствии недоразложившихся гидроксокомплексов железа и алюминия. У образцов №1 и №2 с соотношением Al:Fe=1:1 зафиксировано возможное присутствие нескольких атомов алюминия в первой координационной сфере железа о чем свидетельствует существенно меньшие значения эффективных магнитных полей для оксидных состояний. Именно на катализаторах с таким соотношением металлов наблюдается повышенный выход бензина. Спектр образца №3 Al/Fe=1:5 с максимальным содержанием железа можно охарактеризовать как наложение линий, относящихся к ионам Fe^{3+} в магнитоупорядоченном состоянии и парамагнитного дублета. Магнитоупорядоченное состояние отвечает $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Об этом свидетельствует величина эффективного магнитного поля ($H_{\text{эфф}} \sim 512$ кэ). Дублеты в спектре могут относиться к мелкодисперсной (размеры менее 8-10 нм) части $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Таким образом, соотношение Al/Fe в смешанном гидроксокомплексе при пилларировании монтмориллонита оказывает существенное влияние на формирование активной каталитической фазы. Формирование $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приводит к снижению общей кислотности, уменьшает суммарное содержание средних и сильных кислотных центров и, как следствие, снижению крекирующей активности по выходу бензина.

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭМИССИОННОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВЛИЯНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ НА СВОЙСТВА АКЦЕПТОРА

В.М. Бяков¹⁻³, Ю.Д. Перфильев¹, С.В. Степанов¹⁻², Л.А. Куликов¹

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 119899, Россия

² ГНЦ РФ ИТЭФ, Б. Черемушкинская, 25, 117218 Россия

³ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Миусская ул., 9, 125047, Россия

stepanov@itep.ru, perf@radio.chem.msu.ru

INVESTIGATION OF CONDENSED PHASE INFLUENCE ON ACCEPTOR PROPERTIES BY EMISSION MESSBAUER SPECTROSCOPY

V.M. Byakov, Yu.D. Perfiliev, S.V. Stepanov, L.A. Kulikov

Theory of an elementary act of a chemical transformation in a condensed medium is much more uncertain than that in gases. Usually energetic restrictions of a chemical reaction are rather different in these cases. They are related with a decrease of a free volume (steric restrictions) around reactants. In a frozen medium spatial separation of the final products is not possible. We have studied influence of addition of CCl_4 and I_2 on formation of a positronium atom in liquid alcohols (methanol, ethanol, propanol) at room temperature and effect of addition of CCl_4 on the yield of Fe^{+2} ions in frozen (glassy state at 77 K) ethanol (moessbauer Fe-ions are produced from radioactive decay of the ^{57}Co atoms). It comes out that in alcohols at room temperature CCl_4 is an efficient acceptor of the quasi-free track electrons and it inhibits Ps formation as well. Contrary, at low temperatures CCl_4 does not scavenge quasi-free electrons and does not inhibit yield of Fe^{+2} ions.

Теория элементарного химического превращения в конденсированных средах находится в несравненно худшем состоянии, чем теория элементарного акта в газе. Это прежде всего связано с тем, что в газовой фазе сближение и разлет реагирующих частиц описывается законами механики, тогда как в плотной среде реакции осуществляются в процессе случайных блужданий в растворителе, то есть носят стохастический характер. Однако различие не исчерпывается изменением кинематики встреч. Существующий в конденсированной фазе тесный контакт со средой в течение элементарного акта устраняет энергетические ограничения, существенные в газовой фазе. Но он же создает на пути реакции стерические трудности, связанные с дефицитом свободного пространства, необходимого для организации реакции. Задачей настоящей работы состояло в изучении влияния дефицита свободного пространства, появляющегося при замораживании жидкой среды на протекание реакций диссоциативного захвата электронов растворенным веществом. Очевидно, что появляющийся при замораживании дефицит свободного пространства может сделать невозможным разъединение продуктов диссоциации аниона возникающего в результате захвата электрона. Нами были изучены, во-первых, влияние концентраций CCl_4 и I_2 на вероятность образования атомов позитрония в жидких спиртах – метаноле, этаноле и пропаноле при комнатной температуре и, во-вторых, влияние концентрации CCl_4 на выход мессбауэровских ионов Fe^{+2} в замороженном (стеклообразном) при 77 К этаноле, образующимся при радиоактивном распаде атомов ^{57}Co . Оказалось, что в жидких спиртах при комнатной температуре CCl_4 является эффективным акцептором квазисвободных электронов и ингибитором образования атомов позитрония. Напротив, в твердом стеклообразном этаноле замороженном при 77 К молекулы CCl_4 теряют свои акцептирующие свойства в отношении квазисвободных электронов и характеризуются низкой ингибиторной способностью в отношении ионов Fe^{+2} .

ЭМИССИОННАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ V_2O_5 , ДОПИРОВАННОГО ^{57}Co

Дедушенко С.К., Куликов Л.А., Перфильев Ю.Д.
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
perf@radio.chem.msu.ru

EMISSION MOESSBAUER SPECTROSCOPY OF V_2O_5 DOPED BY ^{57}Co Dedushenko S.K., Kulikov L.A., Perfilev Yu.D.

The samples of vanadium (V) oxide doped by cobalt were synthesized by dissolving of cobalt oxide in V_2O_5 melted at about $700^\circ C$. Moessbauer study of the products shows, that oxidation state of cobalt and its coordination polyhedron depend on the thermal treatment conditions.

Модификация свойств кристаллических веществ путем замещения части составляющих его ионов на другие – важное направление современной химии. В рамках этой проблемы исследования примесей железа и кобальта в необычных степенях окисления занимают весьма заметное место, что в первую очередь обусловлено валентными возможностями этих металлов. Важной особенностью железа является существование для него метода надежной идентификации степени окисления – мессбауэровской спектроскопии. При помощи генетически связанных радионуклидов, например $^{57}Co \rightarrow ^{57}Fe$ – мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe может быть использована и для идентификации степени окисления кобальта.

Оксид ванадия (V) – подходящая матрица с точки зрения возможности стабилизации железа и кобальта в высших степенях окисления. Во-первых, ионные радиусы ванадия близки к радиусам изовалентных ионов железа и кобальта. Поэтому, например, ожидание образования ионов Fe^{5+} и Co^{5+} при изовалентном изоморфном замещении этими элементами ванадия в структуре V_2O_5 с кристаллографических позиций обоснованно. Во-вторых, V_2O_5 – высший оксид ванадия. Следовательно, он не может являться восстановителем для изучаемых высокоокисленных ионов. Наконец, V_2O_5 плавится при умеренной температуре ($674^\circ C$), оставаясь устойчивым даже выше точки плавления. Это помогает решить проблему равномерного распределения примеси по объему оксида ванадия путем ее растворения в расплаве V_2O_5 .

Вслед за изучением поведения примеси железа в оксиде ванадия (V) [1], мы провели мессбауэровское исследование примеси кобальта. Установлено, что двухвалентный кобальт способен стабилизироваться по крайней мере в двух формах. Ионы двухвалентного кобальта, стабилизирующиеся при закалке расплава V_2O_5 , имеют координационное число 6. Таким образом, при закалке допированного кобальтом V_2O_5 кобальт является центром формирования структуры кобальтсодержащих кристаллитов. Медленная кристаллизация оксида ванадия (V) приводит к понижению координационного числа кобальта, что говорит в пользу замещения ионами Co^{2+} ионов V^{5+} в структуре V_2O_5 .

В расплаве оксида ванадия (V) окисление двухвалентного кобальта до трехвалентного состояния или не происходит, или носит равновесный характер. Появление состояния окисления +3 может быть вызвано рядом причин (частичное окисление Co^{2+} в расплаве, образование Co^{3+} в момент кристаллизации за счет восстановления ванадия, образование Fe^{3+} в результате пост-эффектов радиоактивного распада). В закаленных образцах может присутствовать и пятивалентный кобальт (и, соответственно, пятивалентное железо).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-08-00771-а).

1. С.К.Дедушенко, Ю.Д.Перфильев, Известия РАН, сер. физическая, 2001, 65, 1039-1042.

IMPURITY CENTERS OF TIN IN GLASSY ARSENIC CHALCOGENIDES

M. Kozhokar, N. Anisimova, A. Marchenko, P. Seregin
Alexander Herzen State Pedagogical University of Russia
191186, St. Petersburg, Russia
E-mail:m-kozhokar@mail.ru

Impurity ^{119m}Sn atoms produced after radioactive decay of ^{119}Sb atoms in the structure of $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ and $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ glasses are localized at arsenic sites in Sn_3^{2+} and Sn_6^{4+} charge states and play the role of two-electron centers with negative correlation energy. The Sn_6^{4+} fraction increases with the chalcogen content in glass.

To describe the behavior of impurity atoms in chalcogenide glassy semiconductors (CGS), the concepts of the existence of two-electron centers with negative correlation energy (negative U centers) in the glass structural network are widely used. Nevertheless, despite the large number of published studies of negative U centers by Mössbauer spectroscopy, a basic problem remains unresolved: despite the efficiency of the theory of negative U centers for explaining CGS electron-optical properties, such centers were not detected by Mössbauer spectroscopy directly at CGS structural network sites. This work is devoted to the study of tin negative U centers in glassy chalcogenides of germanium by ^{119}Sb (^{119m}Sn) emission Mössbauer spectroscopy.

The objects of the study were glassy alloys of the $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ ($\text{As}_{0.45}\text{S}_{0.55}$, $\text{As}_{0.4}\text{S}_{0.6}$, $\text{As}_{0.286}\text{S}_{0.714}$, $\text{As}_{0.2}\text{S}_{0.8}$) and $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ ($\text{As}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$, $\text{As}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$, $\text{As}_{0.286}\text{Se}_{0.714}$, $\text{As}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$) systems. All glasses were synthesized in evacuated quartz cells at 700°C . The melt was quenched in air. Glassy beads of mass ~ 5 g were monolithic ingots; the cell top contained no sublimation traces. Mössbauer sources were prepared by melting of ready glassy samples with carrier-free ^{119}Sb preparations, so that the estimated concentration of atomic antimony in samples did not exceed 10^{17} cm^{-3} .

The Mössbauer spectra of $\text{As}_x\text{S}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$ and $\text{As}_x\text{Se}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$ constitutes an overlap of an isolated broadened line, the isomer shift of which is typical of six-coordinated compounds of tetravalent tin (Sn_6^{4+}), and a poorly resolved quadrupole doublet, the isomer shift of which is typical of three-coordinated compounds of divalent tin (Sn_3^{2+}). The fraction of Sn_6^{4+} centers increases with the chalcogen content in glass. To explain this fact, it should be kept in mind that the electron decay of ^{119}Sb is accompanied by the Auger process and the formation of highly charged daughter ^{119m}Sn atoms. These atoms, for a time much shorter than ~ 18 ns, transit to the charge state corresponding to the charge state of parent $^{119}\text{Sn}^{3+}$ atoms and, since the trivalent state is not typical of tin compounds, the disproportionation process



occurs and manifests itself in the $\text{As}_x\text{S}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$ and $\text{As}_x\text{Se}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$ Mössbauer spectra as lines corresponding to the Sn_6^{4+} and Sn_3^{2+} .

Expression (1) describes the behavior of two-electron centers with negative correlation energy (the negative U centers). An essential feature of negative U centers is instability of their intermediate (singly ionized) charge state. It is energetically favorable for each pair of neutral centers to decay into ionized centers,



Comparing expressions (1) and (2), it can be concluded that the Sn_3^{2+} state in the $\text{As}_x\text{X}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$ Mössbauer spectra corresponds to a singly ionized acceptor, the Sn_6^{4+} state corresponds to a singly ionized donor, and the unstable Sn^{3+} state is a neutral state of an amphoteric two-electron tin center with negative correlation energy.

ДИАГНОСТИКА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Панкратов Д.А., Родионова Л.И., Борисова Н.Е., Смирнов А.В.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

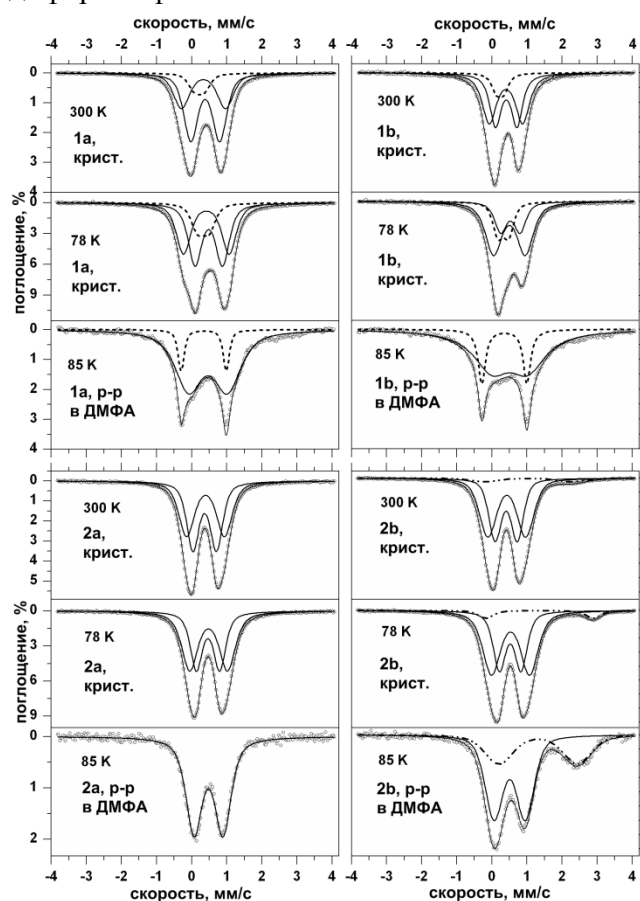
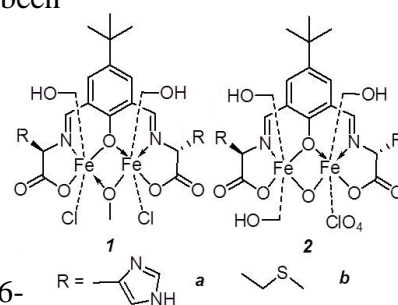
pankratov@radio.chem.msu.ru

DIAGNOSIS CATALYSTS BASED BINUCLEAR IRON COMPLEXES WITH MACROCYCLIC SCHIFF BASES BY MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Pankratov D.A., Rodionova L.I., Borisova N.E., Smirnov A.V.

Mössbauer spectroscopy study of binuclear iron complexes with macrocyclic Schiff bases with amino acids methionine and histidine has been made. The relationship of the observed Mössbauer parameters and catalytic activity of complexes have been postulated.

Биядерные комплексы железа различного строения широко применяются как катализаторы окисления в органической химии. В работе синтезированы и изучены, в том числе методом мессбауэровской спектроскопии, новые биядерные комплексы железа с макроциклическими основаниями Шиффа на основе 4-*трет*-бутил-2,6-



Спектры катализаторов на основе биядерных комплексов железа при различных температурах и их замороженных растворов каталитической активности.

Полученные комплексы изучены комплексом физико-химических методов и как катализаторы в реакциях парциального окисления изобутана до третбутилового спирта и разложения третбутилгидропероксида. Показано, что активность и селективность проявляемая комплексами зависят от природы мостиковой группы между двумя ионами железа и не зависят от аминокислотного окружения.

Показано, что мессбауэровские спектры образцов проявляющих большую каталитическую активность значительно отличаются от остальных ярко выраженной асимметрией. Достоверную расшифровку спектров удалось провести только на основании данных спектроскопии растворов изучаемых соединений. Очевидно, что один из компонентов катализаторов содержащих в кристаллическом состоянии высокоспиновое железо(III) и переходящих после сольватации в растворах в низкоспиновое состояние отвечает за каталитическую активность препарата в целом. Таким образом, мессбауэровская спектроскопия может рассматриваться как экспрессный метод для диагностики катализаторов и прогнозирования их

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-01198).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЖЕЛЕЗА В ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ С ГУМИНОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Панкратов Д.А.¹, Соркина Т.А.¹, Карелина Е.Е.², Анучина М.М.², Ибрагимова З.Х.²

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

pankratov@radio.chem.msu.ru

MODELLING OF THE REDOX TRANSFORMATIONS OF IRON IN ORGANO-INORGANIC COMPOUNDS WITH HUMIC SUBSTANCES

Pankratov D.A., Sorkina T.A., Karelina E.E., Anuchina M.M., Ibragimova Z.H.

Mössbauer spectroscopy of frozen solutions studied by redox transformation of iron (2) and (3) in solutions of humic substances, salicylic acid and EDTA.

Синтез органо-неорганических соединений на основе гуминовых веществ (ГВ) – актуальное направление современной экологической химии, сочетающее в себе подходы, как зеленой химии, так и наук о материалах. Они нетоксичны вплоть до высоких концентраций, устойчивы в широком диапазоне концентраций электролитов и pH, способны стабилизировать биологически доступные формы микроэлементов и оказывают защитное действие на живые организмы в условиях стресса. Одной из ключевых биосферных функций ГВ является регулирование биогеохимических потоков металлов в почвах и поступления питательных элементов в растения, что обеспечивается макролигандными и полиэлектролитными свойствами ГВ. В сочетании с экологической безопасностью и биосовместимостью, указанные свойства делают ГВ весьма привлекательной альтернативой синтетическим комплексонам и поверхностно-активным веществам, широко используемым для получения хелатов микроэлементов и стабилизации водных дисперсий наноразмерных частиц металлов и оксидов металлов.

Однако вопрос о том, в каких формах стабилизируется железо в составе органических матриц ГВ, до сих пор не является до конца решенным. Полагают, что железо в составе соединений с ГВ находится либо в виде хелатных комплексов, либо в виде высокодисперсных гидратированных оксогидроксосоединений. Открытым также остается вопрос и возможности стабилизации в ГВ железа в низковалентном состоянии, а также обратимости его окислительно-восстановительных превращений. Метод мессбауэровской спектроскопии является практически единственно возможным для диагностики форм существования железа в подобном рода соединениях, в том числе и в растворах (замороженных).

В настоящей работе изучены продукты взаимодействия металлического железа с растворами гуминовых веществ. Показано, что в присутствии воздуха происходит переход железа в растворы гуматов щелочных металлов, со стабилизацией в форме мелкодисперсных гидратированных оксидов железа(III) ($\delta=0.45$ мм/с, $\Delta=0.73$ мм/с при 85 К). С другой стороны, в анаэробных условиях до 64% железа в растворе стабилизируется уже в форме гидроксосоединений железа(II) – ($\delta=1.31$ мм/с, $\Delta=2.79$ мм/с при 85 К). Для моделирования взаимного превращения соединений железа(II)-железа(III) в растворах гуминовых веществ проведено аналогичное исследование для водных и спиртовых растворов органических лигандов, считающихся для них модельными – салициловой кислотой и комплексонам. Показано, что в анаэробных условиях в растворах модельных хелатных лигандов с металлическим железом также образуются соединения железа(II), легко и обратимо окисляющиеся на воздухе с образованием соединений железа(III).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-01198).

