

На правах рукописи



ЛАРИОНОВ Михаил Юрьевич

**МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ С ВЫСОКИМ
СКОРОСТНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ КРИСТАЛЛОВ ФОСФИДОВ $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$
ИЗ МЕТЕОРИТА СИХОТЭ-АЛИНЬ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург, 2012

Работа выполнена на кафедре физических методов и приборов контроля качества Физико-технологического института ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: канд. техн. наук, ст. научн. сотр.

Гроховский Виктор Иосифович

Научный консультант: д-р физ.-мат. наук,

Оштрах Михаил Иосифович

Официальные
оппоненты:

д-р физ.-мат. наук, проф. **Овчинников Владимир Владимирович** (Институт электрофизики УрО РАН)

д-р техн. наук **Попов Владимир Владимирович** (Институт физики металлов УрО РАН)

Ведущая организация: Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН

Защита диссертации состоится « 02 » марта 2012 г. в 15 час 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина по адресу 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Автореферат разослан «26» января 2012 г.

Заверенные печатью учреждения отзывы просим направлять по адресу УрФУ 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, ученому секретарю совета.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.285.02 Уральского федерального
университета имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина, проф., д-р физ.-мат.
наук



Г.И. Пилипенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Вещество внеземного происхождения, сформированное в условиях, сильно отличающихся от земных, представляет большой интерес для исследователей не только в области космохимии и минералогии, но и в материаловедении и физике конденсированного состояния. В процессе эволюции это вещество испытывало длительные термические и многократные ударные воздействия, например, вещество железных метеоритов в области температур фазового γ - α превращения охлаждалось со скоростью 1–10 °С в миллион лет (для группы ПАВ). Подобные воздействия не могут быть реализованы в земных условиях, что является причиной отличия характеристик внеземного вещества от земных аналогов. Именно этим и обусловлен интерес к изучению физических свойств вещества внеземного происхождения.

Метеориты являются одним из наиболее доступных объектов внеземного вещества. Поэтому изучение особенностей строения и физических свойств кристаллов метеоритов позволяет получить информацию о формировании кристаллической структуры вещества во внеземных условиях. Кроме того, исследование структуры внеземного вещества является чрезвычайно полезным для получения новых знаний о процессах эволюции вещества в Солнечной системе, а также для моделирования и поиска путей создания в земных условиях различных кристаллов, близких по свойствам космическим аналогам.

Изучение сплавов Fe(Ni,Co) внеземного происхождения на примере железных метеоритов является важным для понимания механизмов образования различных структур в металле при фазовых превращениях в системе Fe–Ni. Кроме этого, изучение особенностей структуры других железосодержащих кристаллов (например, железоникелевых фосфидов) позволяет получить дополнительную информацию о процессах формирования этих кристаллов. Рост этих кристаллов проходил при медленном охлаждении, поэтому возникающие особенности кристаллической структуры и физических

свойств уникальны и не могут быть воссозданы в земных условиях. Поскольку вещество всех метеоритов содержит Fe, мессбауэровская спектроскопия является одним из эффективных методов их исследования. Мессбауэровская спектроскопия в комплексе с такими методами как рентгеновская дифрактометрия, химический микроанализ и магнитометрия позволяет исследовать особенности кристаллической структуры и физических свойств железоникелевых фосфидов в железных метеоритах. Развитие метода мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением существенно повысило возможности метода в выявлении малых отличий параметров сверхтонкой структуры и аппроксимации сложных суперпозиционных спектров. Поэтому использование современного высокостабильного прецизионного мессбауэровского спектрометрического комплекса, позволяющего проводить измерения мессбауэровских спектров с высоким скоростным разрешением при различных температурах, позволит получить новые данные при изучении вещества метеоритов и, в частности, железоникелевых фосфидов.

Цель работы. Изучение кристаллической структуры и физических свойств железоникелевых фосфидов двух морфологических типов (шрейберзита и рабдита) из железного метеорита Сихотэ-Алинь методами мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением, рентгеновской дифрактометрии, химического микроанализа и магнитометрии.

Для достижения поставленной цели были решены следующие основные задачи:

- разработка методики экстракции кристаллов железоникелевых фосфидов (шрейберзита и рабдита) из вещества железных метеоритов;
- проведение аттестации образцов шрейберзита и рабдита из железного метеорита Сихотэ-Алинь методами оптической и электронной микроскопии;
- проведение рентгеновской дифрактометрии кристаллов шрейберзита и микрокристаллов рабдита, получение оценок параметров элементарных ячеек их кристаллических решеток;

– проведение измерения намагниченности кристаллов шрейберзита и микрокристаллов рабдита в зависимости от температуры и внешнего магнитного поля, оценка значений температуры Кюри для двух железоникелевых фосфидов;

– измерение мессбауэровских спектров кристаллов шрейберзита и микрокристаллов рабдита с высоким скоростным разрешением в диапазоне температур 295–90 К, использование модели Lisher et al. (1974) для аппроксимации мессбауэровских спектров;

– измерение мессбауэровских спектров микрокристаллов рабдита с низким скоростным разрешением в диапазоне температур 338–388 К и проведение оценки температуры Кюри для рабдита;

– получение оценок параметров мессбауэровских спектров кристаллов шрейберзита и микрокристаллов рабдита при различных температурах;

– оценка распределения атомов Fe и Ni по кристаллографически неэквивалентным позициям M1, M2 и M3 в железоникелевых фосфидах из метеорита Сихотэ-Алинь по данным мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением и химического анализа, а также расчет и оценка ближайшего окружения этих позиций на основании полученных результатов.