TWO-STEP π - π STACKING IRON(III) COMPLEX WITH LIQUID-CRYSTALLINE PROPERTIES

Pyataev A.V.¹, Manapov R.A.¹, Domracheva N.E.²,
Gruzdev M.S.³, Tukmakova N.², Chervonova U.V.³

¹Kazan (Volga Region) Federal University, Kremlyovskaya St. 18, 420008 Kazan, Russia

²Zavoisky Kazan Physical-Technical Institute RAS, Sibirsky Tract 10/7, 420029 Kazan, Russia

³Institute of Solution Chemistry, Akademicheskaya St. 1, 153045 Ivanovo, Russia
151Eu@mail.ru

The control of magnetic interactions during of magnetic molecules self-organization with spin-state conversion is among the most challenging themes in the field of molecular magnetism. Considering a large variety of magnetically interesting molecules, special attention has been directed to spin crossover (SCO) compounds that can be switched on the molecular level between two or more states by using temperature, pressure or light. The SCO bistability is one of the most promising for new electronic devices in molecular memories and switches as it may be controlled by different physical perturbations.

The synthesis and characterization of a new iron(III) complex with liquid-crystalline tridentate Schiff base ligands and octahedral N_4O_2 coordination is reported.

Mössbauer spectrum of the compound measured at 297 K reveals a quadrupole doublet ($\Delta Q = 0.78 \text{ mms}^{-1}$, isomer shift $\delta_{Fe} = 0.37 \text{ mms}^{-1}$ and area under the curve of $\sim 89\%$), representing the high-spin state, and a singlet component ($\delta_{Fe} = 0.12 \text{ mms}^{-1}$ with $\sim 11\%$ area). At 80 K the area of the singlet component ($\delta_{Fe} = 0.27 \text{ mms}^{-1}$) is $\sim 4\%$. We believe that the decrease of this area is connected with a relative temperature dependence of the Lamb-Mössbauer factor. The line shape of the doublet at 80 K ($\delta_{Fe} = 0.49 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta Q = 0.85 \text{ mms}^{-1}$) is not satisfactorily described by a purely Lorentzian shape, and is treated as a mixture of Lorentzian/Gaussian shape with 0.8 coefficient. The spectrum measured at 5 K reveals the hyperfine structure lines, the shape and positions of which were characterized by line shape function of the uniaxial relaxation model. The area of spectrum belonging to magneto-ordered phase is satisfactorily described by three relaxation sextets having the hyperfine parameters $\delta_{Fe} = 0.5 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta Q < 0.025 \text{ mms}^{-1}$, $H_{obs} = 436 \text{ kOe}$ and distinguished only by the average relaxation times and areas. The found parameters correspond to the high-spin state of Fe(III) ions.

The magnetic properties of the compound were investigated using the temperature dependence of the EPR lines integrated intensity (I). Two-step behavior of ($I \times T$) product versus T with an inflection point at about 75 K was observed. Above 80 K, the appearance of new EPR spectrum arising from the thermally populated $S = 2$ excited state was revealed. Its appearance was explained by a binuclear structure of Fe(III) complexes coupled by a strong antiferromagnetic intramolecular ($J_1 = 162.1 \text{ cm}^{-1}$) interactions through π - π stacking between the pyridine rings. Below 80 K, iron(III) complexes assemble in a one-dimensional antiferromagnetic ($J_2 = 2.1 \text{ cm}^{-1}$) chains due to intermolecular interactions between the binuclear centers and π - π stacking between the pyridine rings of the nearest-neighbors.

This work was supported by RFBR, project no.11-03-01028, the grant from the Program of Presidium RAS RF no. 24 and the grant from the President of the RF, no. MK-893.2011.3 We acknowledge the use of resources provided by Centre of the Collective Use no. 16.552.11.7008.

IRON-CONTAINING PARTICLES WITHIN THE STRUCTURE OF MULTIWALLED CARBON NANOTUBES WITH VARIOUS MORPHOLOGY

Sobolev A.V., Cherkasov N.N., Presniakov I.A., Savilov S.V., Ivanov A.S. and Lunin V.V.

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

alex@radio.chem.msu.ru

Application of magnetic materials based on micro- and nanometer complex metal oxides is currently one of the most important areas of modern physics and chemistry of materials and electronics. In addition, a particular interest in the investigation of oxides nanoparticles, put on an indifferent substrate, due to the possibility of use such objects in catalytic processes.

In recent work multiwall carbon nanotubes by thermal decomposition of iron-containing organic precursors in a reducing atmosphere and in virtually non-oxidizing one were prepared. The obtained materials were characterized by a various methods.

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy was used to analyse a phase composition of iron-containing multiwalled carbon nanotubes (Fe-CNTs) obtained over a wide temperature range. All spectra of synthesized materials are a complex superposition of both magnetic and nonmagnetic components. For all the samples we could estimate a phase composition using calculated hyperfine parameters of Mössbauer spectra. These data substantially supplement the existing information about the structure of iron nanochastits obtained by other methods.

Particularly, in the Fe-CNT samples synthesized by the pyrolysis of aromatic hydrocarbons, iron-containing particles are stabilized in the form of three phases (α -Fe, Fe_3C , and $\text{FeC}_{1/3-x}$) magnetically ordered at $T = 293$ K and two phases (γ -Fe and iron-graphite complex) paramagnetic at this temperature. The qualitative composition of iron-containing products is closely similar to that of multiwalled Fe-CNT samples synthesized earlier with the use of iron-containing catalysts deposited on various inert carriers. The quantitative ratios between the corresponding iron-containing phases are, however, different and depend on the method for the introduction of catalysts. In particular, our sample contained a substantial amount of the γ -Fe. Low temperature Mössbauer measurements didn't show any significant differences of phase composition of Fe-CNT.

From the other hand, the samples of iron-containing multiwalled carbon nanotubes (CNT) were synthesized using injection methodics with a solution of Fe(II) acetylacetonate in benzene and ethanol as a precursor and technical nitrogen as a purge gas exhibits the different spectra structure. Mössbauer spectra measured in a wide temperature range of the samples represent a complicated magnetic structure, consisting of several magnetic subsystems. ^{57}Fe Mössbauer spectra best fitted as a superposition of three magnetic Zeeman sextets and a quadruple doublet. Magnetic subspectra correspond to Fe^{3+} cations within three different iron-containing phases (γ - Fe_2O_3 , "nano- Fe_2O_3 " and Fe_3C), doublet relates to nanosized iron oxide. The temperature dependence of phase relations was obtained to estimate the nanosized phase.

In addition, it should be noted that the spectrum has no relaxation magnetic sextet component, which is characterized for a case of superparamagnetic behavior with "coupling" time of magnetic moment and has an activation character ($\tau = \tau_0 \exp(|K_e|V/kT)$) [1]. The appearance in the spectra of nanoparticles of this component is anticipated event, however, in the case of broad distribution of particle size of this component may be negligible in comparison with the magnetic and paramagnetic components.

[1] Predoi, V. Kuncser, G. Filoti // Romanian Reports in Physics, 56 (2004) 373.

MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF NEW LAYERED ANTIMONATES

$A_4\text{FeSbO}_6$ ($A = \text{Li, Na}$)

Sobolev A.V.¹, Presniakov I.A.¹, Zvereva E.A.¹, Evstigneeva M.A.², Nalbandyan V.B.²,
Savelieva O.A.¹, J.-Y. Lin³, Vasiliev A.N.¹, and Büchner B.⁴

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

²*Chemistry Faculty, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia*

³*National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan*

⁴*Leibniz Institute for Solid State and Materials Research IFW Dresden, Germany*

alex@radio.chem.msu.ru

Iron antimonates $A_4\text{FeSbO}_6$ ($A = \text{Li, Na}$) were investigated by Mössbauer spectroscopy on the ^{57}Fe nuclei. These new compounds have a layered structure with a $\alpha\text{-NaFeO}_2$ superlattice type with alternating layers of cations of different radii [1]. Such antimonates are promising electrode materials for lithium power sources, or as solid electrolytes.

The ^{57}Fe Mössbauer spectrum of the $\text{Li}_4\text{FeSbO}_6$ sample measured at $T = 300$ K can be described as symmetric paramagnetic doublets with broadened components. In order to choose a model for representing of this spectrum, we reconstructed the distribution $p(\Delta)$ of quadrupole splittings (Δ) [2]. The analysis of the $p(\Delta)$, which is a combination of one main peak and two peaks with a lower intensity, allows us to assume that the iron atoms occupy three nonequivalent positions in $\text{Li}_4\text{FeSbO}_6$.

The ^{57}Fe Mössbauer spectrum of the $\text{Na}_4\text{FeSbO}_6$ sample measured at $T = 300$ K can be described as asymmetric paramagnetic doublets with broadened components. The same procedure to fit this spectrum was applied. Due to large asymmetry of the spectrum two $p(\Delta)$ distributions was reconstructed, connected with different isomer shifts of spectrum components. One of the distributions has the same profile as those for $\text{Li}_4\text{FeSbO}_6$, and another one with quite narrow dispersion was related to non-structural positions in A-cations layers of $\text{Na}_4\text{FeSbO}_6$.

The isomer shifts of all spectra correspond to high-spin Fe^{3+} ($3d^5$, $S = 5/2$) cations in the (FeO_6) sites with octahedral oxygen coordination [3]. However, the noticeably different quadrupole splittings corresponding to the doublets suggest that the Fe^{3+} cations in the $\text{Li}_4\text{FeSbO}_6$ and for the major distribution in $\text{Na}_4\text{FeSbO}_6$ structure are distributed over positions with significantly different local symmetry of anionic polyhedra.

To independently verify the correctness of the assignment of the partial spectra Fe(i) to the corresponding positions of iron cations in the crystal lattice of $A_4\text{FeSbO}_6$, we calculated a lattice contribution to the electric field gradient (EFG) at Fe^{3+} cations in “normal” sites Fe^{3+} and “antisites” $\text{Li}^+/\text{Na}^+(\leftarrow \text{Fe}^{3+})$ or $\text{Sb}^{5+}(\leftarrow \text{Fe}^{3+})$ positions. Moreover, the calculations of the EFG were carried out in a virtual position of iron cation having one oxygen vacancy in its nearest anionic surrounding. The EFG tensors, calculated for each ^{57}Fe nuclei localized in the corresponding crystallographic positions of Fe^{3+} ions of the $\text{Li}_4\text{FeSbO}_6$ structure, have been used to estimate the quadrupole splitting values Δ for the subspectra Fe(1), Fe(2) and Fe(3).

1. V. V. Politaev, V. B. Nalbandyan, Sol. State Sci., 11, 144 (2009).
2. 1. M.E. Matsnev and V.S. Rusakov, “SpectrRelax – an application for Mössbauer spectra modeling and fitting. International Conference “Mössbauer Spectroscopy and its Applications”, Ekaterenburg, p. 181 (2009).
3. 2. F. Menil. J. Phys. Chem. Solids. 46, 763 (1985).

СЕКЦИЯ 6
ГЕОЛОГИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

FINE STRUCTURAL PECULIARITIES OF 2:1 DIOCTAHEDRAL Fe-RICH *trans*-VACANT PHYLLOSILICATES USING MÖSSBAUER SPECTROSCOPY COMBINED WITH THE CRYSTAL-CHEMICAL MODEL

L.G. Dainyak¹, V.S. Rusakov², V.A. Drits¹

¹*Geological Institute of the Russian Academy of Science, Moscow, Russia;*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia.*

dainyak@ginras.ru

Real cation distribution (CD) in octahedral sheets of phyllosilicates which are characterized by wide variety of isomorphous substitutions (Al, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg) is the fine structural peculiarity of these minerals that may be used as indicator of physics-chemical conditions of their formation and transformation. A 2:1 layer unit cell in phyllosilicates's structure contains one *trans*- and two *cis*-sites differing in arrangement of OH-groups. Being a probe of the local structure, Mössbauer spectroscopy supplemented with the data of other physical and spectroscopic methods as well as calculations of the electric field gradients (EFG) always has been considered to be promising for the CD reconstruction. However, despite the use of advanced MO calculations of the EFG, independent of the kind of approximation to fit Mössbauer spectra of trioctahedral micas was used (discrete Lorentzian-shaped doublets or quadrupole splitting distribution (QSD) analysis), this approach still fails to justify the traditional *cis-trans*-assignment because of the lack of realistic modelled atomic coordinates in the first coordination sphere for inhomogeneous distribution of isomorphous cations nearest to the central Fe-octahedron. Because dioctahedral Fe-bearing phyllosilicates consist of *trans*-vacant layers with Fe *cis*-occurrence in the local cationic arrangements (LCA) consisting of three nearest cations, also in *cis*-sites, the use of the *cis-trans*-model for the interpretation of their spectra is not correct.

Basing on the representative mineral collection (celadonites, illites, glauconites, Al-celadonites, muscovite, ferrypirophyllite), empirical approach to obtain the sets of individual quadrupole splitting, Δ_i , for Fe³⁺ and Fe²⁺ assigned to certain (LCA) turned out to be an alternative for sophisticated EFG calculations. The increase of Fe³⁺ Δ_i with increasing local distortion is assumed in the empirical equation which includes the terms taking account of the charge and bond length heterogeneity. The Δ_i assignment for Fe²⁺ to specific LCAs results from the correlation between the octahedral cation composition and maximum quadrupole splitting Fe²⁺ extracted from Mössbauer spectra.

Crystal-chemical model (CCM) for interpreting spectra of 2:1 dioctahedral *trans*-vacant micas [1] incorporates Δ_i for Fe³⁺ and Fe²⁺, and the occurrence probabilities for the correspondent LCAs provided by two-dimensional CD simulation. As its initial parameters, the simulation uses the IR spectroscopy data on the occurrence probabilities for the OH-linked cation pairs. This is an advantage of the CCM providing a solution that satisfies the two spectroscopic methods. The CCM proved to be successful when applied for interpreting both discrete Lorentzian-lineshape fitting and QSD analysis.

The CD reconstructions obtained for the wide variety of dioctahedral *trans*-vacant phyllosilicates display certain common features, namely, Fe-segregation and domain structure of octahedral sheets. At the same time, the CDs are characterized by different extent of Fe-clustering, different size and composition of the domains, and different trends to homogeneous charge dispersion over octahedral sheet, with the presence or absence of the preference of divalent cations for one of the two *cis*-sites. These results may have an applied significance implying grate care that should be used when the concept of ordered distribution of di- and trivalent octahedral cations in glauconites and illites is added to the mineralogical criteria to distinguish between altered and unaltered varieties suitable for isotopic dating.

1. L.G. Dainyak, V.S. Rusakov, I.A. Sukhorukov, B.B. Zviagina, V.A. Drits. *Eur. J. Miner.*, 2009,21, 995-1008.

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОЙ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ МАГНЕЗИОВЮСТИТА (Mg,Fe)O ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ, НИЗКИХ И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Гаврилюк А.Г.^{1,2}, Любутин И.С.¹, Стружкин В.В.³, Наумов П.Г.¹, Овчинников С.Г.⁴

¹ *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва*

² *Институт ядерных исследований РАН, Троицк, Московская обл.*

³ *Geophysical Laboratory, Carnegie Institute of Washington, WashingtonDC, USA*

⁴ *Институт физики им. Л.В Киренского, СО РАН, Красноярск*

gavriliuk@mail.ru

MAGNETIC PHASE DIAGRAM OF MAGNESIOWUSTITE (Mg_{0.75},Fe_{0.25})O AT HIGH PRESSURES, LOW AND HIGH TEMPERATURES STUDIED BY THE MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Gavriliuk A.G., Lyubutin I.S., Struzhkin V.V., Naumov P.G., Ovchinnikov S.G.

Magnesiowüstite (Mg,Fe)O is one of the most abundant minerals of the Earth's lower mantle, second only after silicate perovskite, (Mg,Fe)SiO₃. The high-spin (HS) to low-spin (LS) transition can dramatically alter the physical and chemical properties of (Mg,Fe)O in the deep mantle, thereby changing our understanding of the Earth's deep interior. To establish a fundamental understanding of the ground electronic state of iron, the electronic and magnetic states of Fe²⁺ in (Mg_{0.75},Fe_{0.25})O have been investigated by transmission and synchrotron Mössbauer spectroscopy at high pressures and low temperatures (down to 5 K). The results show that the ground electronic state of Fe²⁺ at the critical pressure P_c of the spin transition and close to $T=0$ is determined by a quantum critical point P_q ($T=0, P_c$) where the energy difference between the HS and LS states (an energy gap for the spin fluctuation) is zero. The deviation from $T=0$ leads to the thermal excitation for the HS or LS state, suggesting a strong influence on the magnetic and hence the physical properties of the material. Combining these with theoretical calculations, the results indicate that the existence of the quantum critical point at zero temperature affects not only the low-temperature physical properties, but also the strong temperature/pressure-dependent properties at conditions relevant to the Earth's lower mantle.

Магнезиовюстит (Mg,Fe)O является вторым по распространённости минералом в нижней мантии Земли после силикатного перовскита (Mg,Fe)SiO₃. Электронные спиновые состояния железа существенно влияют на свойства этих фаз, и важны для понимания природы состояния вещества в глубинных слоях Земли. Индуцированные высоким давлением переходы из высокоспинового (HS) в низкоспиновое (LS) состояние могут кардинально изменить физические и химические свойства минерала (Mg,Fe)O. Чтобы изучить основное состояние ионов железа Fe²⁺ мы провели исследования электронных и магнитных свойств кристалла (Mg_{0.75},Fe_{0.25})O методами трансмиссионной (TMS) и синхротронной (SMS) мёссбауэровской спектроскопии при высоких давлениях и низких температурах гелиевого диапазона. Установлено, что основное электронное состояние ионов Fe²⁺ при критическом давлении P_{cHS-LS} перехода и при нулевой температуре определяется квантовой критической точкой P_q ($T=0, P_c$), в которой разность энергий между HS и LS состояниями (спиновая щель) равна нулю. Отклонение от нуля температур ведёт к термическим возбуждениям HS или LS состояний, и может сильно влиять на физические (магнитные) свойства материала. Наши теоретические расчёты показывают, что наличие квантовой критической точки при $T=0$ определяет не только фундаментальные свойства основного состояния, но также сильно влияет на свойства минералов при высоких температурах и давлениях в нижней мантии Земли.

Работа выполнена при поддержке Программы ОФН РАН «Сильно коррелированные электронные системы» и РФФИ грант № 11-02-00636.

МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА В «ПРИРОДНЫХ» ЛАБОРАТОРИЯХ ПЛАНЕТ ЗЕМНОЙ ГРУППЫ

Залуцкий А.А., Кузьмин Р.Н., Седьмов Н.А.

¹Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

²Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

zalutskii@mail.ru

MOSSBAUER SPECTROSCOPY OF IRON COMPOUNDS IN «NATURAL» LABORATORIES OF EARTH GROUP PLANETS

Zalutskii A.A., Kuzmin R.N., Sed'mov N.A.

The purpose of the work was to hold comparative analysis of minerals that contain iron independently from place or character of sample origin in Solar system. There were found iron containing phases: paramagnetic (olivine, pyroxene, and amphibole) and with magnetic order (magnetite, goethite, hematite, acaganeite). There was done a conclusion about the unity of earth and space body's content and partially removed discussion hypothesis: the presence of water on Mars surface in the past and the origin of higher magnetite content in organogenesis horizons of Earth grunts.

Широкая распространённость соединений железа в природе позволяет проводить сравнительные измерения методом мёссбауэровской спектроскопии (МС) железосодержащих минералов независимо от места или характера происхождения образца в Солнечной системе.

Исследование с помощью МС грунтов и пород Марса началось сравнительно недавно [1], тогда как для других объектов Солнечной системы (например, Земля, Луна, метеориты) наблюдается значительный прогресс, и имеется обширная информация [2 – 4].

Независимо от географии и происхождения исследуемых объектов каждый мёссбауэровский спектр представлял собой, как правило, совокупность парциальных спектров от нескольких парамагнитных и магнитоупорядоченных фаз. Данное обстоятельство потребовало специально разработать различные подходы (современные методы для математической обработки мёссбауэровских спектров, методика «магнитного обогащения» и т.п.) для получения корректной информации из экспериментальных данных многофазовых природных систем. По внешнему сходству спектров грунтов Марса и Луны, метеоритов с земного спутника и SNC-метеоритов для сравнения были специально отобраны образцы различного земного генезиса с известным минералогическим составом. Для более корректной интерпретации мёссбауэровских спектров из части образцов была выделена магнитная фракция, дополнительно проводился изохронный термический отжиг и модельные эксперименты (например, контролируемое увлажнение парами воды для системы $FeCl_3-FeCl_3 \cdot nH_2O$).

В результате анализа спектров всех проб земного и неземного вещества были выявлены следующие железосодержащие фазы: парамагнитные (оливин, пироксен, амфибол) и магнитоупорядоченные (магнетит, гётит, гематит, акаганеит). Полученный сравнительный анализ результатов позволяет сделать вывод о единстве состава земных и космических тел, и частично снять некоторые дискуссионные гипотезы [5]. Например, существование воды в прошлом на поверхности Марса и происхождения повышенного содержания магнетита в органогенных горизонтах почв Земли.

[1] Morris R., Klingelhoefer, Bernhardt, et al. Science. (2004) 305, Issue 5685, 833

[2] В.Ф. Бабанин, С.В. Васильев, А.А. Залуцкий и др. Технологические и экологические применения мёссбауэровской спектроскопии. // Ярославль, Изд-во ЯГТУ. 2011. – 372 с.

[3] Т.В. Малышева. Эффект Мёссбауэра в геохимии и космохимии. // М.: «Наука», 1975 168

[4] В.С. Русаков. Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. 2000 Алматы. 431

[5] А.А. Залуцкий, и др. // ДАН, 2011, том 441, № 1, с.95-97.

STUDY OF CHINGA METEORITE FRAGMENT USING X-RAY DIFFRACTION AND MÖSSBAUER SPECTROSCOPY WITH A HIGH VELOCITY RESOLUTION: PRELIMINARY RESULTS

Goryunov M.V.^{1,2}, Oshtrakh M.I.^{1,2}, Grokhovsky V.I.^{1,2}, Chukin A.V.³, Shtolz A.K.⁴, Semionkin V.A.^{1,2}

¹Department of Physical Techniques and Devices for Quality Control, ²Department of Experimental Physics, ³Department of Theoretical Physics and Applied Mathematics, and ⁴Department of Electrophysics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation
E-Mail: goryunov_asd@mail.ru

Chinga iron meteorite (ataxite IVB) consists of Fe–Ni alloy with about 17 at.% of Ni and about 0.5 at.% of Co. Previous analysis of Chinga metal demonstrated complicated structure with various phases such as α -Fe(Ni, Co), α_2 -Fe(Ni, Co) and γ -Fe(Ni, Co) and complex Mössbauer spectrum [1]. In the present study we analysed a fragment of Chinga meteorite which saw-cut surface showed several visually different areas (Fig. 1a). These areas were denoted as 1, 2, 3, 4 and 5. Iron–nickel alloy from different areas at this surface was studied using scanning electron microscopy (SEM) with chemical analysis, X-ray diffraction (XRD) and Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution (methodological features were considered in [2]) for comparison of areas 1, 2, 3 and 5 (the area 4 was very small). SEM images were similar and demonstrated complicated phase structure with Ni concentration in the range of ~17.5–18.0 at.% (Fig. 1b). XRD analysis showed the same lattice parameters and the presence of some part of martensite α_2 -Fe(Ni, Co) in addition to α -Fe(Ni, Co) phase. However, the full profile Reitveld analysis of the XRD patterns showed small differences of γ -Fe(Ni, Co) phase content beyond the error in different areas (Fig. 1c).

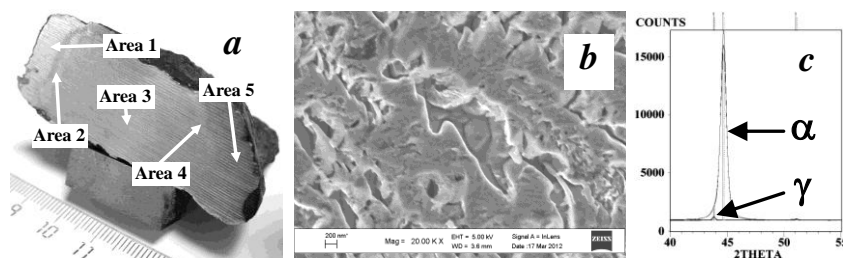


Fig. 1. Different areas on the saw-cut surface of Chinga fragment (a), SEM image of the area 3 in the fragment of Chinga meteorite (b) and the peak of the XRD pattern for the area 3 consisted of the lines for α -Fe(Ni, Co) and γ -Fe(Ni, Co) phases (c).

Mössbauer spectra of powder samples of Fe–Ni alloy obtained from the areas 1, 2, 3 and 5 were measured at room temperature with spectra registration in 4096 channels. These spectra were similar asymmetric six line patterns better fitted using 9 sextets. However, the results showed some differences in components parameters for different areas. It was also interesting to observe different shape of the first spectral peak of the spectrum of the area 3 and that of the spectra of the other areas. These results indicated that visually observed areas in Chinga meteorite fragment may be related to some variations of the phase composition and local Ni concentrations in various phases with constant total Ni concentration in each area. This may be a reason of a large number of magnetic sextets required for the better fit and variation of obtained parameters. However, the nature of visually different areas in Chinga meteorite fragment is not clear yet and further studies are required.

This work was supported in part by the Federal Grant-in-Aid Program “Human Capital for Science and Education in Innovative Russia” (Governmental Contracts No. P1154).

1. Oshtrakh M.I., Grokhovsky V.I., Abramova N.V., Semionkin V.A., Milder O.B. *Hyperfine Interact.*, 2009, 190, 135–142.

2. Oshtrakh M.I., Semionkin V.A. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2012, DOI: 10.1016/j.saa.2012.03.020.

ПРИМЕНЕНИЕ МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ФОРМ ЖЕЛЕЗА В ГУМУСОВЫХ ПРОФИЛЯХ ЛЕСОСТЕПНЫХ ПОЧВ

Пятаев А.В., Манапов Р.А., Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
151Eu@mail.ru

APPLICATION OF MÖSSBAUER SPECTROSCOPY FOR DIAGNOSIS OF FORMS OF IRON IN THE HUMUS PROFILE FOREST-STEPPE SOIL

Pyataev A.V., Manapov R.A. Shinkarev A.A, Giniyatullin K.G.

A clay fraction isolated from the profiles of virgin chernozemic soils was used as the object for the Mössbauer spectroscopy experiments. Spectra of all the samples studied represent a superposition of two quadrupole doublets and sextet. Parameters of doublets (~90% of the area of the spectrum) are typical for ions of Fe^{+3} and Fe^{+2} in the octahedral layer of phyllosilicates in nanoblocks of montmorillonite and chlorite. Sextet (~10%) with wide lines at 80 K is divided into 2 sextets, relevant nonstoichiometric iron oxide Fe_2O_3 and hydroxide, which are, perhaps, in the interlayer labile space of organo-smectite. It is not fined qualitative and quantitative distinctions between the upper and bottom parts of a soil profile and between variants with removal and without removal of organic matter.

При диагностике структурно-вещественной трансформации минеральной основы лесостепных почв в процессе их формирования появляется необходимость учета ряда специфических особенностей почвы как объекта исследования. В верхней части профиля картину искажает биологическая аккумуляция элементов и элементы, не имевшие отношения к собственно мелкозему, считаются входящими в его состав. В нижней части профиля картину искажает вторичная аккумуляция карбонатов. Однако полезный сигнал может быть усилен при пробоподготовке включающей удаление карбонатов и органического вещества. Особый интерес представляет поведение наноструктурированных соединений железа в тонкодисперсных минеральных фазах методом Мёссбауэровской спектроскопии ядер ^{57}Fe , поскольку этот метод не ограничивается исследованием хорошо закристаллизованных материалов, но применим и к аморфным веществам и к материалам с любым размером кристаллитов.

В мёссбауэровских экспериментах использовали образцы глинистой фракции целинных черноземных почв. Пробоподготовка профильных образцов включала обработку 1 моль/л CH_3COOH , отмывку, ультразвуковую диспергацию (22 КГц, 5 мин), получение устойчивой суспензии и отделение фракции с размером частиц <2,5 мкм после расчетной седиментации в столбе жидкости. Исследованы препараты глинистой фракции до и после удаления органического вещества путем многократной обработки H_2O_2 (30%) при комнатной температуре.

МС-спектры всех исследованных образцов представляют собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов и секстета. Параметры дублетов (~90% от площади спектра) типичны для ионов Fe^{+3} и Fe^{+2} в октаэдрическом слое слоистых силикатов – в наноблоках монтмориллонита и хлорита. Секстет с широкими линиями (~10%) при 80 К разделяется на 2 секстета, соответствующих нестехиометрической окиси железа Fe_2O_3 и гидроксиду $FeO(OH)$, которые находятся, возможно, в лабильном межслоевом пространстве. Прямое и косвенное влияние живого вещества на процессы выветривания минералов при почвообразовании может на много порядков увеличивать скорость процессов выветривания, которая будет снижаться к основанию профилей. Однако на Мёссбауэровских спектрах тонкодисперсных минеральных фаз лесостепных почв не обнаружены качественные и количественные различия как между верхней и нижней частями почвенного профиля, так и между вариантами с удалением и без удаления органического вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-04-00522).

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ НА МЕССБАУЭРОВСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНЕТИТА

Шипилин М.А.¹, Захарова И.Н.², Алексеев В.П.¹, Шипилин А.М.³

¹Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

²Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

ship.yar@gmail.com

INFLUENCE OF DISPERSITY ON THE MOSSBAUER CHARACTERISTICS OF MAGNETITE

Shipilin M.A., Zakharova I.N., Alekseev V.P., Shipilin A.M.

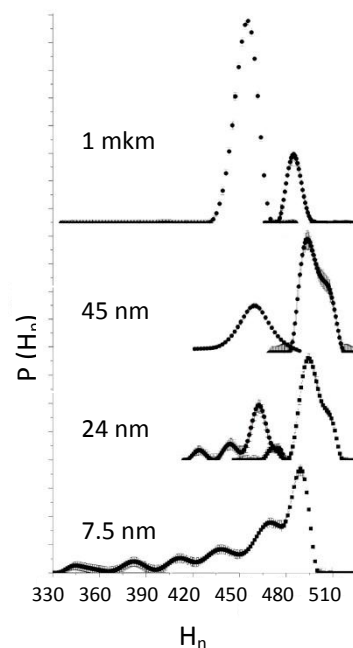
As a result of Mössbauer study of magnetite (Fe_3O_4) samples with various dispersity (particles size from ~ 1 μm down to 7.5 nm) the characteristics of Mössbauer spectra and distribution functions of effective magnetic fields $p(H_n)$ on ^{57}Fe nuclei were obtained. On this basis it was shown that lower values of H_n correspond to iron nuclei in surface layer of nanoparticle because of their depletion with exchange bonds.

The termination of electron exchange between Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in B-places of magnetite crystal structure (spinel structure) was detected for magnetite particles with the sizes less than 45 nm. Apparently this fact is due to the growth of Verwey transition temperature higher than room temperature for such nanoparticles.

Нами были проведены мессбауэровские исследования порошкового магнетита различной дисперсности при комнатной температуре. Анализировались изменения мессбауэровских характеристик при уменьшении среднего размера частиц образцов от ~ 1 μm до 7.5 нм, что позволило обнаружить последовательное возрастание относительной интенсивности определенных парциальных вкладов в мессбауэровские спектры. Эти вклады, для которых характерны пониженные значения эффективных магнитных полей H_n на ядрах ^{57}Fe , по всей видимости, соответствуют обедненным обменными связями ионам железа, находящимся в поверхностной области наночастиц; доля таких ионов увеличивается при повышении дисперсности образца.

На основании наших экспериментальных данных можно предположить, что при уменьшении размеров частиц все более заметными становятся 1) вклады, обусловленные ионами железа, находящимися на поверхности частиц и лишенными половины обменных связей, а также 2) вклады ионов следующего за поверхностью слоя, состояние которых отличается от состояния ионов внутренней области. Полученные на основании мессбауэровских спектров распределения эффективных магнитных полей $p(H_n)$, приведенные на рисунке, видоизменяются при увеличении дисперсности исследуемого магнетита, причем их изменения соответствуют приведенной выше трактовке. Полученные на основании мессбауэровских данных количественные значения понижения эффективных магнитных полей для ионов поверхностной области соответствуют теоретическим расчетам в рамках теории молекулярных орбиталей в приближении ЛКАО.

Следует заметить, что при уменьшении размера частиц изменяются особенности функций $p(H_n)$, связанные с различием эффективных магнитных полей на ядрах Fe^{3+} и Fe^{2+} в различных кристаллографических позициях магнетита. Их анализ показывает, что температура Вервея, ниже которой отсутствует электронный обмен между Fe^{2+} и Fe^{3+} в В-подрешетке магнетита, для частиц с размером $d_{\text{cp}} \leq 45$ нм превышает комнатную.



МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИРОДНЫХ МАГНЕТИТОВ

Залуцкий А.А.¹, Кузьмин Р.Н.², Чуев М.А.³

¹Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

²Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

³Физико-технологический институт РАН, Москва, Россия

zalutskii@mail.ru

MESSBAUER SPECTROSCOPY OF NATURAL MAGNETITES

Zalutskii A.A., Kuzmin R.N., Chuev M.A.

The purpose of this work was the collecting of data about magnetic and structural characteristics from mossbauer spectra of magnetites that were obtained from 3 groups of natural systems: soil of Earth, grunts of Mars and Moon. The mathematical processing of experimental data was hold by DISCOVER [1] method. Diagnostics factor of magnetite selection is Mossbauer parameter $S = S_B/S_A$ that characterizes the degree of deviation of magnetite structure from stoichiometry. The quantity estimation of parameter S was done in 2 estimations: defects concentration as cat ion vacancies and/or replace in magnetite structure.

Экспериментальные спектры природных веществ представляют суперпозицию непрерывного ряда перекрывающихся линий, что существенно осложняет математическую обработку с применением традиционных алгоритмов. В докладе приводятся результаты по методике извлечения информации о магнитных и структурных характеристиках из мёссбауэровских спектров магнетитов, полученных из трёх групп природных систем: почвы Земли, грунты Марса и Луны. Математическая обработка экспериментальных данных проводилась в два этапа. Для анализа многокомпонентных систем использовали метод DISCOVER («Дискретные версии») [1], основанный на принципе ограничения плотности числа линий в экспериментальном спектре в зависимости от его статистического качества. Определяемая таким способом спектральная модель содержала наибольшее возможное количество линий и являлась основой для дальнейшего анализа экспериментальных спектров с введением распределения сверхтонких параметров [2].

Исследованные системы земного происхождения для удобства можно представить следующими группами: 1) техногенные сферулы; 2) верхний природный слой (листовой «опад» и верхние горизонты почв); 3) природный «инкубатор» (торфяные и погребённые почвы); 4) фракции почв (глина, суглинок, супесь и т.п.); 5) глубоководные глины Тихого и Индийского океанов. После применения методики магнитного обогащения (ММО) [3] к системам (1-5) установлено, что диагностическим фактором разделения магнетитов является мёссбауэровский параметр $S = S_B/S_A$ (отношение площадей спектров В- и А-подрешёток минерала), характеризующий степень отклонения структуры магнетита от стехиометрии. Количественная оценка параметра S проводилась в двух приближениях: концентрации дефектов в виде катионных вакансий ($c = (2-S)/(5S+6)$) и/или замещении (z) $cS = 2(1-z)/(1+z)$ в структуре магнетита $(Fe)_{1-z}Mg_zO_4$.

Отсутствие атмосферы (гидросферы) на Луне автоматически предполагает и отсутствие окисных (гидроксидных) форм железа в реголите. Однако, присутствие в реголите гематита [4], а дополнительно и наличие естественной остаточной намагниченности у ряда образцов лунных пород – одна из дискуссионных загадок лунного магнетизма, требующая отдельного рассмотрения. Для грунтов Марса в отличие от Земли и Луны нет необходимости применения ММО [3]. Магнетит в образцах грунтов Марса (кратер Гусева) является также нестехиометрическим, что связано по нашим предварительным анализам с наличием в минерале примесей магния.

1. А.М. Афанасьев, М.А. Чуев. ЖЭТФ, 1995, 107, 989-1004.
2. М.А. Чуев. ДАН, 2011, 438, 747-751.
3. А.А. Залуцкий и др. ДАН, 2011, 441, 95-97.
4. Т.В. Малышева. Эффект Мёссбауэра в геохимии и космохимии. М.: «Наука», 1975.