Научная новизна:

– впервые получены оценки параметров сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe в образцах кристаллов шрейберзита и микрокристаллов рабдита из железного метеорита Сихотэ-Алинь в диапазоне температур 295–90 К методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением;

– впервые проведено измерение мессбауэровских спектров микрокристаллов рабдита из железного метеорита Сихотэ-Алинь в диапазоне температур 338–388 К для оценки температуры Кюри;

– определены значения температуры Кюри для кристаллов шрейберзита и микрокристаллов рабдита из железного метеорита Сихотэ-Алинь по данным измерений намагниченности;

– впервые получено распределение атомов Fe и Ni по кристаллографически неэквивалентным позициям M1, M2 и M3 в железоникелевых фосфидах из метеорита Сихотэ-Алинь по данным мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением и химического анализа, а также проведен расчет ближайшего окружения этих позиций на основании полученных результатов.

Практическая ценность работы:

– разработана методика выделения кристаллов железоникелевых фосфидов из вещества железного метеорита, позволяющая проводить их изучение методом мессбауэровской спектроскопии, магнитометрии и другими физическими методами;

– показано, что измерение мессбауэровских спектров железоникелевых фосфидов с высоким скоростным разрешением позволяет получить новую информацию об исследуемых объектах, получить оценки параметров сверхтонкой структуры с меньшей инструментальной (систематической) ошибкой и лучше аппроксимировать сложные суперпозиционные мессбауэровские спектры;

– показано, что оценка распределения атомов Fe и Ni по структурно неэквивалентным позициям M1, M2 и M3 в кристаллах железоникелевых фосфидов, полученная на основе данных мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением, химического анализа и рентгеновской дифрактометрии может быть использована для моделирования кристаллической структуры железоникелевых фосфидов.

Результаты исследований железоникелевых фосфидов могут быть использованы в программе курсов «Материаловедение» и «Физические основы качества и разрушения материалов».

Данная работа выполнена в рамках госбюджетных тем «Спектроскопические и структурные особенности железосодержащих объектов живой и неживой природы» (2007–2011 гг.), «Исследование особенностей структуры и фазовых превращений в металле внеземного происхождения»

(2012–2014 гг.), «Сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe в микро- и наноразмерных железосодержащих структурах объектов живой и неживой природы по данным мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением» (2012–2014 гг.), гранта РФФИ № 06-08-00705-а «Особенности фазовых превращений в Fe-Ni сплавах внеземного происхождения» (2006–2008 гг.), проектов аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы»: № 2.1.1-986 «Мессбауэровская спектроскопия с высоким скоростным разрешением микро- и наноразмерных железосодержащих структур в объектах живой и неживой природы» (2009–2011 гг.) и № 2.2.3.1/2397 «Музей Внеземного Вещества (Метеоритная экспедиция УГТУ-УПИ)» (2009–2011 гг.), проектов Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»: «Химическая и минеральная эволюция вещества внеземного происхождения (метеориты, лунный грунт) в космических и земных условиях» (Государственный контракт № П1154, 2010–2012 гг.) и «Исследование особенностей фазовых превращений и структуры в сплавах на основе Fe-Ni, сформировавшихся в космических условиях» (Государственный контракт № 14.740.11.1006 П1154, 2011–2013 гг.).

На защиту выносятся следующие основные положения:

– кристаллы железоникелевых фосфидов $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ в метеорите Сихотэ-Алинь, имеющие две различные морфологии – шрейберзит и рабдит, отличаются по параметрам кристаллической решетки и по химическому составу: шрейберзит – $(\text{Fe}_{0,64}\text{Ni}_{0,36})_3\text{P}$ и рабдит $(\text{Fe}_{0,52}\text{Ni}_{0,48})_3\text{P}$;

– температура Кюри для шрейберзита и рабдита отличается и составляет ~460 и 348 К, соответственно;

– параметры сверхтонкой структуры и относительные площади соответствующих компонент мессбауэровских спектров рабдита и шрейберзита, измеренных с высоким скоростным разрешением в температурном диапазоне 295–90 К, имеют отличия, в частности, для рабдита наблюдается суперпарамагнитный вид спектра;

– распределение атомов Fe и Ni по трем кристаллографически неэквивалентным позициям M1, M2 и M3 для шрейберзита и рабдита отличается и составляет для шрейберзита: 100 % Fe (M1), 45 % Fe и 55 % Ni (M2), 48 % Fe и 52 % Ni (M3); для рабдита: 69 % Fe и 31 % Ni (M1), 44 % Fe и 56 % Ni (M2), 44 % Fe и 56 % Ni (M3).

Личный вклад автора:

Постановка задачи исследования, выбор образцов и методов исследования были проведены совместно с научным руководителем и научным консультантом. Автором проведены подготовка образцов, металлографические исследования, электронно-зондовый микроанализ. Совместно с Р.И. Обожиной разработана методика экстракции кристаллов железоникелевых фосфидов из вещества железных метеоритов. Совместно с В.Ф. Устюговым проведена рентгеновская дифрактометрия рабдита и шрейберзита. Совместно с Н.В. Абрамовой проведено изучение магнитных свойств железоникелевых фосфидов. Совместно с М.И. Оштрахом и В.А. Семенкиным проведены долговременные измерения мессбауэровских спектров, планирование которых принадлежит автору. Совместно с М.И. Оштрахом проведена аппроксимация мессбауэровских спектров и интерпретация полученных параметров. Автором проведена оценка распределения атомов Fe и Ni по структурно неэквивалентным позициям M1, M2 и M3 шрейберзита и рабдита из метеорита Сихотэ-Алинь и построены структурные модели исследованных фосфидов. Совместно с М.И. Оштрахом и В.И. Гроховским автор участвовал в подготовке научных публикаций. Обобщение результатов и формулировка выводов и защищаемых положений по диссертации выполнены автором.