СЕКЦИЯ 7
СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ И ГАММА-
ОПТИКА

SWITCHING RECIPROcity ON AND OFF IN A SCATTERING EXPERIMENT

L. Deák,¹ L. Bottyán,¹ T. Fülöp,¹ G. Kertész,¹ D.L. Nagy,¹ R. Ruffer,² H. Spiering,³
F. Tanczikó,¹ G. Vankó¹

¹*Wigner Research Centre for Physics, Hungarian Academy of Sciences, P.O.B. 49, H-1525
Budapest, Hungary*

²*European Synchrotron Radiation Facility, BP 220, F-38043 Grenoble, France*

³*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Johannes Gutenberg Universität Mainz,
Staudinger Weg 9, D-55099 Mainz, Germany*

nagy.denes@wigner.mta.hu

The reciprocity principle [1], which states that the interchange of source and detector does not change the scattering amplitude, cannot be derived from first principles and, therefore, is not necessarily fulfilled. Reciprocity is often confused with time-reversal invariance or with rotational symmetry. However, reciprocity is a far-reaching generalization of time-reversal invariance and very much different from rotational symmetry. Since the mid-nineteenth century, when the concept of reciprocity appeared in acoustics [2], different reciprocity theorems were derived for various scattering problems, which tell under which conditions and limitations the reciprocity principle is valid in case of local and nonlocal electromagnetism, sound waves, electric circuits and radio communication, as well as for local and nonlocal quantum mechanical scattering problems.

In a recent work of Deák and Fülöp [3], a general reciprocity theorem was formulated, which covers all cases of wave phenomena that can be represented by a Schrödinger equation with Hamiltonian $H = H_0 + V$ where H_0 describes free wave propagation and V the scatterer. Drawing consequences, especially for wave phenomena with more than one spin/polarization degree of freedom, like scattering of photons and of neutrons, they emphasize that reciprocity is more general than time reversal invariance, and can occur for absorptive scattering media as well.

In contrast to scalar wave phenomena where the interchange of source and detector defines the reciprocal process uniquely, for waves with more than one spin/polarization component, one has a freedom in choosing the polarizations for the reciprocal process. Consequently, one may or may not have reciprocity (invariance of the scattering amplitude), depending on this choice. Therefore, the presence of the reciprocity property is decided by the scattering media and the polarization conditions together rather than by the media only. It is not the media itself but the whole scattering situation that is reciprocal or nonreciprocal.

Nuclear resonance scattering of synchrotron radiation with its high absorption cross section, pure polarization conditions and sensitivity to nuclear magneto-optic Faraday effect is an ideal method for demonstrating that neither time-reversal invariance nor a 180°-rotational symmetry is necessary for fulfilling reciprocity. Conversely, by suitably changing the experimental geometry, a very significant reciprocity violation can be created. We present an experiment performed at the nuclear resonance scattering beamline ID22N of the European Synchrotron Radiation Facility using a reciprocal and a nonreciprocal arrangement of two magnetized \square -⁵⁷Fe foils, which had neither time reversal invariance nor 180°-rotational symmetry. By simply rotating the orientation of the magnetization of one of the iron foils, we could easily switch between the reciprocal and nonreciprocal cases the latter violating reciprocity by as high as three orders of magnitude. The experiment also shows that the presence of magneto-optic Faraday effect does not automatically lead to reciprocity violation.

[1] R.J. Potton, Rep. Prog. Phys. 67, 717 (2004).

[2] G.G. Stokes, Cambridge and Dublin Math. J. 4, 1 (1849).

[3] L. Deák and T. Fülöp, Ann. Phys. (N.Y.) 327, 1050 (2012).

СИНХРОТРОННАЯ МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Чумаков А.И.

Европейский Центр Синхротронного Излучения, Гренобль, Франция

chumakov@esrf.fr

SYNCHROTRON MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Chumakov A.I.

The talk presents a review of synchrotron-based techniques of nuclear resonance scattering and examples of their applications.

Начиная с сентября 2011 г. Европейский Центр Синхротронного Излучения (ESRF), включая Ядерную Резонансную станцию [1], открыт для Российских исследователей. Работа в Центре осуществляется на основе *индивидуальных* авторских заявок и *не требует* финансовой поддержки со стороны исследователей. В докладе представлен обзор методов синхротронной мёссбауэровской спектроскопии, примеров их применения и правил [2] подачи заявок на эксперименты.

Рассматривая возможности проведения исследований с использованием синхротронного излучения, следует иметь в виду следующее: синхротронная Мёссбауэровская спектроскопия не заменяет традиционную. Исследования, которые можно проводить с радиоактивными источниками, следует проводить именно с радиоактивными источниками. Роль синхротронного излучения состоит в расширении возможностей Мёссбауэровской спектроскопии по используемым ядерным резонансам, исследуемым образцам, условиям эксперимента и методам исследования [3].

Перечень ядерных резонансов доступных для исследований с синхротронным излучением включает более десятка изотопов. Для многих из них радиоактивные источники в настоящее время не производятся. В Европейском Центре Синхротронного Излучения возможно проведение экспериментов с изотопами ^{57}Fe , ^{61}Ni , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{129}I , ^{149}Sm , ^{151}Eu и ^{161}Dy . В ближайшее время планируется начало работ с изотопами ^{129}Xe и ^{189}Os . При наличии заявок возможно быстрое освоение изотопов ^{40}K , ^{83}Kr , ^{169}Tm и ^{201}Hg . Кроме того, начаты исследования возможности использования изотопов ^{73}Ge , ^{145}Nd и ^{155}Gd .

Применение синхротронного излучения позволяет исследование предельно малых образцов. В отличие от радиоактивного источника, синхротронный источник излучает направленный и коллимированный пучок с сечением $\sim 0.5 \times 1.0 \text{ мм}^2$, который легко фокусируется в пятно с размерами $\sim 5 \times 10 \text{ мкм}^2$. Это позволяет исследование образцов при высоких давлениях с использованием алмазных наковален, комбинацию высоких давлений и высоких температур с применением лазерного нагрева и исследования (в скользящем падении) сверхтонких плёнок, вплоть до одного атомного монослоя. Кроме того, коллимированность пучка облегчает применение крио-магнитных систем для экспериментов при низких температурах (вплоть до 2К) и сильных магнитных полях ($\sim 7\text{T}$), а также в условиях сверхчистого вакуума (10^{-9} торр).

Методы синхротронной Мёссбауэровской спектроскопии включают в себя традиционную сверхтонкую спектроскопию, которая может проводиться как во временной так и в обычной энергетической шкале; некогерентную сверхтонкую спектроскопию, которая позволяет изучать образцы с нулевым коэффициентом Лэмба-Мёссбауэра, неупругое рассеяние для исследования спектров атомных колебаний, малоугловое рассеяние для исследования магнитных доменов, ядерную резонансную дифракцию, рассеяние скользящего падения, квази-упругое рассеяние, и некоторые другие методы.

1. <http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/DynExtrCond/ID18>
2. <http://www.esrf.fr/UsersAndScience/UserGuide/Applying>
3. R.Rüffer, C.R.Physique 2008, 9 595-607. Availableonline at www.sciencedirect.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ СПИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРИЛОЖЕННОГО ПОЛЯ В $[\text{Fe}/\text{Cr}]_n$ АНТИФЕРРОМАГНИТНОЙ СТРУКТУРЕ МЕТОДОМ ЯДЕРНО-РЕЗОНАНСНОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

М. А. Андреева¹, A. Gupta², G. Sharma², S. Kamali³, K. Okada⁴, Y. Yoda⁴

¹ *Физический факультет, МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

² *Indore Center, UGC-DAE Consortium for Scientific Research, Indore, India*

³ *Department of Applied Science, University of California, Davis, California, USA*

⁴ *Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Spring-8, Sayo, Hyogo, Japan*

Mandreeva1@yandex.ru

INVESTIGATION OF THE SPIN REORIENTATION UNDER THE APPLIED FIELD IN THE ANTIFERROMAGNETICALLY COUPLED $[\text{Fe}/\text{Cr}]_n$ MULTILAYER BY THE NUCLEAR RESONANT REFLECTOMETRY

M. Andreeva, A. Gupta, G. Sharma, S. Kamali, K. Okada, Y. Yoda

Two samples $^{57}\text{Fe}(2.0 \text{ nm}/\text{Cr}(1.2\text{nm}))_{20}$ and $^{57}\text{Fe}(3.0 \text{ nm})/\text{Cr}(1.2 \text{ nm})_{10}$ have been investigated at the Beamline BL09XU of Spring-8. The pronounced superstructure maxima (1/2 and 3/2) on the delayed reflectivity curves confirm the antiferromagnetic interlayer coupling. Surface spin flop (SSF) transition has been detected by the variation of the time spectra under the external field application (~50 Oe) measured at the critical angle.

Эффект гигантского магнитосопротивления в многослойных пленках с антиферромагнитным межслойным упорядочением делает важным изучение последовательного разворота намагниченности в отдельных слоях под действием приложенного поля [1].

Наши образцы $^{57}\text{Fe}(2.0 \text{ nm}/\text{Cr}(1.2\text{nm}))_{20}$ and $^{57}\text{Fe}(3.0 \text{ nm})/\text{Cr}(1.2 \text{ nm})_{10}$ изготовлены в Индоре Центре (Индия). Эксперимент проводился на станции BL09XU, Spring-8. «Магнитные» максимумы (1/2 и 3/2) на кривых задержанного ядерно-резонансного отражения (Рис.1) подтвердили удвоение магнитного периода в структуре. Временные спектры ядерно-резонансного отражения, измеренные в структурных и «магнитных» максимумах демонстрируют существенные различия, анализ которых позволяет восстановить распределение сверхтонкого поля по глубине отдельных слоев ^{57}Fe [2]. Изменения на временном спектре (Рис. 2), измеренном в критическом угле в поле ~ 50 Э, явились прямым свидетельством эффекта поверхностного спин-флопа. Кривые задержанного отражения, измеренные при разных значениях приложенного поля, показали, что в поле ~ 600 Э антиферромагнитная структура разворачивается перпендикулярно направлению поля, и только в поле 1500 Э происходит ферромагнитное выстраивание вдоль поля.

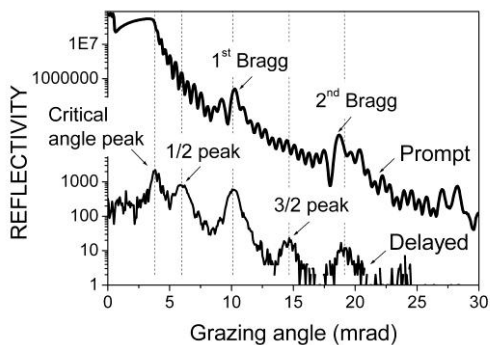


Рис.1

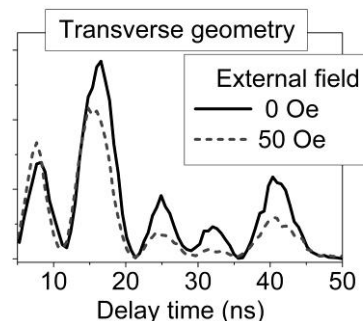


Рис.2

Работа поддержана РФФИ № 12-02-00924-а и 10-02-00768-а.

[1] J. Meersschaut, et al, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 144428.

[2] М.А. Andreeva, B. Lindgren, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 125422.

QUANTUM BEATS GAMMA RAY IN MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

A.V. Mitin

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

E-mail:mitin@kstu.ru

Radiofrequency and ultrasonic quantum beats in Mössbauer spectroscopy are demonstrated. The subject is presented as the ultrasonic modulation of gamma ray and gamma magnetic resonance (GMR) method by absorption and scattering spectroscopy. The ultrasonic modulation quantum beats theory of gamma radiation developed. The distance and phase dependence on simultaneously a few vibrating absorbers as theoretical and experimental study is considered. The space ultrasonic modulation is extended. The theory the ultrasonic Mössbauer spectroscopy method is proposed. The GMR absorption spectroscopy has coherent nature which reveals itself by interference of isomer states, which similar signs and sizes of g-factors. Another GMR effect is excitation magnetic quantum into the thin absorber with limited harmonics number. The GMR spectral burning method hole, which picks out narrow lines in unordered magnetic alloys is shown. GMR scattering interference of quasi-energy states is demonstrated. That radiofrequency GMR excitation quantum beats may be stimulated the time-reversal invariance study of isotopes is proposed.

СЕКЦИЯ 8
НОВЫЕ МЕТОДЫ И ТЕХНИКА
ЭКСПЕРИМЕНТА

СТП-ДЕТЕКТОР РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОДСЛОЕМ ИЗ β -ТАНТАЛА

Козин М.Г.¹, Ромашкина И.Л.¹, Кошелец В.П.², Филиппенко Л.В.²
¹НИИЯФ им. Д.В. Скобелыцына МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
²ИРЭ им. Котельникова РАН, Москва, Россия

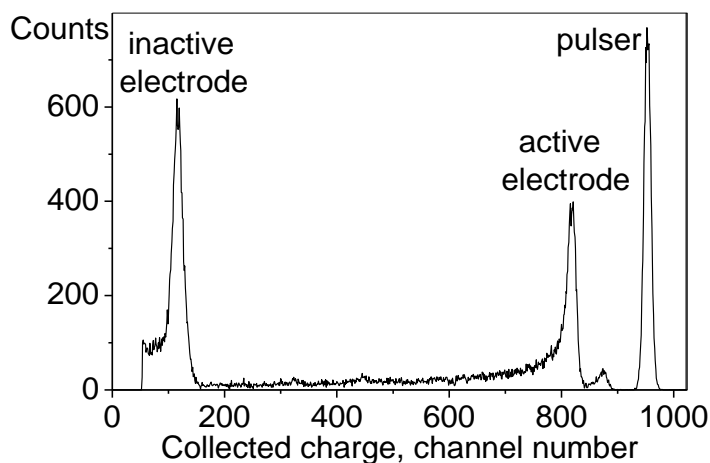
kozin@srd.sinp.msu.ru

STJX-RAY DETECTOR WITH β -TANTALUM SUBLAYER
Kozin M.G.¹, Romashkina I.L.¹, Koshelets V.P.², Filippenko L.V.²

The first step was made in research and development of resonance superconducting tunnel detectors for Ta-181 Mössbauer spectroscopy. β -Ta sublayer in the bottom electrode of the β -Ta/Nb/Al,AlO_x/Al/Nb/NbN detector proved to be a good inactivating layer.

Мы занимаемся разработкой и исследованием детекторов мягкого рентгеновского и гамма диапазона на основе сверхпроводящих туннельных переходов (СТП). В [1] нами была предложена идея использовать поглотитель из тантала с целью создания резонансного криогенного детектора для мессбауэровской спектроскопии на 181-Ta. Для реализации этой идеи нами разработана технология напыления пленок Ta применительно к имеющемуся оборудованию и проводится поэтапное включение их в используемую нами многослойную структуру туннельных детекторов на основе ниобия. В данной работе приводится наш первый положительный результат включения Ta в конструкцию детектора, но не в качестве поглотителя, а в качестве подслоя, обеспечивающего инактивацию нижнего электрода детектора (ранее нами в этом качестве использовались Al и Ti [2]). Отметим, что намерение использовать β -Ta для подавления сигнала одного из электродов высказывалось ранее в [3], но, насколько нам известно, так и не было реализовано.

Качество трех из пяти многослойных детекторов со структурой β -Ta/Nb/Al,AlO_x/Al/Nb/NbN (толщины 30/100/8,1/13/150/30 нм), протестированных нами по вольтамперным характеристикам при T=1.4 К, оказалось достаточно хорошим чтобы использовать их в спектроскопических целях для регистрации рентгеновского излучения. Спектр от источника 55-Fe, полученный на одном из этих образцов, приведен на рисунке



(отмечены линии основного и инактивированного электродов и генератора точной амплитуды). Не обсуждая другие подробности спектра, отметим, что заряд, собранный от основного электрода, в 8 раз превышает соответствующий заряд от инактивированного электрода. Это свидетельствует о том, что слой из β -Ta ослабляет сигнал инактивированного электрода не хуже чем слой из Ti и не нарушает структуру и функции всех вышележащих слоев.

Работа поддержана грантом РФФИ №09-02-01402 и Гос. Контрактом № 02.740.11.0242.

1. М.Г. Козин и др. Изв. РАН. Сер. физ., 2007, 71, №9, 1336-1338.
2. M.G. Kozin, I.L. Romashkina et al. Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res., 2004, A 520, 250-253.
3. S. Friedrich, P. Lerch, E. Kirk. Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res., 2006, A 559, 477-479.

УЧЕТ ИСКАЖЕНИЯ ФОРМЫ РЕГИСТРИРУЕМОЙ ЛИНИИ МЕССБАУЭРОВСКОГО СПЕКТРА

Гладков В.П., Мартыненко С.С., Петров В.И., Филиппов В.П.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

Mephistt@mail.ru

MÖSSBAUER SPECTRA REGISTERED LINE SHAPE DISTORTION CONSIDERATION

Gladkov V.P., Martynenko S.S., Petrov V.I., Philippov V.P.

The equations describing resonant line shape and taking into consideration the experimental line distortion relative to the Lorentz line have been analyzed. The method of finding the parameters necessary for processing the experimental spectra by the three Lorentz lines convolution has been introduced. The results of the alpha iron, sodium nitroprusside and Be-Fe alloy (0.03%–0.80% Fe) spectra processing within the bounds of the considered mathematical models were produced. A comparative analysis of the experimental spectra processing quality has been done.

Резонансные детекторы вносят дополнительное искажение формы резонансной линии [1]. Неискаженная резонансная линия описывается функцией Лоренца [2]. Искажения формы линии Лоренца предлагают учитывать с помощью следующих форм резонансной линии: функции Фойгта [3]; модифицированной функции Лоренца [3]; линейной комбинации линии Лоренца и квадрата линии Лоренца [1]; функции, являющейся сверткой трех линий Лоренца [4]:

$$\chi(E) = \frac{1}{\pi^2} \cdot \frac{(E - E_1 - E_3)^2 \Delta_1 \Delta_3 + (E - E_2 - E_3)^2 \Delta_2 \Delta_3 + \delta^2 \Delta_1 \Delta_2 + \Delta_{12} \Delta_{23} \Delta_{13} \Delta_{123}}{\left((E - E_1 - E_3)^2 + \Delta_{13}^2 \right) \left((E - E_2 - E_3)^2 + \Delta_{23}^2 \right) \left(\delta^2 + \Delta_{12}^2 \right)},$$

где E_1, E_2, E_3 – энергии резонансных переходов линий источника, детектора и поглотителя соответственно; $\delta = E_1 - E_2$ – изомерный сдвиг между линиями источника и детектора; $\Delta_1 = \Gamma_1/2, \Delta_2 = \Gamma_2/2, \Delta_3 = \Gamma_3/2$, при этом $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ – ширины линий источника, детектора и поглотителя соответственно; $\Delta_{ij} = \Delta_i + \Delta_j, \Delta_{123} = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$. Предложена методика нахождения параметров $\delta, \Delta_1, \Delta_2$, необходимых для обработки спектров сверткой трех линий Лоренца.

С помощью мессбауэровского спектрометра МС1101Э (Ростов-на-Дону, Россия) с резонансным детектором RSDU (того же производства) в режиме постоянного ускорения в геометрии движущегося образца получены мессбауэровские спектры α -Fe, нитропруссиды натрия и сплавов Be-Fe с 0.03%–0.80% Fe. Спектры обработаны указанными формами линий.

Оценку качества обработки спектров проводили по следующим критериям: среднеквадратичное отклонение теоретической линии от экспериментальной, отношение площадей разностного спектра и резонансной линии, отношение размаха интенсивности разностного спектра к размаху интенсивности резонансной линии. Установлено, что математическая обработка мессбауэровских спектров, полученных с помощью резонансного детектора, наиболее точно соответствует экспериментальным линиям при использовании свертки трех линий Лоренца по сравнению с традиционными методиками обработки.

4. Петров В.И., Филиппов В.П., Шиканова Ю.А. Форма линии мессбауэровских спектров, снятых с применением резонансного детектора // Мессбауэровская спектроскопия и её применения. Сборник тезисов докладов 10-й международной конференции. ФТИ УрО РАН, Ижевск, 2006. С.74.

5. Вертгейм Г. Эффект Мессбауэра. – М: Мир, 1966.

6. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. – Алматы. ОПНИИЯФ НЯЦРК, 2000.

7. Гладков В.П., Мартыненко С.С., Петров В.И. Уточнение формы регистрируемой линии мессбауэровских спектров. // ЖПС, 2011. Т. 78. № 2. С. 316-320.

ПРОГРАММА ОБРАБОТКИ И АНАЛИЗА МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ:

SpectrRelax

Мацнев М.Е., Русаков В.С.

Московский государственный университет, Москва, Россия

(rusakov@phys.msu.ru)

SOFTWARE FOR MOSSBAUER SPECTRA FITTING AND ANALYSIS:

SpectrRelax

Matsnev M.E., Rusakov V.S.

The SpectrRelax application was created for analysis and fitting of absorption and emission Mossbauer spectra of isotopes with $1/2 \leftrightarrow 3/2$ transitions. Available models include a single Pseudo-Voigt line, doublet, and a sextet, a number relaxation models, and a distribution of hyperfine/relaxation parameters of any model. SpectRelax can evaluate user supplied analytical expressions of model parameters and their error estimates. Complex parameter constraints or even new models can be implemented by setting parameter values to analytical expressions. Optimal model parameters search is done using a maximum likelihood criterion in a Levenberg-Marquardt (L-M) algorithm. In the search process a matrix of linear correlation coefficients between model parameters is calculated along with the error estimates, this allows better understanding of optimization results. Partial derivatives of the model functions are evaluated using “dual numbers” algorithm, which provides exact derivatives values at any point and improves L-M method convergence. SpectrRelax runs under Windows operating systems by Microsoft. The application has a modern graphical user interface with extensive model editing and preview capabilities.

Создана программа SpectrRelax для анализа и обработки мессбауэровских спектров поглощения и рассеяния для изотопов с переходами $1/2 \leftrightarrow 3/2$. Предусмотрено задание любого разумного количества парциальных спектров из доступного набора моделей. В набор моделей расшифровки и восстановления распределений сверхтонких и релаксационных параметров входят: синглет, квадрупольный дублет, зеемановский секстет, ряд релаксационных моделей (two state paramagnetic and magnetic relaxations, single-ion spin relaxation, many state spin and superparamagnetic relaxations, isotropic and anisotropic electric field gradient relaxations, and isotropic hyperfine magnetic field relaxation). Для мессбауэровского фазового анализа и детального сравнения спектров в качестве модели может выступать произвольный мессбауэровский спектр. Добавление пользователем варьируемых параметров и аналитических выражений с использованием параметров моделей позволяет создать новые модели и сложные связи между параметрами различных моделей, а также наложить ограничения на функции от параметров моделей. Предусмотрена фиксация произвольных параметров, ограничение их значений и наложение пропорциональных связей между параметрами пользовательскими аналитическими выражениями. Поиск оптимальных значений параметров модели осуществляется в соответствии с критерием максимального правдоподобия методом Левенберга-Марквардта. При минимизации используется процедура разложения по сингулярным значениям (SVD) для решения систем линейных уравнений, что практически полностью устраняет неустойчивость метода в присутствии сильных корреляций между параметрами. В процессе поиска наряду с оценками ошибок всех параметров вычисляется матрица линейных коэффициентов корреляции между ними, что позволяет проанализировать результат оптимизации. Вычисление частных производных методом автоматического дифференцирования с использованием «двойных чисел» обеспечивает определение точных значений производных и улучшает сходимость метода оптимизации. Современный графический интерфейс пользователя в операционных системах Microsoft Windows позволяет осуществлять предварительный просмотр спектров и моделей при поиске файлов данных. Реализована возможность переноса моделей и аналитических выражений через буфер обмена Windows. Предусмотрены функции отмены/повторного выполнения действий при редактировании спектров и моделей. Программа оптимизирована для работы на многоядерном процессоре.

УСТАНОВКА ДЛЯ НАБЛЮДЕНИЯ ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРА В ХОДЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Романов И.Ю.¹, Семенкин В.А.², Овчинников В.В.¹

¹Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

ivan@iep.uran.ru

SETUP FOR THE OBSERVATION OF THE MOSSBAUER EFFECT UNDER ION IRRADIATION

Romanov I.Y., Semenkin V.A., Ovchinnikov V.V.

Abstract – To explain long-range effects taking place in ion-implanted metallic materials, a setup for the observation of the Mossbauer effect under ion irradiation was created.

Наблюдаемые в ходе ионного облучения «эффекты дальнего действия», заключающиеся в изменении строения и свойств приповерхностных слоев материалов протяженностью до 10^4 - 10^5 раз превышающей проективные пробеги частиц [1,2] еще не нашли исчерпывающего объяснения. Высказываются гипотезы о возможной роли обусловленных торможением ускоренных ионов возбуждений, распространяющихся не только по атомной, но и по электронной подсистеме, и способных влиять на характер распределения внешних электронов атомов [2].

С целью обнаружения электронных и фоновых возбуждений в конденсированных средах при облучении ионными пучками лабораторией пучковых воздействий института электрофизики УрО РАН подготовлен эксперимент по наблюдению эффекта Мёссбауэра в ходе облучения мишени из ^{57}Fe ионами Ag^+ . Информация об изменениях атомной и электронной структуры кристаллов проявляется в смещении и сверхтонком расщеплении ядерных уровней и соответствующих изменениях формы мессбауэровских спектров.

Используемый для этой цели ионный имплантер [3] включает плазменный источник «ПУЛЬСАР-1М» [4], позволяющий получать в непрерывном режиме пучки с энергией до 40 кэВ при плотностях ионного тока до 500 мкА/см^2 . Помехозащищенная система регистрации резонансного спектра дает возможность отсечь тормозное излучение, возникающее при работе ионного источника. Допплеровский модулятор скорости движения мёссбауэровского источника, детектор и исследуемый поглотитель помещаются в вакуумную камеру имплантера. Продольная ось их направляющей платформы и ионного пучка пересекаются под углом 45° . Центр мёссбауэровского образца-мишени располагается в точке пересечения указанных осей. Использование специально обогащенного материала для сцинтилляционного кристалла-конвертора и применение быстродействующих микросхем позволило устранить перегрузку детектора от воздействия тормозного излучения $E \leq 20 \text{ кэВ}$ на фоне резонансного γ -излучения 14,4 кэВ и повысить скорость считывания мёссбауэровского спектра почти на порядок.

Работа выполнена при поддержке президиума УрО РАН (Программа ОФН № 5 «Физика новых материалов и структур»).

1. Гусева М.И. Ионная имплантация в металлах. – Поверхность. Физика, химия, механика, 1982, № 4, с. 22.
2. Овчинников В.В. Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств в конденсированных средах. Успехи физических наук. 2008. Т. 178. № 9. С. 991-1001.
3. Романов И.Ю. Установка для ионно-лучевой модификации свойств расплавов и традиционных видов ионно-лучевой обработки материалов //Труды XX Международного совещания «Радиационная физика твердого тела» (г. Севастополь, 5-10 июля 2010 г.). С. 455-462.
4. Gavrillov N. V., Mesyats G.A., Nikulin S.P. et al. A New Broad Beam Gas Ion Source for Industrial Applications // J. Vac. Sci. Technol. 1996. A14. P. 1050-1055.

РАДИОЧАСТОТНЫЕ МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ РАССЕЯНИЯ ВПЕРЕД В МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Э.К. Садыков¹, Г.И. Петров², В.В. Аринин¹, Ф.Г. Вагизов¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Казанский энергетический университет, Казань, Россия

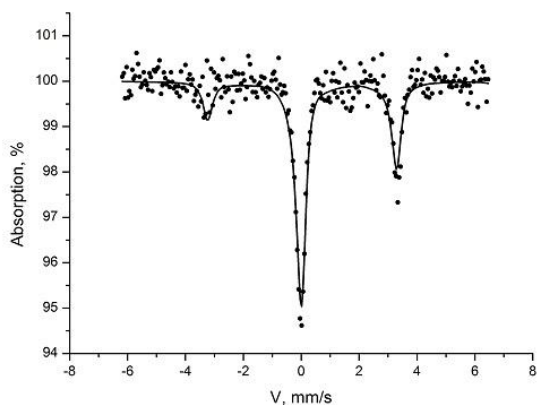
esad@ksu.ru

RADIOFREQUENCY MOESSBAUER FORWARD SCATTERING SPECTRA ON MAGNETIC MATERIALS

E.K. Sadykov¹, G.I. Petrov², V.V. Arinin¹, F.G. Vagizov¹

We analyze the forward scattering (FS) spectra on iron borate (FeBO_3), subjected to influence of the radiofrequency (RF) field in "easy" plane of the sample. The theoretical model which reproduces the form of FS spectra as display of RF collapse effect and of quantum interference effect in gamma photon Raman scattering process is presented.

В начале 90 годов было показано, что мессбауэровские спектры рассеяния вперед (РВ), измеренные на толстых образцах из нержавеющей стали в условиях когерентного возбуждения их ультразвуком [1], имеют сателлитную структуру. Более интересным оказалось влияние ультразвука на интенсивность проходящего в таких условиях мессбауэровского излучения через толстый образец [2]. В данном сообщении мы анализируем результаты экспериментов по мессбауэровскому РВ на обогащенном изотопом ^{57}Fe борате железа (FeBO_3), подверженном влиянию РЧ поля, приложенного вдоль легкой плоскости образца [3]. Теперь мы имеем дело с поглотителем с магнитной сверхтонкой структурой и сразу с несколькими возможными механизмами РЧ модификации мессбауэровских спектров. Эти особенности стимулируют исследования РЧ спектров РВ с целью повышения информативности такой схемы измерений при исследовании магнитных материалов.



Типичный спектр РВ, полученный при температуре образца ~ 70 С и частоте РЧ поля 19 МГц, приведен на рисунке. Данный эксперимент, как по методике, так и по условиям проведения, дополняет РЧ измерений на FeBO_3 , проведенные ранее [4] методом поглощения. Нами представлена теоретическая модель, которая воспроизводит наблюдаемую форму спектров РВ, идентифицируя тем самым конкретный механизм РЧ динамики намагниченности образца. Сателлитная структура спектров РВ и

другие их особенности объясняются эффектами РЧ коллапса и квантовой интерференции амплитуд рамановского рассеяния мессбауэровских фотонов.

Работа частично поддержана РФФИ (проект 02.11.00896а).

1. J.Asher, T.E.Cranshaw, L.A.O'Connor, J.Phys.A: Math., Nucl, Gen., V. 7, N 3, 410-419, 1974. L.T.Tsankov, J. Phys. A: Math., Gen., V. 13, 2959-2967, 2969-2974, 1980; *ibid*, V. 14, 275-281, 1981.
2. Yu.V.Shvydko, G.V.Smirnov, J.Phys: Condens.Matter, V. 4, 2663-2685, 1992.
3. E.K.Sadykov, A.Ya.Dzyublik, G.I.Petrov, et all, JETP Lett V. 92, 279-283, 2010.
4. M. Kopcewicz, H. Engelmann, et all, Appl. Phys. A 44, 131-134, 1987.
5. A.Ya.Dzyublik, V.Yu.Spivak, Ukr. J. Phys. V. 42, N 4, 390-395, 2002.

МЕССБАУЭРОВСКИЙ СПЕКТРОМЕТР УДАЛЕННОГО ДОСТУПА

Силаев А.А.(мл.), Силаев А.А., Годовиков С.К.

Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им.
М.В. Ломоносова, Москва, Россия

godov@srd.sinp.msu.ru

REMOTE ACCESS MOSSBAUER SPECTROMETER

Silaev A.A. (Jr.), Silaev A.A., Godovikov S.K.

For the first time there are presented a remote access mossbauer spectrometer for the science and education. Internet address: <http://www.efmsb.ru>

Мессбауэровская спектроскопия повсеместно стала в настоящее время одним из основных ядерно-физических методов исследования конденсированного состояния вещества. В ряде стран создано промышленное производство мессбауэровских спектрометров и мессбауэровских радиоактивных источников. Функционируют и развиваются национальные центры исследований по мессбауэровской спектроскопии. С другой стороны, целый ряд университетов, вузов, научных и заводских лабораторий не имеют доступа к этому методу по причине дороговизны приобретения аппаратуры и сложностью оформления работ с радиоактивными источниками.

В связи с этим в НИИЯФ МГУ в 2011г. В рамках государственного контракта с Минобнауки РФ была проведена работа по созданию системы удаленного доступа к уникальному мессбауэровскому спектрометру собственной разработки. Цель проведенной работы – обеспечение возможности проведения научно-исследовательской работы в режиме реального времени, с реальным источником для любого пользователя на территории РФ (а также повсеместно). Кроме того, предоставляется возможность предварительного обучения основам мессбауэровской спектроскопии для начинающих пользователей. Выход к устройству производится по адресу www.efmsb.ru.



Рис. 1 - Внешний вид спектрометра.

Устройство обеспечивает удаленный доступ для исследователей, студентов и аспирантов. Одна загрузка системы смены образцов (калибровочных и предоставленных исследовательских) спектрометра позволяет исследовать до 25 различных объектов непосредственно самим пользователем, находящемся на сколь угодно большом расстоянии. Основные характеристики спектрометра: диапазон скоростей вибратора до 40 мм/с, режим доплеровской модуляции – постоянное ускорение, цифровое задание пилы скорости, нелинейность – до 0,01%, максимальная скорость счета 200000/с, разрядность АЦП анализатора 10 бит, диапазон частот задающего пилообразного сигнала от 0,1 Гц до 50 Гц. Программное

обеспечение спектрометра включает в себя: систему управления всеми модулями спектрометра в режиме удаленного доступа, в том числе сбором и обработкой данных эксперимента; систему экспорта данных в формат различных программ обработки мессбауэровских спектров, а также в XML формат; 5 электронных учебных модулей по темам - «теоретические основы мессбауэровской спектроскопии», «механика мессбауэровских спектрометров», «электроника мессбауэровского спектрометра», «принципы работы спектрометра», «использование спектрометра». Внешний вид прибора и его основные узлы представлены на Рис. 1.

АДАПТИВНАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ДОПЛЕРОВСКОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ МЁССБАУЭРОВСКОГО СПЕКТРОМЕТРА

Зехцер М.Ю., Ревякин А.С., Сарычев Д.А.

НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
mzekhtser@gmail.com, anatolij-revyakin@yandex.ru, sarychev@ip.rsu.ru.

ADAPTIVE CONTROL SYSTEM OF DOPPLER MODULATION OF MOSSBAUER SPECTROMETER

Zekhtser M.Yu., Revyakin A.S., Sarychev D.A.

A new control system for an electrodynamic Doppler modulator in Mossbauer spectrometer MS1104E has been developed. The modulation system automatically adapts to any changes in configuration and ambient conditions, so no manual configuration is required. It has been shown that the motion characteristics of the system are similar to those achieved by accurate hand-tuning.

Разработана новая система управления электродинамическим доплеровским модулятором мёссбауэровского спектрометра MS1104E. Для формирования скорости перемещения подвижной части модулятора, необходимой при работе в режиме с постоянным ускорением, используется сила тока, приложенная к задающей катушке модулятора, рассчитанная теоретически по уравнению движения:

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega^2x + \beta x^3 = f(t)$$

Уравнение движения позволяет вычислить форму зависимости прикладываемой силы тока от времени по известной (желаемой) форме скорости, её производной и интегралу. Коэффициентами этого уравнения движения служат параметры колебательной системы: квадрат циклической собственной частоты колебаний и коэффициент затухания. Они определяются автоматически из экспресс-анализа свободных затухающих колебаний перед началом измерений. Эти же параметры используются при расчете поправок к силе, вносимых отрицательной обратной связью.

Первоначально измеряются параметры модулятора: собственная частота и коэффициент затухания. Далее запускается трёхступенчатый процесс автоматической настройки движения модулятора. Каждая следующая ступень настройки компенсирует неточности, допущенные на предыдущем шаге. На первом этапе аналитически рассчитывается функция идеальной скорости и прикладываемая сила, которая должна обеспечить соответствующую скорость. На втором этапе определяется стационарное отклонение скорости от идеального шаблона и численным интегрированием и дифференцированием вычисляется поправка к первоначально рассчитанной силе, устраняющая основное расхождение скорости. На третьем шаге автоматической настройки происходит подбор коэффициента усиления обратной связи, окончательно устраняющей несовпадение фактической и заданной скорости движения. Если на каком-то этапе проведённый расчёт окажется не вполне адекватным, следующей ступени автоматической настройки достанется больше работы, но она в состоянии исправить недоработку предыдущего шага.

В итоге, не требуется ручной настройки, и система модуляции спектрометра автоматически адаптируется к любым изменениям конфигурации и внешних условий. При этом демонстрируются характеристики движения, не уступающие значениям, достижимым при тщательной ручной настройке:

- нелинейность скорости модулятора по МНК не превышает 0,02% от максимальной скорости движения;
- ошибка задания диапазона скорости модулятора составляет 0,087%;
- максимальный диапазон скорости модулятора не менее 100 мм/с;
- температурный дрейф нуля скорости составляет 0,0012%/°С;
- температурный дрейф цены канала 0,037%/°С.