Апробация работы:

Основные результаты работы представлены на 68th, 69th, 72nd Annual Meeting of Meteoritical Society (USA, Gatlinburg, 2005; Switzerland, Zurich, 2006; France, Nantes, 2009), VI, VII, VIII и IX Уральских школах-семинарах металловедов – молодых ученых (Россия, Екатеринбург, 2004, 2006, 2007, 2010), X и XI Международных конференциях «Мессбауэровская спектроскопия

и ее применения» (Россия, Ижевск, 2006; Россия, Екатеринбург, 2009), International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (India, Kanpur, 2007), Международной конференции «Спектроскопия и кристаллохимия минералов» (Россия, Екатеринбург, 2007), 6th European Conference on Mineralogy and Spectroscopy (Sweden, Stockholm, 2007), XVI Международной конференции «Кристаллохимия и рентгенография минералов» (Россия, Миасс, 2007), International Conference «Mössbauer Spectroscopy in Materials Science» (Czech Republic, Hlohovec u Vřeclavi, 2008), II и III Всероссийских молодежных научных конференциях «Минералы, строение, свойства, методы исследования» (Россия, Миасс, 2010 и 2011), IV Seeheim Conference on Magnetism (Germany, Frankfurt, 2010), 20th General Meeting of the International Mineralogical Association (Hungary, Budapest, 2010), XXX European Congress on Molecular Spectroscopy (Italy, Florence, 2010), European Planetary Science Congress (Italy, Roma, 2010).

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 6 статьях в рецензируемых международных журналах, в 1 статье в рецензируемом российском журнале (все из перечня ВАК), в других 11 статьях и в 12 тезисах докладов отечественных и международных конференций (основные работы приведены в конце автореферата).

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и заключения, списка цитируемой литературы; она изложена на 117 страницах машинописного текста и содержит 23 таблицы, 48 рисунков и библиографический список из 101 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, показаны научная новизна исследований и практическая значимость полученных результатов, сформулированы выносимые на защиту положения.

В первой главе проанализированы литературные данные по исследованию железоникелевых фосфидов естественного и искусственного происхождения различными физическими методами и имеющиеся противоречия в этих данных. В метеоритах выявлено существование нескольких морфологий железоникелевых фосфидов с различным содержанием Fe и Ni, что объясняется разными процессами зарождения кристаллов (гетерогенного для шрейберзита и гомогенного для рабдита). Рост кристаллов метеоритных железоникелевых фосфидов проходил при медленном охлаждении, поэтому возникшие особенности кристаллической структуры и физических свойств уникальны и не могут быть воссозданы в земных условиях. В фосфидах $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ обнаружены три кристаллографически неэквивалентные позиции для атомов металла, обозначенные как M1, M2 и M3 (Рис. 1). В кристаллической структуре метеоритных и искусственных фосфидов с увеличением содержания Ni уменьшается объем элементарной ячейки. Атомы Ni преимущественно занимают позиции M2 и M3, в то время как атомы Fe занимают позиции M1.

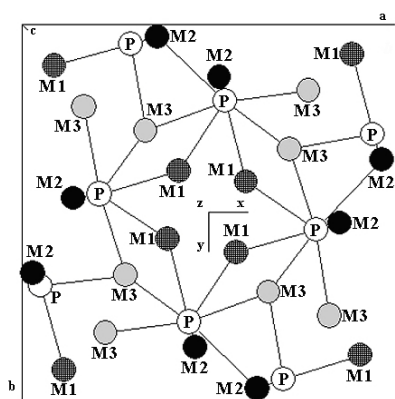


Рис. 1. Схема элементарной ячейки железоникелевого фосфида (в проекции на плоскость xy) с указанием трех кристаллографически неэквивалентных позиций M1, M2 и M3 для атомов металла.

В искусственных железоникелевых фосфидах с увеличением содержания Ni происходит линейное уменьшение T_C и намагниченности насыщения. Для метеоритных железоникелевых фосфидов исследования магнитных свойств не проводились. Мессбауэровские спектры железных фосфидов, полученных искусственно, и шрейберзита, выделенного из метеоритов, представляют собой суперпозицию нескольких магнитных секстетов, соответствующих ядрам ^{57}Fe в кристаллографически неэквивалентных позициях M1, M2 и M3. Эти спектры были аппроксимированы с помощью различных моделей, из которых модель Lisher et al. (1974) считается наиболее удовлетворительной. Эта модель

предполагает, что с ядрами ^{57}Fe в каждой из позиций связано по два секстета из-за расщепления магнитного момента на величину 0,1 μB . Однако качество измеренных мессбауэровских спектров фосфидов было недостаточным для адекватной аппроксимации сложных суперпозиционных мессбауэровских спектров. Эти спектры измерялись на спектрометрах с низким скоростным разрешением (на 256 или 512 каналов) и большой инструментальной ошибкой, хотя для параметров сверхтонкой структуры приводились существенно меньшие значения расчетных ошибок. Поэтому для качественного изучения железоникелевых фосфидов методом мессбауэровской спектроскопии требуется измерение их спектров с более высоким скоростным разрешением и с меньшей инструментальной (систематической) ошибкой. На основе проведенного обзора литературы в конце главы формулируется цели и основные задачи исследования, указанные в общей характеристике работы.