STANDARD TRANSITION MOSSBAUER MEASURING FOR NANOCOMPOSITES MATERIAL BY SPECTROMETER IN THE STANDARD “EUROMECHANICS”

Belov S.E., Ershov K.V

Faculty of Physics, S-Petersburg State University

E-mail: ingelle@mail.ru, belov@nuclpc1.phys.spbu.ru

1. Introduction

Early we presented the Mossbauer spectrometer based on CIP-51 in the standard “Euromechanics” bin. Now, the series of the measurements had been carried out by means of that spectrometer.

2. Mossbauer spectrometer

The Mossbauer spectrometer contains several modules: high-voltage power supply, the unit of signal processing, the arbitrary waveform generator, the power amplifier for motion of the system. All units are installed in the 3U-high Euro-mechanics portable bin. Detector, preamplifier and Doppler modulator placed separately. The whole spectrometer is controlled via RS232 or USB. Each unit contains 8051 processor with appropriate peripherals.

The power supply unit provides detectors with high voltage up to 2kV (current up to 2mA), gradually increasing and decreasing the voltage.

The processing unit can operate in two modes: PHA and MCS acquisition. In PHA mode one can adjust the spectrometer: to install the HV, gain, or thresholds of discrimination. Input rate in PHA mode is up to 40 kcps. In MCS mode (measurement of the mossbauer spectra) the input rate is up to 1Mcps (with an enough short pulse from preamplifier).

An arbitrary waveform generator has two output channels. The first one allows to specify an arbitrary periodic law of motion (from 4096 points/12 bits/20 Hz to 1024 point/12 bits/80 Hz). The using of the first channel only is gives the non-linearity of 0.1% (due to the coil feedback). The second channel of the generator provides an additional signal which mixed in the system of movement and produces the non-linearity of 0.01% or less.

3. Nanocomposites

List of the investigated materials is below:

Nanocomposite Fe/SiO₂, matrix MS12, recovery temperature 300 oC

Nanocomposite Fe/SiO₂, matrix MS16, recovery temperature 300 oC

Nanocomposite Fe/SiO₂, matrix MS18, recovery temperature 300 oC

Nanocomposite Fe/SiO₂, matrix MS12, recovery temperature 350 oC

Nanocomposite Fe/SiO₂, matrix MS16, recovery temperature 350 oC

Nanocomposite Fe/SiO₂, matrix MS18, recovery temperature 350 oC

Nanocomposite Fe/SiO₂, matrix MS12, recovery temperature 375 oC

Nanocomposite Fe/SiO₂, matrix MS16, recovery temperature 375 oC

Nanocomposite Fe/SiO₂, matrix MS18, recovery temperature 375 oC

Nanocomposite Fe/SiO₂, matrix MS12, recovery temperature 400 oC

Nanocomposite Fe/SiO₂, matrix MS16, recovery temperature 400 oC

Nanocomposite Fe/SiO₂, matrix MS18, recovery temperature 400 oC

Mesoporous matrix SiO₂ were synthesized on the base of template C_nH_{2n+1}(CH₃)₃NBr (n=12, 16, 18).

Acknowledgements

The authors express their sincere thanks to A.A. Eliseev, L.V. Lukashin, and K.S. Napolskii (Faculty of Material Sciences of Moscow State University, Russia) for syntheses of the samples and fruitful cooperation.

РАСШИРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ РЕЗОНАНСНОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПУТЕМ КОМПЕНСАЦИИ СДВИГА ИСТОЧНИК – КОНВЕРТОР.

Панчук В.В.¹, Семенов В.Г.¹, Иркаев С.М.², Алферов П.В.³

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

vitpan@mail.ru

EMPOWERMENT OF RESONANCE DETECTION BY SHIFT COMPENSATION BETWEEN SOURCE AND CONVERTER

Panchuk V.V., Semenov V.G., Irkaev S.M., Alferov P.V.

In this work, to compensate for the isomer shift between the source and the resonant converter is proposed to use a second system of doppler modulation with a constant velocity mode attached to the source. It will be shown the influence of the shift between the source and the converter on the parameters of the observed spectrum with theoretical calculations and experimental data. The system of movement with programmable speed signals for synchronized operation of modulators in the modes with constant velocity and constant acceleration are proposed.

Увеличение чувствительности, разрешающей способности, повышение точности восстановления формы спектральной линии и расширение информативности метода являются наиболее важными задачами во всех без исключения спектрометрических методах.

В мессбауэровской спектроскопии открываются уникальные перспективы при решении этих задач и это один из немногих спектроскопических методов, в котором может быть достигнута теоретически ожидаемая для классической схемы регистрации чувствительность и разрешающая способность, а также появляется возможность превзойти этот предел при использовании резонансной схемы детектирования.

В резонансных детекторах в рабочий объем обычного детектора помещается вещество (конвертор), обладающее резонансным поглощением и проводится регистрация вторичного излучения, индуцированного падающим.

Одним из основных условий эффективного применения конвертора, является то, что рабочее вещество конвертора должно иметь спектральную линию, точно совпадающую в энергетической шкале с положением спектральной линии источника. Даже небольшой сдвиг между источником и конвертором приводит к искажению формы экспериментального спектра и потери чувствительности, а большие изомерные сдвиги ($\gg \Gamma$) приводят к исчезновению эффекта.

Данное условие приводит к тому, что, не всегда удается найти оптимальную «резонансную пару». Для наиболее распространенного изотопа ^{57}Fe поиски «резонансных пар», привели к выбору двойного ферроцианида калия $\text{K}_2\text{MgFe}(\text{CN})_6$, спектральная линия которого почти полностью совпадает с линией источника $\text{Co}(\text{Cr})$, однако, к сожалению, для этого соединения f -фактор имеет небольшую величину $\sim 0,4$. Наилучшими параметрами для экспериментов с железом показали бы конверторы из сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ и FeGe_2 , имеющие естественную ширину линии и f -фактор $\sim 0,6$. Однако спектральные линии этих сплавов не совпадают ни с одним из применяемых на практике источников.

В настоящей работе для компенсации изомерного сдвига между источником и конвертором предлагается использовать дополнительную систему доплеровской модуляции с постоянной скоростью, придаваемой источнику. Такая схема позволяет расширить круг мессбауэровских изотопов, для которых может быть реализован принцип резонансного детектирования и снизить требования, предъявляемые к веществу резонансного конвертора.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КРИОАВТОРАДИОГРАФИИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ МЕССБАУЭРОВСКИХ ИСТОЧНИКОВ

Панкратов Д.А., Коробков В.И., Куликов Л.А.

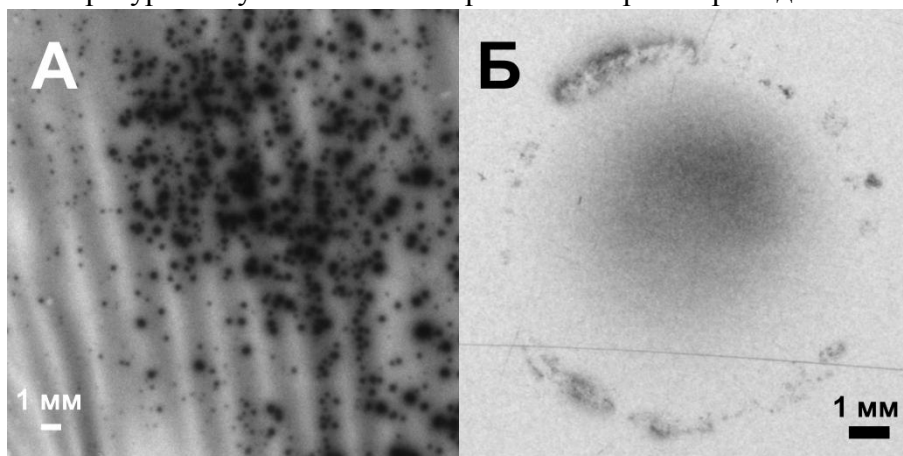
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
pankratov@radio.chem.msu.ru

APPLICATION OF CRYO AUTORADIOGRAPHY METHOD FOR DIAGNOSIS OF MÖSSBAUER SOURCES

Pankratov D.A., Korobkov V.I., Kulikov L.A.

Developed and tested technique of autoradiography of radioactive sources at liquid nitrogen temperature. The possibilities of modern nuclear emulsion at cryogenic temperatures are studied. Obtained cryoautoradiography real objects – the Mossbauer source and frozen alkaline solution of ^{57}Co without a carrier.

Исследование методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии, как правило, предполагает изготовление источников излучения, содержащих мессбауэровский радионуклид в матрицах исследуемого вещества. При этом достоверность получаемых результатов, кроме прочего, определяется действительным распределением радионуклида в веществе. Локализация радионуклида в отдельных фазах многокомпонентных образцов или образование им собственных фаз может привести к неправильной интерпретации получаемых эмиссионных мессбауэровских спектров. Особенно остро эта проблема стоит при изучении замороженных растворов методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии. Авторадиография является, наверное, единственным достоверным и прямым методом определения распределения примесных радионуклидов в веществе. Однако обычная методика авторадиографии предполагает изучение твердых образцов при комнатной температуре. Изучение же замороженных растворов должно включать проведение всего



Криоавторадиограммы: А – картина распределения атомов ^{57}Co в замороженном щелочном растворе; Б – смещение симметричности активной зоны стандартного мессбауэровского источника $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$, а также загрязнение по его периметру

распределения атомов ^{57}Co в изготавливаемых в лабораторных условиях различных объектах исследования, в частности замороженных растворах (рис.). Кроме того, данный метод может быть использован и для диагностики стандартных мессбауэровских источников. Например, могут быть охарактеризованы такие параметры, как симметричность и равномерность распределения активной зоны у источника, а также степень загрязненности его поверхности радиоактивными веществами (рис.).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-01198).

цикла получения
авторадиограмм при
низких температурах.

В настоящей работе
представлены результаты
анализа возможности
авторадиографического
исследования образцов,
содержащих ^{57}Co , с
использованием современ-
ных фотографических
детекторов, в том числе и
при температуре жидкого
азота.

Предложенные мето-
дики могут быть полезны
при изучении

CHAMBER FOR IN SITU MOSSBAUER STUDY UNDER PRESSURE AND SHEAR DEFORMATION UNDER PRESSURE

V.P.Pilyugin¹, V.A.Shabashov¹, A.I.Ancharov²,
E.G.Chernyshev¹, A.M.Patselov¹, T.P.Tolmachev¹

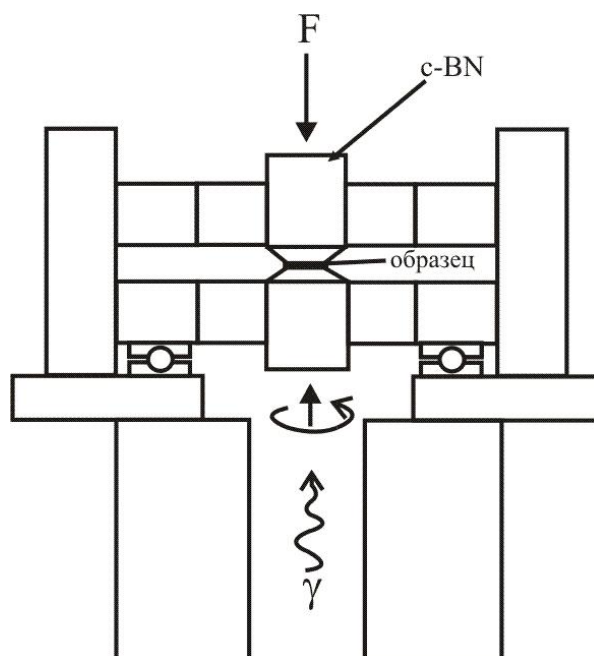
¹*Institute of Metal Physics UB RAS, Ekaterinburg, Russia;*

²*Institute of SolidState Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia*
pilyugin@imp.uran.ru

The basis of design on the method of rotary Bridgman anvils used to study structural and phase transformations during the deformation of solids under pressure. In addition, the past quarter of 20th century, this method was developed as practically no alternative method to obtain the deformation of nanostructured solid state by megaplastic deformation.

To support applied anvil of VK-6 superhard alloy with central apertures in the form of spinnerets, the lower die in addition to the central aperture has a gap. Γ - and X-rays pass through the anvils and sample by means of the input and output apertures. Additional aperture in the bottom of the anvil support to the Mossbauer spectra and allows to obtain an X-ray diffraction pattern from the samples using monochromatic synchrotron radiation and by X-ray tubes.

Applying the anvil of the c-BN with a diameter of 1-1.5 mm of working platforms in the foils of a thickness of 30-50 microns, pressure up to 20 Gpa and high degrees of deformation are achieved. The temperature range of study is 80-590 K. Such a high pressure can deform without breaking the d-metals and alloys, including fragile or refractory. By the method of Mössbauer spectroscopy in situ under pressure a significant increase of hysteresis is found in α (bcc) \leftrightarrow ϵ (hcp) transition in pure Fe and γ (fcc) \leftrightarrow ϵ (hcp) transition in the alloys Fe-(40-55at.%) Mn in nanocrystalline structure of the metal compared to conventional mono- and macrocrystalline state.



ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ И ПАРАМЕТРОВ РЕЗОНАНСНОГО СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА НА ОСНОВЕ ^{57}Fe

Китаев В.В.¹, Сарычев А.Д.¹, Сташенко В.В.¹

¹Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

z.machine@mail.ru

OPTIMISATION OF CONSTRUCTION AND PARAMETERS OF RESONANT SCINTILLATION DETECTOR ON THE BASE OF ^{57}Fe

Kitaev V.V., Sarychev A.D., Stastenko V.V.

With respect to recording background of Mossbauer source $^{57}\text{Co}:\text{Cr}$ model of transmission experiment was thoroughly analyzed. Parameters for best performance were determined through investigation of series of sensitive elements with different thickness and layer quantity. Production technique of sensitive element of resonant scintillation detector was renovated with respect to obtained data.

С учетом фоновой регистрации излучения радионуклидного источника $^{57}\text{Co}:\text{Cr}$ рассмотрена модель трансмиссионного мессбауэровского эксперимента с использованием резонансного сцинтилляционного детектора (РСД).

Получены выражения для зависимости производительности измерений от селективности и эффективности регистрации резонансного детектора и сравнения со случаем использования тонкого нерезонансного детектора на основе $\text{NaI}(\text{Tl})$.

С целью улучшения параметров РСД модернизирована технология их изготовления, уменьшен размер частиц конвертора до 0,1 мкм, разработаны технология получения тонких пленок сцинтилляционного материала толщиной до 1,5 мкм и новая методика равномерного нанесения на указанную пленку частиц резонансного конвертора.

Изготовлены серии РСД с различным количеством слоев и различной эффективной толщиной. Измерены их параметры и получены оптимальные характеристики детекторов, соответствующие эффективной толщине конвертора $C_a = 1.5 - 2.0$ при количестве слоев, равном 15, обеспечивающие максимальную производительность трансмиссионных измерений.

¹⁹⁷Au MÖSSBAUER EXPERIMENT AT THE NEW IN-BEAM MÖSSBAUER SPECTROSCOPY STATION AT THE BUDAPEST RESEARCH REACTOR

Stichleutner S.¹, Belgya T.¹, Lázár K.¹

¹Centre for Energy Research of HAS, Budapest, Hungary

E-mail: stichleutner.sandor@energia.mta.hu

Although, the Mössbauer effect has been shown on 108 transitions of 44 elements, the majority of the measurements are performed with ⁵⁷Fe and ¹¹⁹Sn. The main barrier of Mössbauer experiments with the rarely used Mössbauer nuclei is the difficulty of their production in excited state due to the short half-life. This problem can be solved by the help of in-beam Mössbauer spectroscopy, where the Mössbauer source is produced by (n,γ) reaction by a continuous neutron irradiation. For measuring the Mössbauer effect of 29.4 keV transition of ⁴⁰K, which is one of the most promising Mössbauer nuclide for the biological studies, is only possible by a continuous irradiation.

A new in-beam Mössbauer spectroscopy station is being built at the Budapest Research Reactor [1,2]. The continuous neutron irradiation of the target is ensured by a cold neutron flux transmitted by a focused supermirror guide with a flux of 10⁹ n cm⁻² s⁻¹ at the target position. The diameter of the beam is 1×1 cm². The neutron beam enters through a thin vertical window into the cryostat and leaves on its opposite side. A specially constructed liquid helium cryostat, working between 1.4-325 K, is installed for the Mössbauer spectroscopic measurements. A helium recovery system was also constructed and installed for the collection and recycling of the helium gas. The Mössbauer velocity transducer (WISSEL) is fitted at the top of the cryostat and an aluminium moving rod, connected to the transducer, moves the source up and down in the neutron beam. Mössbauer spectra are recorded by NaI(Tl) scintillation counters. The data acquisition system is equipped with an 8K channel pulse height and Mössbauer analyser, which is connected to a PC via an USB port. An advantage of this in-beam Mössbauer station is the possibility of performing simultaneous prompt-gamma measurements on selected nuclei.

The first Mössbauer measurements on the new in-beam Mössbauer spectroscopy station were performed in offline mode using the 77.34 keV of ¹⁹⁷Au transition of a ¹⁹⁷Pt source with a half-life of 19.9 h at 80 K. The source was produced at the Budapest Research Reactor by neutron irradiation of a 100 mg, 50 μm thick and 1 cm in diameter platinum foil 94.57% enriched in ¹⁹⁶Pt. The neutron flux applied was 6×10¹³ n cm⁻² s⁻¹ with an irradiation time of 12 hours, which produced a ¹⁹⁷Pt source of 1 GBq activity. The absorber used was a 25 μm thick gold foil. ¹⁹⁷Au Mössbauer spectroscopy has promising applicability in the field of catalysts containing gold nanoparticles.

The in-beam Mössbauer facility will become a proper tool for the investigation of the Mössbauer effect on a great variety of nuclides. A broad range of applications in structural chemistry is also foreseen.

This work was supported by the Hungarian Scientific Research Fund under project No. K91093.

[1] Belgya T., Lázár K., *Hyperfine Interactions*, 167 (2006) 875-879

[2] Belgya T., Lázár K., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 276 (2008) 269-272

МОДУЛЯЦИЯ МЕССБАУЭРОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ

Вагизов Ф.Г.¹, Садыков Э.К.¹, Кочаровская О.А.²

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия
vagizov@hotmail.com

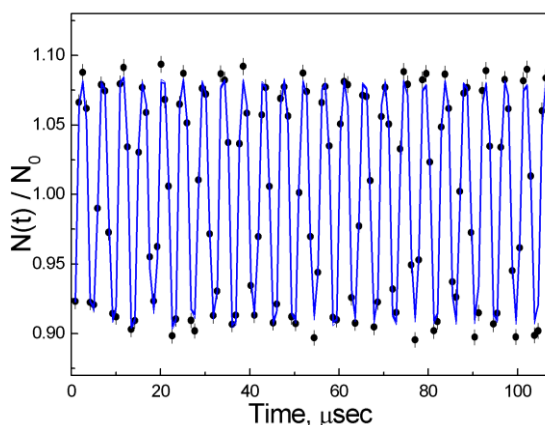
MODULATION OF MÖSSBAUER RADIATION BY LASER EXCITATION

Vagizov F.G., Sadykov E.K., Kocharovskaya O. A.

We present the first experimental observation of a modulation of the Mössbauer radiation by pulsed laser excitation. The time domain spectra are in good accord with the model based on frequency modulation of the Mössbauer radiation while one is propagating through a vibrated resonant absorber.

В настоящее время оптико-акустический эффект широко используется в различных областях науки и техники. Суть эффекта заключается в том, что поглощение импульсного лазерного излучения в твердом теле и последующая релаксация оптического возбуждения приводят к деформации кристаллической решетки и возбуждению акустических волн. Регистрация акустических сигналов дает возможность получить ценную информацию о физических свойствах изучаемого объекта или процессов, индуцированных лазерным излучением. При измерении акустических сигналов обычно используются пьезодатчики, оптические схемы регистрации, индукционные катушки и др. До сих пор эффект Мессбауэра для этих целей не применялся.

В данной работе сообщаются экспериментальные результаты по использованию γ -резонансного метода для регистрации акустических колебаний резонансных ядер, индуцированных импульсным лазерным излучением. Предлагаемая методика может быть полезной как в гамма-оптике, так и в исследованиях особенностей магнитно-упругих взаимодействий в твердых телах. Интересным приложением для изучения эффектов квантовой интерференции могло бы быть генерация последовательности коротких γ -импульсов, индуцированная импульсным лазерным излучением. Как известно, при



ультразвуковой модуляции источника, прохождение частотно модулированного излучения через мессбауэровскую дисперсионную среду приводит в определенных условиях к формированию последовательности коротких γ -импульсов с длительностью меньше времени жизни ядра в возбужденном состоянии [1]. Недавно это явление было экспериментально подтверждено, используя пьезо-преобразователь [2].

На рисунке приведена временная зависимость γ -излучения, прошедшего через кристалл MgO:Fe^{57} при воздействии импульсного Nd:YAG лазера с частотой следования 10 кГц. В работе обсуждаются методы анализа временных спектров, их особенности при расстройке от резонанса и возможность применения методики для изучения магнитно-упругих взаимодействий, индуцированных лазерным излучением. До сих пор такие исследования проводились на основе регистрации сигнала индукции с измерительной катушки [3], что затрудняет анализ временных зависимостей при наличии нескольких магнитных подрешеток. Мессбауэровский метод регистрации осцилляций позволил бы выявить особенности этих взаимодействий для каждой магнитной подрешетки отдельно.

1. E. Kuznetsova, R. Kolesov, O. Kocharovskaya. Phys. Rev. A, 2003, 68, 043825.
2. F. Vagizov, et al., Phys. Rev. Lett. 2012 (to be published).
3. D.L. Dorofeev, G.V. Pakhomov, B.A. Zon. Phys. Rev. E. 2005, 71, 026607.

VELOCITY RESOLUTION IN MÖSSBAUER SPECTROMETRY. AN INCREASE IN THE QUALITY OF MÖSSBAUER SPECTRA MEASUREMENT WITH INCREASE IN VELOCITY RESOLUTION

Semionkin V.A., Oshtrakh M.I.

Department of Physical Techniques and Devices for Quality Control and Department of Experimental Physics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation
E-Mail: sva1946@mail.ru

One of the main parts of Mössbauer spectrometer is the Doppler modulation system (velocity driving system) because it determines the energy shift of γ -rays to reach resonance absorption. Therefore, the quality of Mössbauer spectrum depends on the quality of the Doppler modulation system. Extremely high sensitivity of nuclear transitions in the case of hyperfine interactions to the γ -rays energy (down to 10^{-9} eV for ^{57}Fe) limits the velocity error for the driving system. Therefore, in the present work we consider the quality of Mössbauer spectrometers on the basis of velocity driving system and velocity resolution. The methodological principles of velocity resolution as additional characteristic of the quality of both Mössbauer spectrometer velocity driving system and Mössbauer spectrum are suggested. Velocity resolution is a term denoted the smallest velocity step in velocity driving system in Mössbauer spectrometer and velocity for the one point in Mössbauer spectrum. Velocity resolution in Mössbauer spectrometer is constant while velocity resolution in Mössbauer spectrum may be the same or less. Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution is a new method to measure precision high quality spectra. Usual spectrometers are used sinusoidal or triangular velocity reference signal and 256 or 512 bits to form velocity signal. Such velocity driving system provides spectra measurement with a low velocity resolution (registration in 256 or 512 channels) with possibility to decrease measurement time and to reach needed signal-to-noise ratio by spectra folding on the direct and reverse motion. However, these driving systems do not provide a low systematic error for velocity signal while folding increases integral velocity error due to different velocity errors on the direct and reverse motions. These problems can be neglected if high precision is not required for spectra measurement. Nevertheless, further development of Mössbauer spectroscopy may be related to increase in precision and quality of spectra measurement with less instrumental (systematic) velocity error and to increase in velocity resolution for both spectrometer and spectrum. A new velocity driving system was developed for Mössbauer spectrometer SM-2201. This system uses saw-tooth shape velocity reference signal formed using 4096 bits. This velocity reference signal is formed using eleven-fold integration of the superposition of Walsh alternating functions. An automatic regulation of this velocity reference signal combines regulation in a negative feedback loop with direct force regulation by a reference signal, its the first integral, and its the first and the second derivatives. On the basis of SM-2201 and liquid nitrogen cryostat with moving absorber a new automated precision Mössbauer spectrometric system with a high velocity resolution was created [1, 2]. Characteristics of this system demonstrated a high stability, precision and accuracy in the measurement of Mössbauer spectra in 4096 channels. In spite of substantial increase in the measurement time, spectra measured with a high velocity resolution permitted us to obtain Mössbauer hyperfine parameters with systematic errors at least 8 times less than in the case of spectra measurement in 512 channels as well as to fit complicated Mössbauer spectra with better quality. Various applications of Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution in comparison with similar studies with a low velocity resolution demonstrated new possibilities of this technique.

1. Semionkin V.A., Oshtrakh M.I., Milder O.B., Novikov E.G., Bull. Rus. Acad. Sci.: Physics, 2010, 74, 416–420.

2. Oshtrakh M.I., Semionkin V.A. Spectrochim. Acta, Part A, 2012, DOI: 10.1016/j.saa.2012.03.020.

Авторский указатель

Abedelrhim Elsayed	130	Ivanov A. S.	139
Mahmoud		Kadyrzhanov K. K.	104
Agafonov D. V.	81	Kamali S.	152
Alenkina I. V.	116	Kamzin A. S.	68, 75, 81, 115
Alonso J. A.	31	Kellerman D. G.	69
Ancharov A. I.	165	Kertész G.	150
Anisimova N.	135	Kohout J.	108
Arzhnikov A. K.	29	Kolodkin D. A.	98
Belgya T.	167	Konstantinova T. S.	113
Belik A. A.	127	Kostishyn V. G.	75
Belov S. E.	162	Kovács K.	117
Berkovsky A. L.	113	Kozhokar M.	135
Bobyl A. V.	81	Kumar A.	113
Bordère S.	121	Kundu S.	113
Bottyán L.	150	Kuzmann E.	116, 117, 129
Büchner B.	140	Labrugère C.	121
Cherkasov N. N.	139	Lak G.B.	129
Chernyshev E. G.	165	Lančok A.	108
Chervonova U. V.	138	Lázár K.	167
Chisholm C.U.	129	Lin C.-R.	41, 71, 74
Chukin A. V.	145	Lin J.-Y.	140
Dainyak L. G.	142	Lunin V. V.	139
Deák L.	150	Lyubutin I. S.	74
Delmas C.	121	Manapov R. A.	138
Demazeau G.	25, 31, 55, 56, 64	Marchenko A.	135
Dmitrieva T. V.	74	Matsnev M. E.	55
Dobysheva L. V.	29	Medved V. V.	75
Domracheva N. E.	138	Mitin A. V.	153
Drits V. A.	142	Morais P. C.	69
Dubinskaya Yu. L.	74	Morozov I. V.	86
El-Sharif M.	129	Moskvin A. S.	55
Elsukov E. P.	98	Nadutov V. M.	84
Ershenko E. M.	81	Nagy D. L.	49, 150
Ershov K. V.	162	Nalbandyan V. B.	140
Evstigneeva M. A.	140	Németh Z.	49
Firov A. I.	57, 58	Okada K.	152
Fülöp T.	150	Ol'khovik L. P.	115
Funtov K. O.	74	Opalenko A. A.	57, 58
Ganeev V. R.	68	Oshtrakh M. I.	69, 113, 116, 145, 169
Gapochka A. M.	56	Pankratov D. A.	73
Glazkova Ya. S.	56	Patselov A. M.	165
Goldt A. E.	73	Perekos A. O.	84
Goodilin E. A.	73	Perminova I. V.	73
Goryunov M. V.	145	Pilyugin V. P.	165
Grokhovsky V. I.	145	Polyakov A. Yu.	73
Gruzdev M. S.	138	Popov V. V.	85
Gupta A.	152	Porsev V. E.	98
Havancsák K.	129	Presniakov I. A.	55, 56, 86, 127, 139, 140
Homonnay Z.	129		
Ilyushin A. S.	57, 58		

Protasov A. V.	98	Айтуганова Ш. Ж.	132
Pyataev A. V.	138	Алексеев В. П.	147
Rodriguez A. F. R.	69	Алексеева О. А.	40
Roslova M. V.	86	Алферов П. В.	163
Rüffer R.	150	Андреева М. А.	152
Rusakov V. S.	55, 56, 104, 142	Антипов Е. В.	30, 52, 60
Rybin D. S.	98	Ануфриева Е. И.	88
Savelieva O. A.	140	Анучина М. М.	137
Savilov S. V.	139	Аншиц А. Г.	124
Semenova A. S.	69	Аншиц Н. Н.	124
Semionkin V. A.	69, 113, 116, 145, 169	Аринин В. В.	159
Šepelák V.	69	Асташкин Р. А.	121
Seregin P.	135	Афанасов М. И.	121
Sergeev A. M.	85	Баюков О. А.	124
Shabashov V. A.	165	Беликов В. В.	30, 52, 60
Sharma G.	152	Борисова Н. Е.	136
Shtolz A. K.	145	Бродский А. Р.	123, 131, 132
Skuratov V.	129	Бунцева И. М.	126
Sobolev A. V.	55, 56, 86, 127, 139, 140	Бурханов Г.С.	23
Solodov E. V.	57, 58	Буш А. А.	28
Sorkina T. A.	73	Бушкова В. С.	47
Spiering H.	150	Бяков В. М.	128, 133
Starchikov S. S.	74	Вагизов Ф. Г.	42, 159, 168
Stichleutner S.	129, 167	Валеев В. Ф.	39
Svistunov E. O.	84	Васильев А. Н.	64
Sziráki L.	129	Васюков Д. М.	30, 60
Tanczikó F.	150	Верещак М. Ф.	106
Terukov E. I.	81	Верин И. А.	40
Tkachenko M. V.	115	Вершинин А. В.	61
Tolmachev T. P.	165	Власова Н. И.	90
Tukmakova N.	138	Волкова Л. Д.	132
Tyutereva K. V.	115	Волкова О. С.	64
Ulianov A. L.	98	Воронина Е. В.	38, 62
Umkhaeva Z. S.	57, 58	Габбасов Р. Р.	109, 118
Ushakov M. V.	69	Гавико В. С.	61
Usvaliev A. G.	56	Гаврилюк А. Г.	143
Valiullin A. A.	75, 81	Гайнов Р. Р.	42
Vankó G.	49, 150	Гапочка А.М	25, 31, 64,
Vasiliev A. N.	55, 56, 86, 140	Гервиц Н. Е.	71
Vértes A.	129	Гиниятуллин К. Г.	146
Vinogradov A. V.	113	Гиппиус А. А.	71
Vojnash V. Z.	84	Гладков В. П.	95, 156
Volkova O. S.	55, 56, 86	Глазкова Я.С.	25, 64
Wattiaux A.	121	Годовиков С. К.	26, 32, 43, 160
Wei F. L.	68	Голобородский Б. Ю.	65
Yoda Y.	152	Голованевский В. А.	42
Zaripova L. D.	68	Голубков М. В.	30, 60
Zhubaev A. K.	104	Гольдт А. Е.	119
Zvereva E. A.	140	Григорьева Т. Ф.	82
Zyman Z. Z.	115	Губайдулина Т.В.	25, 64
		Гумаров А. И.	39
		Гусаров В. В.	37

Дедушенко С. К.	122, 134	Косицына И. И.	100
Деев. С. М.	118	Кочаровская О. А.	168
Дмитриева Т. В.	41	Кошелец В. П.	155
Дмитриева Т. Г.	72	Кузнецов Д. В.	76
Дубинская Ю. Л.	41	Кузьмин Р. Н.	144, 148
Дуглав А. В.	42	Куликов Л. А.	128, 133, 134, 164
Дулов Е. Н.	39	Лагутина Е. С.	43
Дыкман Р. Л.	117	Левина В. В.	76
Елсуков Е. П.	38, 62, 67, 77, 87, 89, 91, 105	Литвинов А. В.	83, 92, 93, 94, 103
Еремин Е. В.	124	Ломаева С. Ф.	87, 89, 105
Ерёмина М. А.	89	Ломанова Н. А.	37
Еремина Р. М.	51	Любутин И. С.	27, 30, 40, 41, 48, 50, 52, 60, 71, 143
Еремкин В. В.	59	Ляшков К. А.	83, 92, 94
Ермаков А. Н.	26, 43	Манакова И. А.	106
Жбанов В. А.	76	Манапов Р. А.	146
Жилина Т. Н.	108, 114	Маратканова А. Н.	87, 105
Жолудев С. И.	82	Мартыненко С. С.	95, 156
Заварзина Д. Г.	108, 114	Мацнев М. Е	25, 157
Закарина Н. А.	132	Медведева Н. И.	63
Залуцкий А. А.	144, 148	Межуев Е. М.	121
Заматовский А. Е.	92, 103	Милль Б. В.	50
Захарова И. Н.	147	Мищенко И. Н.	35, 112
Земцова Н. Д.	88	Мокляк В. В.	47
Зехцер М. Ю.	161	Мушников Н. В.	61
Ибрагимова З. Х.	137	Наумов П. Г.	50, 143
Ивойлов Н. Г.	39	Нигъматуллина И. И.	51
Ильиных И. А.	76, 82	Никитин М. П.	118
Иркаев С. М.	163	Никитин С. М.	26, 32, 43
Кадыржанов К. К.	106	Никитина Е. А.	26, 32
Казаков А. П.	108	Новакова А. А.	76, 82, 111
Казаков С. М.	30, 52, 60	Овчинников В. В.	65, 158
Калюжная Г. А.	30, 60	Овчинников С. Г.	143
Каменцев К. Е.	28	Озерной А. Н.	106
Камнев А. А.	110, 117	Осетров Е. И.	124
Карелина Е. Е.	137	Остафийчук Б. К.	47
Катаева Н. В.	83, 93	Панкратов Д. А.	119, 125, 136, 137, 164
Киселева Т. Ю.	76, 82, 111	Панченко В. Я.	109, 112, 118
Китаева В. В.	166	Панчук В. В.	37, 163
Клейнерман Н. М.	61, 90, 101	Парфенов В. В.	51
Клековкина В. В.	42	Пеньков И. Н.	42
Козин М. Г.	155	Перваков К. В.	48
Козлов К. А.	93, 94	Перминова И. В.	119
Колодкин Д. А.	91	Перунов И. В.	30, 52
Коновалова А. О.	33, 44, 45, 46	Перфильев Ю. Д.	122, 128, 133, 134
Кобаев А. В.	47	Петров В. И.	95, 156
Коржецкий Ю. В.	41	Петров Г. И.	159
Коробков В. И.	164		
Королев А. В.	38, 62		
Коротков Н. Ю.	30, 48, 52, 60, 71		
Коршунов В. А.	118		
Коршунов Л. Г.	92, 103		

Петров Д. А.	87	Терещенко Н. А.	102
Покатилов В. В.	96, 97	Ткачев А. В.	71
Покатилов В. С.	32, 33, 44, 45, 46, 53, 54, 72, 79, 96, 97	Толмачев Т. Д.	31
Поликарпов Д. М.	118	Туктин Б.	131
Поликарпов М. А.	35, 109, 112	Тютюнников А. А.	32
Поляков А. Ю.	119	Ульянов А. Л.	89, 91, 105
Попов А. Г.	90	Устинов В. В.	65
Похолок К. В.	126	Фабричный П. Б.	121
Пресняков И.А.	25, 31, 64,	Филимонов Д. С.	126
Протасов А. В.	91	Филиппенко Л. В.	155
Пудалов В. М.	48	Филиппов В. П.	156
Пятаев А. В.	51, 146	Фролов К. В.	30, 40, 48, 50, 52, 60
Рабчевский Е. В.	124	Фунтов К. О.	41
Ревякин А. С.	161	Хайбуллин Р. И.	39
Родионова Л. И.	136	Хвастунов С. М.	111
Розанов К. Н.	87	Хлыбов Е. П.	48
Романов И. Ю.	158	Хрипунов Д. М.	39
Романова Т. А.	30, 60	Цурин В. А.	65
Ромашев Л. Н.	65	Черепанов В. М.	28, 35, 109, 112, 118
Ромашкина И. Л.	155	Черненко Н. Л.	92
Русаков В.С.	25, 31, 36, 62, 64, 106, 108, 114, 157	Чистякова Н. И.	108, 114
Савченко А. Г.	70	Чуев М.А	24, 35, 109, 112, 118, 148
Сагарадзе В. В.	88, 92, 93, 99, 100, 103	Чумаков А. И.	151
Садаков А. В.	48	Шабашов В. А.	80, 83, 88, 92, 93, 94, 99, 100, 102, 103
Садьков Э. К.	159, 168	Шапкин А. А.	108, 114
Сарычев А. Д.	166	Шаповалова Л. Б.	131
Сарычев Д. А.	59, 161	Шинкарев А. А.	146
Седых В. Д.	36	Шипилин А. М.	147
Седьмов Н. А.	144	Шипилин М. А.	147
Семенкин В. А.	158	Шкуратов В. Я.	28
Семенов В. Г.	37, 163	Юртов Е. В.	70
Серииков В. В.	61, 90, 101	Юрьев А. И.	125
Сигов А. С.	33, 44, 45, 46, 79	Юрьева Э. И.	34
Силаев А. А.	160	Ягодкин Ю. Д.	70
Силаев А. А. (мл.)	160	Язовских К. А.	105
Смирнов А. В.	136	Яковлева И. Л.	101
Смотраков В. Г.	59	Яскевич В. И.	131, 132
Соболев А.В.	25, 31, 64,		
Соловьев Л. А.	124		
Соркина Т. А.	119, 137		
Старчиков С. С.	41		
Сташенко В. В.	59, 166		
Степанов С. В.	128, 133		
Стружкин В. В.	143		
Счастливец В. М.	101		
Табатчикова Т. И.	101		
Тагиров Л. Р.	39		

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ЮЖНОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА

Мессбауэровский спектрометр МС-1104Ем

МС1104Ем предназначен для трансмиссионных и эмиссионных мессбауэровских измерений с фиксированной геометрией при температурах от комнатной до 85 К. Конструкция спектрометра позволяет производить измерения мессбауэровских спектров как с перемещением мессбауэровского источника, так и исследуемого образца.