Во второй главе описаны методики электрохимического выделения чистых кристаллов фосфидов из вещества метеоритов для их последующей аттестации и исследования физическими методами, подготовки шлифов из различных областей железного метеорита Сихотэ-Алинь для металлографического исследования, приготовления различных образцов кристаллов шрейберзита и рабдита из метеорита Сихотэ-Алинь для их последующей аттестации методами оптической микроскопии, электронной микроскопии с химическим анализом и рентгеновской дифрактометрии, для измерения их магнитных свойств и мессбауэровских спектров. Описаны методики проведения электронной микроскопии с химическим анализом на электронных микроскопах Philips 535 и JEOL JSM-6490LV, рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре STADI-P, измерения магнитных свойств на установке MPMS-5XL, а также измерения мессбауэровских спектров на автоматизированном прецизионном мессбауэровском спектрометрическом комплексе с высоким скоростным разрешением и их аппроксимации.

В третьей главе рассмотрены результаты аттестации образцов железоникелевых фосфидов из железного метеорита Сихотэ-Алинь методами

оптической микроскопии, электронной микроскопии с химическим анализом, рентгеновской дифракции и изучению магнитных свойств выделенных фосфидов. Микрокристаллы рабдита имеют размер не более 100 мкм, в то время как размер кристаллов шрейберзита составляет от 500 до 1000 мкм (Рис. 2). Средние относительные концентрации Fe и Ni в шрейберзите и рабдите составляют 64 % Fe, 36 % Ni и 52 % Fe, 48 % Ni, соответственно. Химический состав выделенных фосфидных кристаллов из железного метеорита Сихотэ-Алинь ПАВ соответствует следующим стехиометрическим формулам: рабдит – $(\text{Fe}_{0,52}\text{Ni}_{0,48})_3\text{P}$ и шрейберзит – $(\text{Fe}_{0,64}\text{Ni}_{0,36})_3\text{P}$. По результатам рентгеновской дифрактометрии были определены параметры элементарной ячейки шрейберзита и рабдита: $a=9,049(8) \text{ \AA}$, $c=4,461(8) \text{ \AA}$ и $a=9,029(3) \text{ \AA}$, $c=4,461(5) \text{ \AA}$, соответственно, а также координаты атомов в элементарной ячейке.

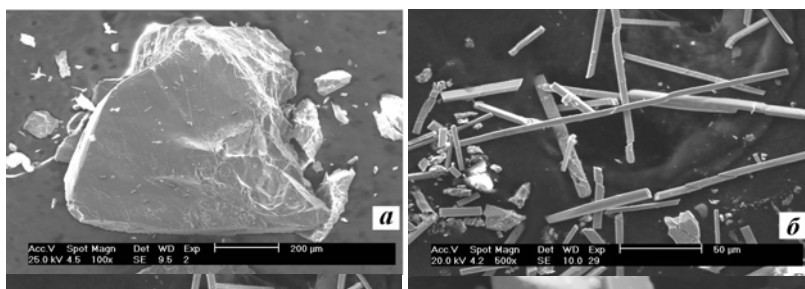
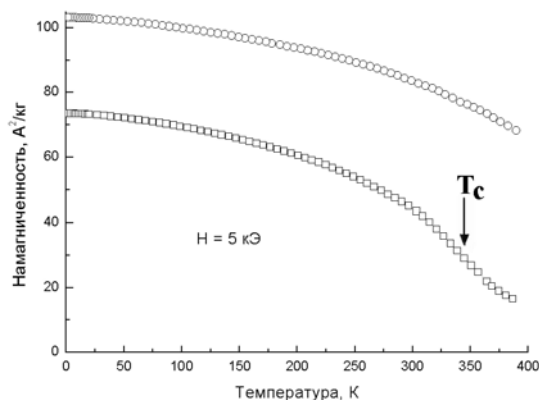


Рис. 2. Микрофотографии шрейберзита (а) и рабдита (б), полученные на сканирующем электронном микроскопе Philips 30-XL.

Результаты измерения намагниченности шрейберзита и рабдита показаны на Рис. 3. Обнаружено, что эти фосфиды имеют различные значения T_C и намагниченности насыщения. Для микрокристаллов рабдита T_C составляет 348 К, а для кристаллов шрейберзита T_C превышает 400 К. На основании данных из работ Gambino et al. (1967), Goto et al. (1977) и Тикадзуми (1987) была построена линейная зависимость T_C от концентрации Ni в фосфидах, по которой была оценена T_C для шрейберзита (~460 К).

Рис. 3. Зависимость величины намагниченности насыщения от температуры для шрейберзита \circ и рабдита \square .



Четвертая глава посвящена изучению рабдита и шрейберзита методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением при различных температурах. Мессбауэровские спектры образца микрокристаллов рабдита, выделенных из железного метеорита Сихотэ-Алинь, измеренные при 295, 220, 150 и 90 К на прецизионном мессбауэровском спектрометрическом комплексе в 4096 каналов и представленные на 1024 канала, показаны на Рис. 4. На этом рисунке хорошо видно изменение формы спектров с понижением температуры.

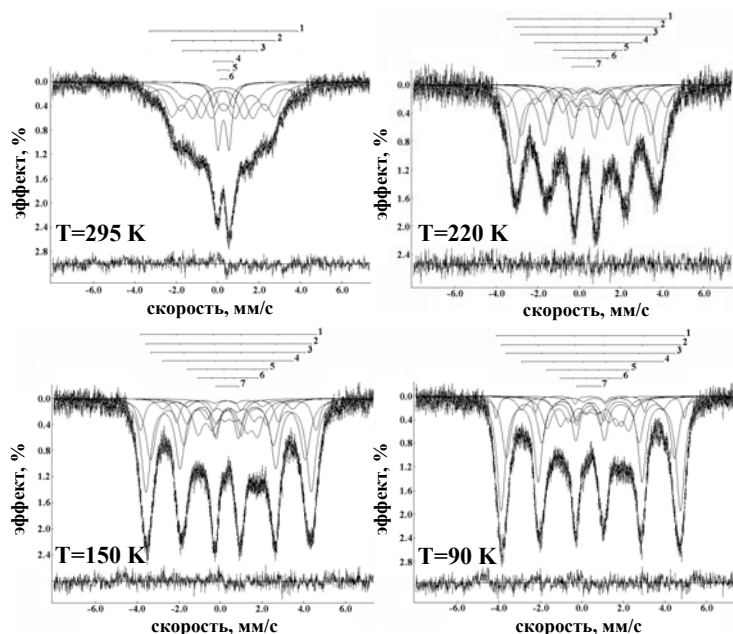


Рис. 4. Мессбауэровские спектры образцов микрокристаллов рабдита из железного метеорита Сихотэ-Алинь, измеренные при различных температурах с высоким скоростным разрешением и представленные на 1024 канала.

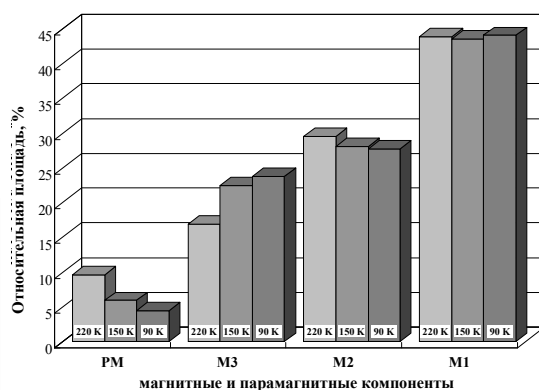


Рис. 5. Суммарные относительные площади магнитных секстетов, соответствующих позициям M1, M2 и M3, и парамагнитной компоненты PM в мессбауэровских спектрах микрокристаллов рабдита из метеорита Сихотэ-Алинь, при различных температурах.

Мессбауэровские спектры рабдита были аппроксимированы на основе модели Lisher et al. (1974) суперпозицией шести магнитных секстетов, связанных с ядрами ^{57}Fe в неэквивалентных позициях M1, M2 и M3 (с ядрами ^{57}Fe в каждой из позиций связывалось по два секстета), и квадрупольного дублета. Были оценены мессбауэровские параметры компонент спектров, которые сопоставлены с ядрами ^{57}Fe в соответствующих неэквивалентных позициях. Так два секстета с наибольшими оценками величины N_{eff} были связаны с ядрами ^{57}Fe в позиции M1, два секстета со средними оценками величины N_{eff} – с ядрами ^{57}Fe в позиции M2 и два секстета с наименьшими оценками величины

H_{eff} – с ядрами ^{57}Fe в позиции М3. Оказалось, что в отличие от работы Lisher et al. (1974), секстеты, относящиеся к ядрам ^{57}Fe в каждой из неэквивалентных позиций в рабдите, имеют различные относительные площади. Более того, оценки относительных площадей магнитных секстетов в мессбауэровских спектрах рабдита, соответствующих позициям М1, М2 и М3, изменяются с температурой. Этот результат может быть объяснен соответствующим перераспределением магнитных моментов атомов Fe по каждой из позиций. Сравнение относительных площадей магнитных компонент спектров для позиций М1, М2 и М3 и парамагнитной компоненты (Рис. 5) показало, что суммарные относительные площади магнитных компонент как для позиций М1, так и для позиций М2 не изменяются с уменьшением температуры от 220 до 90 К в пределах ошибки (10 %), в то время как суммарная относительная площадь магнитных компонент для позиций М3 и относительная площадь парамагнитной компоненты изменяются с температурой. При этом сумма относительных площадей магнитных компонент для позиций М3 и парамагнитной компоненты не изменяется в пределах ошибки с уменьшением температуры. Последнее указывает на то, что, вероятно, часть ядер ^{57}Fe в позициях М3 находится в парамагнитном состоянии. Таким образом, оценки средних значений суммарных относительных площадей компонент спектров, соответствующих позициям М1, М2 и М3 для рабдита, составили ~44 %, ~28 % и ~28 %.

Мессбауэровских спектры образцов кристаллов шрейберзита, измеренных при температурах 295 и 90 К на прецизионном мессбауэровском спектрометрическом комплексе в 4096 каналов и представленные на 1024 канала, показаны на Рис. 6. Аппроксимация спектров шрейберзита была проведена так же, как и для спектров рабдита. Два секстета с наибольшими оценками величины H_{eff} были связаны с ядрами ^{57}Fe в позиции М1, два секстета со средними оценками величины H_{eff} – с ядрами ^{57}Fe в позиции М2 и два секстета с наименьшими оценками величины H_{eff} – с ядрами ^{57}Fe в позиции М3.

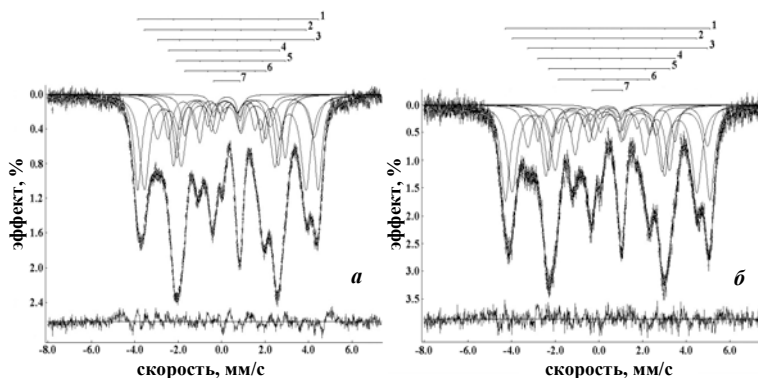


Рис. 6. Мессбауэровские спектры шрейберзита из железного метеорита Сихотэ-Алинь при $T=295$ К (а) и $T=90$ К (б), представленные на 1024 канала.

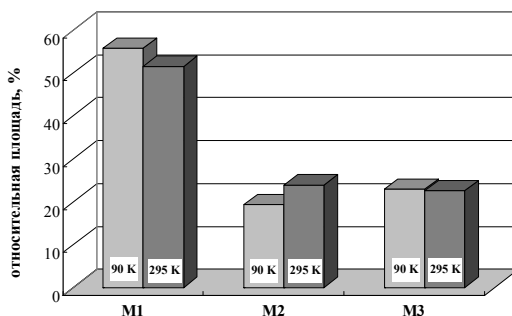


Рис. 7. Суммарные относительные площади магнитных секстетов, соответствующих позициям М1, М2 и М3 кристаллов шрейберзита из метеорита Сихотэ-Алинь, при различных температурах.

Относительные площади магнитных компонент мессбауэровских спектров шрейберзита, относящихся к ядрам ^{57}Fe в каждой из неэквивалентных позиций, отличаются между собой и изменяются с температурой. Этот результат может быть также объяснен соответствующим перераспределением атомов Fe с разными магнитными моментами по каждой из позиций. Сравнение суммарных относительных площадей магнитных компонент спектров шрейберзита для позиций М1, М2 и М3 показало, что они не изменяются с уменьшением температуры в пределах ошибки (Рис. 7). Следует отметить, что в отличие от спектров рабдита, относительная площадь парамагнитной компоненты с понижением температуры не меняется, из чего можно сделать вывод, что данная парамагнитная компонента является следствием наличия примеси в образце шрейберзита. Таким образом, оценки средних значений суммарных относительных площадей компонент спектров, соответствующих позициям М1, М2 и М3, составили $\sim 55\%$, $\sim 22\%$ и $\sim 23\%$.

Сравнение оценок величины H_{eff} для соответствующих компонент мессбауэровских спектров рабдита и шрейберзита показало их отличие. Температурные зависимости H_{eff} для компонент спектров, относящихся к ядрам ^{57}Fe в позициях М1, М2 и М3 в образцах рабдита и шрейберзита, показаны на Рис. 8. Значения магнитного сверхтонкого поля для компонент М1 и М2 в рабдите и шрейберзите возрастают быстрее с уменьшением температуры, чем для позиций М3.

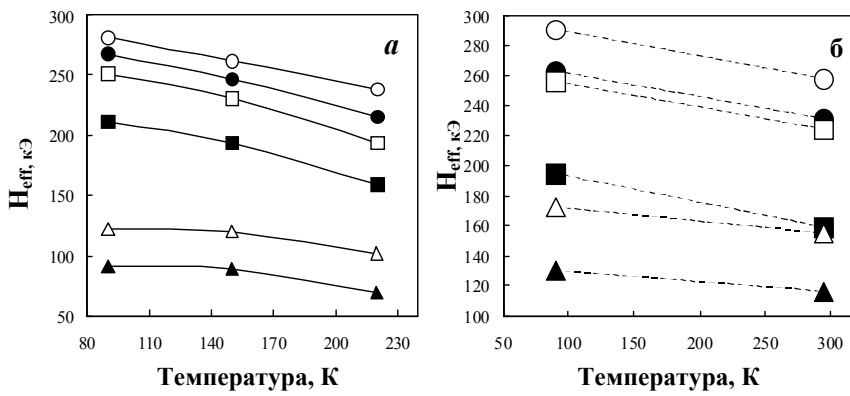


Рис. 8. Изменения H_{eff} для ядер ^{57}Fe в позициях М1 (○, ●), М2 (□, ■) и М3 (△, ▲) образцов рабдита (а) и шрейберзита (б) из железного метеорита Сихотэ-Алинь с температурой.

Оценки величин H_{eff} для компонент, соответствующих ядрам ^{57}Fe в позициях М3, имеют существенно большие отличия для рабдита и шрейберзита, чем отличия величин H_{eff} для компонент, соответствующих ядрам ^{57}Fe в позициях М1 и М2 для рабдита и шрейберзита. Из этого следует, что величины магнитных моментов ядер ^{57}Fe в позициях М3 имеют более существенное отличие для рабдита и шрейберзита, чем магнитные моменты ядер ^{57}Fe в позициях М1 и М2.

Дополнительно мессбауэровские спектры микрокристаллов рабдита были измерены при 338, 353 и 388 К с низким скоростным разрешением на 512 каналов (Рис. 9). Мессбауэровский спектр образца рабдита, измеренный при 338 К, демонстрирует присутствие магнитной и парамагнитной компонент, в то время как спектры, измеренные при 353 и 388 К, являются полностью парамагнитными. Таким образом, температура Кюри для рабдита может быть в диапазоне 345–355 К, что подтверждается результатами магнитных измерений.

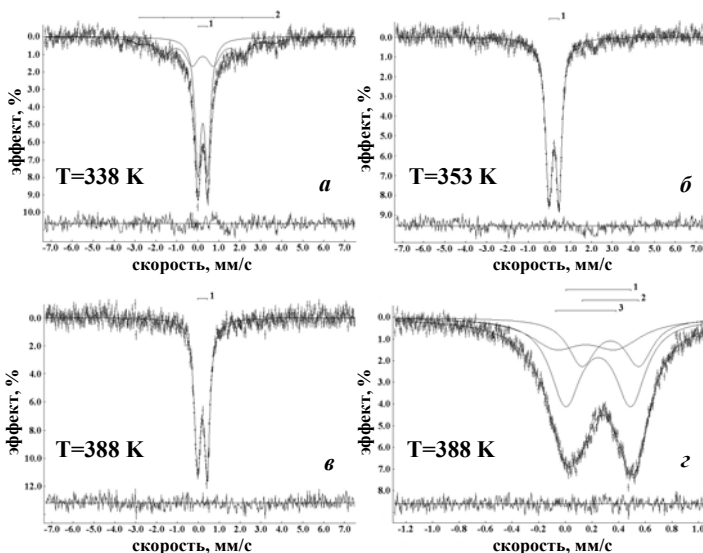


Рис. 9. Мессбауэровские спектры микрокристаллов рабдита из железного метеорита Сихотэ-Алинь, измеренные при высокой температуре с низким скоростным разрешением (512 каналов). 1 и 2 – парамагнитная и магнитная компоненты, соответственно, в спектрах, измеренных в большом скоростном диапазоне (а–в); 1, 2, 3 – парамагнитные компоненты в спектре, измеренном в малом скоростном диапазоне, связываемые с позициями М1, М2 и М3 (г).

В пятой главе проведена оценка распределения атомов Fe, Ni и P по кристаллографически неэквивалентным позициям M1, M2 и M3 в элементарной ячейке железоникелевых фосфидов из метеорита Сихотэ-Алинь по данным мессбауэровской спектроскопии, химического анализа и рентгеновской дифрактометрии, а также расчет ближайшего окружения этих позиций. Если предположить, что вероятность эффекта Мессбауэра для ядер ^{57}Fe в разных позициях рабдита и шрейберзита одинакова и одинаково меняется с температурой, то относительные площади компонент будут пропорциональны числу резонансных ядер в соответствующих позициях.

На основе данных химического анализа и мессбауэровской спектроскопии было рассчитано среднее количество атомов Fe и Ni в неэквивалентных позициях M1, M2 и M3 в рабдите и шрейберзите (Таблица 1). Распределение атомов Fe и Ni по трем кристаллографически неэквивалентным позициям M1, M2 и M3 для шрейберзита и рабдита отличается и составляет для шрейберзита 100 % Fe (M1), 45 % Fe и 55 % Ni (M2), 48 % Fe и 52 % Ni (M3), а для рабдита 69 % Fe и 31 % Ni (M1), 44 % Fe и 56 % Ni (M2), 44 % Fe и 56 % Ni (M3). Также по значениям относительных площадей компонент мессбауэровских спектров рабдита и шрейберзита, относящихся к ядрам ^{57}Fe в позициях M1, M2 и M3, и полученных средних значениях количества атомов Fe в этих позициях было оценено изменение числа атомов Fe с различными значениями магнитных моментов в соответствующих неэквивалентных позициях элементарной ячейки железоникелевых фосфидов с температурой.

Таблица 1.

Оценка среднего количества атомов Fe и Ni в позициях M1, M2 и M3 элементарной ячейки железоникелевых фосфидов.

Железоникелевый фосфид	Позиции металла	Среднее количество атомов Fe в позиции	Среднее количество атомов Ni в позиции
Рабдит	M1	5,5	2,5
	M2	3,5	4,5
	M3	3,5	4,5
Шрейберзит	M1	8,0	0,0
	M2	3,6	4,4
	M3	3,8	4,2

На основе данных рентгеновской дифракции рабдита и шрейберзита из метеорита Сихотэ-Алинь была проведена оценка локального окружения для атомов, находящихся в позициях М1, М2 и М3. Был проведен расчет количества позиций М1, М2 и М3 и атомов Р в ближайшем окружении в пределах сферы радиусом 3,0 Å для каждой из неэквивалентных позиций (Таблица 2). На основании данных о среднем количестве атомов Fe и Ni в позициях М1, М2 и М3, полученных по данным мессбауэровской спектроскопии и химического анализа, было рассчитано количество атомов Fe и Ni, а также атомов Р, находящихся в ближайшем окружении позиций М1, М2 и М3 в пределах сферы радиусом 3,0 Å в рабдите и шрейберзите. Оказалось, что в ближайшем окружении каждой из неэквивалентных позиций М1, М2 и М3 в рабдите и шрейберзите находится разное количество атомов Fe, Ni и Р. Возможно, следствием этого является отличие параметров сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров рабдита и шрейберзита.

Таблица 2.

Количество атомов в ближайшем окружении позиций М1, М2 и М3 в пределах сферы радиусом 3,0 Å для рабдита и шрейберзита.

Образец	Позиция	М1	М2	М3	Fe	Ni	Р	Итого
Рабдит	М1	5	2	5	6,5	5,5	2	14
	М2	2	5	3	4,9	5,1	4	14
	М3	5	3	2	5,6	4,4	3	13
Шрейберзит	М1	5	2	5	8,3	3,7	2	14
	М2	2	5	3	5,7	4,3	4	14
	М3	5	3	2	7,3	2,7	3	13

На основании проведенных исследований микрокристаллов рабдита и кристаллов шрейберзита из метеорита Сихотэ-Алинь были построены модели элементарной ячейки для двух железоникелевых фосфидов, учитывающие различия в количестве атомов Fe и Ni в каждой из неэквивалентных позиций М1, М2 и М3 (Рис. 10).

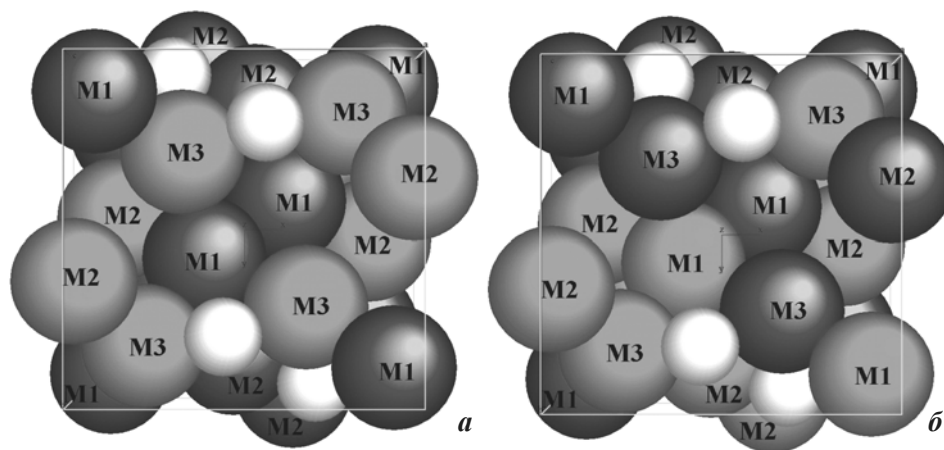


Рис. 10. Модели элементарных ячеек шрейберзита (*a*) и рабдита (*б*) из метеорита Сихотэ-Алинь построенные на основе данных рентгеновской дифракции, химического анализа и месбауэровской спектроскопии: ● – атомы Fe, ● – атомы Ni, ○ – атомы P.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

На основе проведенных исследований можно сформулировать следующие выводы:

1. Методами оптической и электронной микроскопии показано отличие морфологий кристаллов шрейберзита и микрокристаллов рабдита, выделенных из железного метеорита Сихотэ-Алинь. Получены данные о химическом составе исследуемых образцов шрейберзита и рабдита, на основе которых определены их стехиометрические формулы: $(\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36})_3\text{P}$ и $(\text{Fe}_{0.52}\text{Ni}_{0.48})_3\text{P}$, соответственно.

2. Проведено исследование железоникелевых фосфидов (шрейберзита и рабдита), выделенных из железного метеорита Сихотэ-Алинь, методом рентгеновской дифракции. Полученные значения параметров элементарной ячейки шрейберзита соответствуют известным литературным данным. Параметры элементарной ячейки для рабдита получены впервые. Показано отличие параметров элементарной ячейки рабдита и шрейберзита из метеорита Сихотэ-Алинь, которое связывается с различным содержанием Fe и Ni.

3. Впервые измерены зависимости намагниченности от температуры и внешнего магнитного поля для кристаллов шрейберзита и микрокристаллов рабдита из метеорита Сихотэ-Алинь. Показано, что величина намагниченности

для кристаллов шрейберзита больше, чем для микрокристаллов рабдита, что согласуется с данными для искусственных фосфидов по зависимости намагниченности от концентрации Fe и Ni. Впервые получены оценки T_C для шрейберзита и рабдита, выделенных из метеорита Сихотэ-Алинь, которые составили ~460 и 348 К, соответственно.

4. Впервые проведено измерение мессбауэровских спектров образцов шрейберзита и рабдита с высоким скоростным разрешением при температурах 295, 220, 150 и 90 К. Обнаружено отличие формы спектров шрейберзита и рабдита при 295 К, свидетельствующее о магнитном состоянии кристаллов шрейберзита и суперпарамагнитном состоянии микрокристаллов рабдита. Мессбауэровские спектры шрейберзита, измеренные при 295 и 90 К, и рабдита, измеренные при 220, 150 и 90 К, были аппроксимированы по модели Lisher et al. (1974) суперпозицией шести магнитных секстетов, которые были сопоставлены с ядрами ^{57}Fe в структурно неэквивалентных позициях M1, M2 и M3. Получены оценки параметров сверхтонкой структуры всех компонент мессбауэровских спектров и тенденции их изменения с температурой.

5. Впервые проведено измерение мессбауэровских спектров образцов микрокристаллов рабдита при температурах 338, 353 и 388 К. Показано, что T_C для микрокристаллов рабдита находится в диапазоне 345–355 К, что соответствует результатам магнитных измерений.

6. На основе данных химического анализа и мессбауэровской спектроскопии шрейберзита и рабдита впервые было оценено среднее количество атомов Fe и Ni в неэквивалентных позициях M1, M2 и M3, которое оказалось различным для двух железоникелевых фосфидов. По этим оценкам и данным рентгеновской дифракции было рассчитано количество атомов Fe, Ni и P, находящихся в ближайшем окружении позиций M1, M2 и M3 в пределах сферы радиусом 3,0 Å в рабдите и шрейберзите. Построены модели элементарной ячейки для двух железоникелевых фосфидов, учитывающие различия в количестве атомов Fe и