Количество одновременно измеряемых спектров
Максимальные рабочие значения скорости (для 255 поддиапазонов)

1 или 2 (по выбору)

0.5 – 100 мм/с

Закон движения поглотителя или источника (по выбору) при измерениях мессбауэровских спектров

с постоянным ускорением в режимах: треугольном; пилообразном; на заданном интервале скоростей; на двух заданных интервалах скоростей попеременно с отдельным накоплением спектров в интервалах.

Максимальная нелинейность скоростной характеристики при максимальных скоростях:

0.5—20 мм/с

20—100 мм/с

Применяемые типы детекторов

Число каналов при регистрации мессбауэровского спектра (по выбору)

Тип подключения к ПК

<0.05% от V_{max}

<0.2% от V_{max}
СД, РСД, КЭМД*

128, 256, 512, 1024

ISA, USB

* Примечание: СД — сцинтилляционный детектор NaI(Tl) толщиной 0.1мм, РСД-Fe, Sn, Eu – резонансные сцинтилляционные детекторы для этих элементов, КЭМД – газовый пропорциональный детектор конверсионных электронов.

Спектрометр МС1104Е характеризуется высокой производительностью и точностью мессбауэровских измерений, достигаемых за счет использования «сжатой» геометрии, а также применения высокоэффективных и селективных резонансных сцинтилляционных блоков детектирования, позволяющих улучшить энергетическое разрешение линий резонансного поглощения до 30%. Разработанная и используемая в спектрометре методика программно-аппаратной стабилизации спектрометрического тракта позволяет проводить длительные мессбауэровские измерения без ручной подстройки. Метод модуляции в заданных интервалах скоростей позволяет существенно повысить чувствительность и экспрессность измерений и в десятки раз сократить время определения величин эффектов резонансного поглощения при исследовании температурных фазовых переходов с малой концентрацией резонансных элементов. Электронные блоки спектрометра разработаны на основе современной элементной базы с использованием программируемых логических матриц и микропроцессоров. Регулируемые спектрометрические тракты и высоковольтные источники питания ФЭУ встроены в блоки детектирования, модули драйвера модулятора и многоканального накопителя выполнены в стандарте ISA и расположены в процессорном блоке компьютера либо устанавливаются в преобразователь кодов USB-ISA. Задание и контроль всех параметров спектрометра и обработка измеренных спектров осуществляется из рабочих окон управляющей и обрабатывающей программ.

Низкотемпературный мессбауэровский комплекс

Данная модификация спектрометра MS-1104Em разработана для измерений ядерных гамма-резонансных спектров исследуемых поглотителей при температурах 12–325 K и конструктивно согласована с мессбауэровской охлаждающей системой замкнутого цикла. Преимуществом системы, использующей гелиевый охлаждающий агрегат замкнутого цикла является возможность обеспечения низких температур измерения (вплоть до 4.2 K) без потерь расходных материалов при компактном расположении оборудования. Изоляция исследуемого поглотителя от вибрации, связанной с работой компрессора, обеспечивается за счет обеспечения теплообмена поглотителя с охлаждающей головкой агрегата через промежуточный слой газообразного гелия и за счет тщательной виброизоляции систем мессбауэровского спектрометра, сводящей к минимуму дополнительное уширение линий спектра при работе охладительного агрегата. Все режимы и характеристики, свойственные мессбауэровскому спектрометру MS-1104Em, при этом сохраняются.



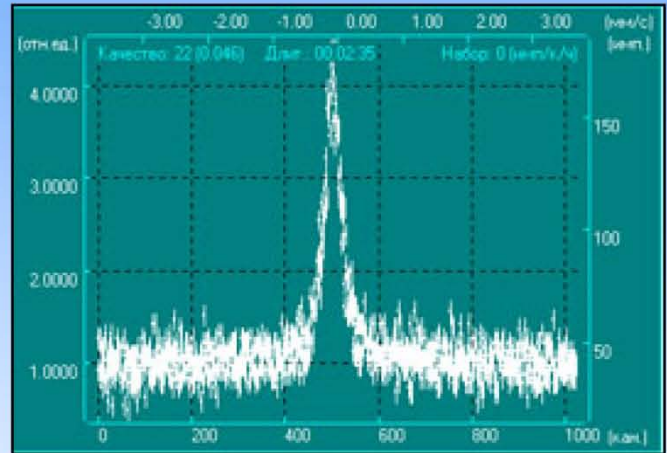
Диапазон возможных температур измерений
Время охлаждения образца до минимальной температуры
Дополнительное уширение линий мессбауэровского спектра при работе системы охлаждения

4.2 – 325 K
не более 3 часов
не более 0.01 мм/с

Режим скоростных интервалов спектрометра MS-1104Em

Использование специально разработанных функций движения в мессбауэровском спектрометре MS-1104Em и его схемотехника позволили реализовать измерения фрагментов мессбауэровских спектров на произвольно задаваемых одном или двух скоростных интервалах. Измерения на одном интервале скоростей целесообразны при исследовании с высокой статистической точностью наиболее информативных фрагментов мессбауэровского спектра. Циклические измерения на двух заданных интервалах скоростей попеременно (например, в зоне резонанса и на крыле спектра) осуществляются с суммированием результатов отдельных циклов на каждом интервале для устранения искажений, обусловленных дрейфом спектрометрического тракта. Это позволяет осуществлять измерения температурных зависимостей интенсивности линии спектра при фазовых переходах с достаточной точностью за минимальное время даже при малых (около 1%) величинах резонансных эффектов.

Конверсионно-электронный мессбауэровский детектор



Детектор конверсионных электронов предназначен для регистрации электронов внутренней конверсии, сопровождающих акты резонансного поглощения мессбауэровского излучения и получения информации из поверхностных слоев исследуемых образцов. Конструкция детектора допускает размещение в чувствительном объеме, как тонких образцов, так и относительных массивных.

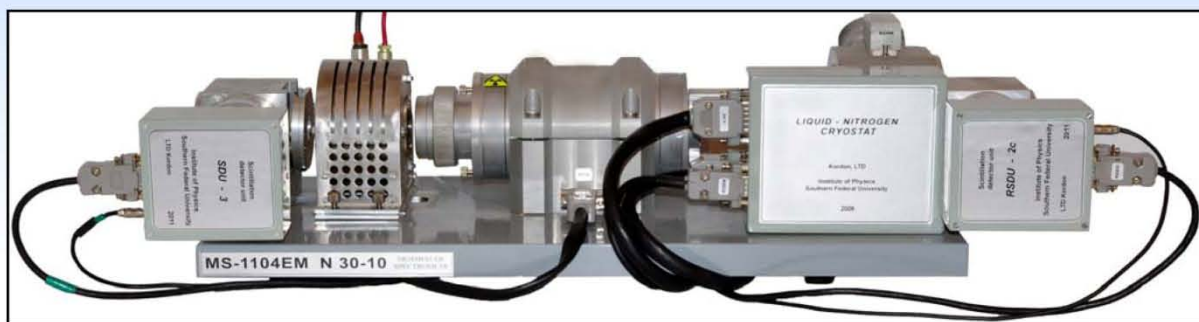
Детектор состоит из двух блоков - собственно проточной конверсионной камеры и спектрометрического блока, включающего программно управляемые усилитель, дискриминатор и высоковольтный источник питания. Оригинальная программно-аппаратная система стабилизации спектрометрического тракта позволяет обеспечивать постоянной эффективность регистрации конверсионных электронов в заданном окне дискриминации с высокой точностью, независимо от флуктуации газового потока и других причин, влияющих на величины амплитуд выходных импульсов. Конструктивное исполнение КЭМ-детектора позволяет устанавливать его на уже имеющемся гнезде крепления спектрометра МС-1104Ем одновременно со сцинтилляционным детектором и при исследовании тонких образцов одновременно измерять трансмиссионные и КЭМ-спектры.



Мессбауэровская печь до 750K

Печь предназначена для трансмиссионных измерений мессбауэровских спектров в составе спектрометров ряда MS1104Em. Высота оптической оси печи над поверхностью стола спектрометра 55 мм, диаметр образцов – до 21 мм, длина печи в направлении оптической оси – не более 70 мм. Образец устанавливается в специальной кассете и теплоизолируется несколькими экранами с каждой стороны из тонкой алюминиевой фольги или граффлекса. Суммарное поглощение излучения 14.4 кэВ экранами не превышает 10-15%.

Печь крепится к плите спектрометра MS1104Em невыпадающими винтами и при необходимости легко снимается и устанавливается обратно. Откидное крепление печи позволяет производить оперативную замену образцов, без ее охлаждения, градуировку спектрометра и измерение мессбауэровских спектров образцов при комнатной температуре в геометрии с движущимся источником либо поглотителем, в том числе в «сжатой» геометрии и с применением резонансных детекторов.



Максимальная рабочая температура

Газовая среда

Теплоизоляция

Вакуумная откачка

Охлаждение печи

Управление температурой печи

Погрешность установки и удержания температуры

Потребляемая мощность печи

Температура кожуха и фланцев печи (без обдува)

до 530°C

окислительная (воздух)

минеральная вата

не требуется

Воздушное

микропроцессорный контроллер

не более $\pm 1^\circ\text{C}$

не более 40 Вт

не более 180°C

Контакты

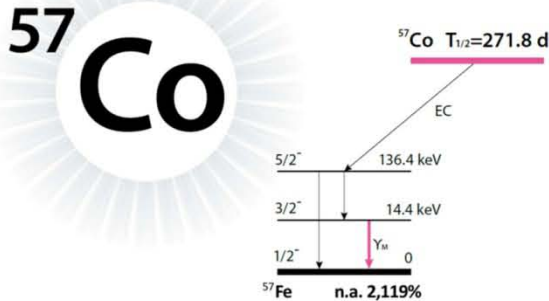
Адрес: 344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194

Тел.: 8 (863) 2975056

Факс: 8 (863) 2434816



Серийные Мессбауэровские Источники



Мессбауэровский резонанс на железе-57

Активной частью источника с кобальтом-57 является тонкая металлическая фольга-матрица, в которую радионуклид ^{57}Co внедрен термодиффузией в высоком вакууме. Стандартной матрицей является фольга родия толщиной 6 мкм.

Матрицы из других материалов доступны по запросу.

Размер корпуса ДхН, мм	Акт. часть d, мм	Тип корпуса	Активность		Код
			мКи	МБк	
6x13	4	6	5	185	MCo7.161
			10	370	MCo7.162
11x13	8	5	5	185	MCo7.111
			10	370	MCo7.112
			25	925	MCo7.113
			50	1850	MCo7.114
			100	3700	MCo7.115
14x14	8	1	5	185	MCo7.121
			10	370	MCo7.122
			25	925	MCo7.123
			50	1850	MCo7.124
			100	3700	MCo7.125
4x14	1	7	5	185	MCo7.171
			10	370	MCo7.172
12x6	10	8	5	185	MCo7.181
			10	370	MCo7.182
			25	925	MCo7.183
			50	1850	MCo7.184
			100	3700	MCo7.185

Экспериментальная ширина центральных компонент в спектре поглощения фольги $\alpha\text{-Fe}$ толщиной 27,3 мкм: 0,23 – 0,25 мм/с.

Мессбауэровский резонанс на олове-119

Активной частью мессбауэровского источника с оловом-119 является керамическая таблетка, содержащая станнат кальция, CaSnO_3 , синтезированный с использованием радионуклида $^{119\text{m}}\text{Sn}$ с высокой удельной активностью (>300 мКи/г).

Размер корпуса ДхН, мм	Акт. часть d, мм	Тип корпуса	Активность		Код
			мКи	МБк	
6x13	5	6	2	74	MSn9.261
			5	185	MSn9.262
11x13	10	5	2	74	MSn9.251
			5	185	MSn9.252
			10	370	MSn9.253
14x14	10	1	2	74	MSn9.211
			5	185	MSn9.212
			10	370	MSn9.213
18x14	15	3	15	555	MSn9.234
			10	370	MSn9.233
			15	555	MSn9.234
			20	740	MSn9.235

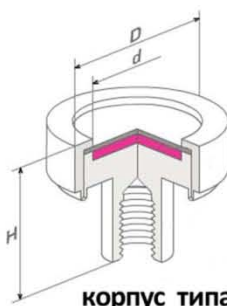
Экспериментальная ширина линии резонансного поглощения, измеренная с BaSnO_3 , 0,1 мг Sn/см²: не более 0,80 мм/с.

Классификация по ISO: C54243

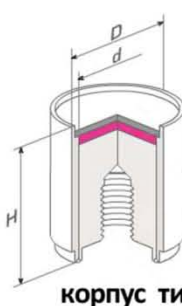
Протестировано для температур жидкого гелия

Проверялись для применения в глубоком вакууме

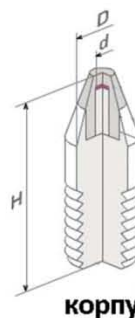
Назначенный срок службы: 5 лет



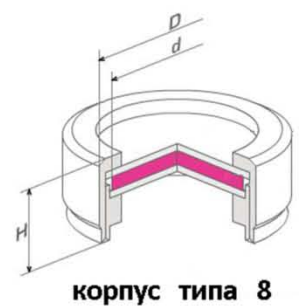
корпус типа 1, 3



корпус типа 5, 6

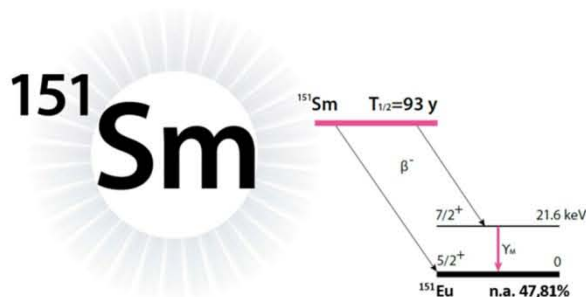


корпус типа 7

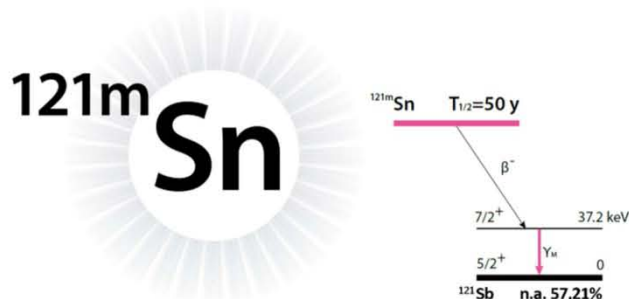


корпус типа 8

Планируемые Мессбауэровские Источники

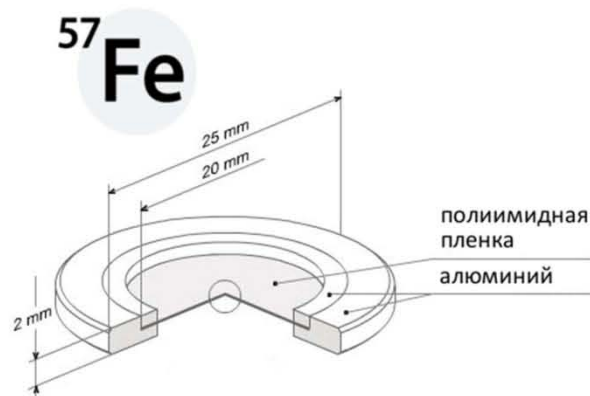


Мессбауэровский резонанс на европии-151



Мессбауэровский резонанс на сурьме-121

Образцовые Поглотители



Железо	Толщина, мг ⁵⁷ Fe/см	Код	Матрица
Природное	0,13-0,25	MRA.2.2	FeC ₂ O ₄ ·x2H ₂ O
	0,13-0,25	MRA.2.3	Fe ₂ O ₃
	0,13-0,10	MRA.2.4	K ₂ Fe(CN) ₆ ·x3H ₂ O
Обогащенное	0,25-1,00	MRA.1.1	K ₂ MgFe(CN) ₆
	0,50-1,00	MRA.1.2	FeC ₂ O ₄ ·x2H ₂ O
	1,00-2,00	MRA.1.3	Fe ₂ O ₃

Образцовые поглотители содержат обогащенное (степень обогащения 95.5%) или природное железо.

Ферроцианид калия или ферроцианид калия-магния имеют узкую одиночную линию поглощения в Мессбауэровском спектре. Дигидрат оксалата железа имеет квадрупольное расщепление, что приводит к появлению двух узких линий в Мессбауэровском спектре. Поглотители на основе металлического железа и оксида железа имеют шесть узких линий поглощения в Мессбауэровском спектре.

Все образцовые поглотители тщательно измеряются на аттестованном оборудовании. Каждый поглотитель поставляется совместно с паспортом, в котором указаны измеренные величины параметров Мессбауэровского спектра.

Сборник материалов

ХII Международная конференция

“МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЯ”

Материалы опубликованы в авторской редакции.

ООО «Ваш полиграфический партнер»
127238, Москва, Ильменский пр, д. 1, стр.6

Подписано в печать 10.09.2012

Тираж 120 экз. Заказ № z28778

Отпечатано в типографии «Печатай.ру»

ООО «Оригинальная компания»

г. Москва, Ленинский проспект, д.35

ISBN 978-5-4253-0477-3

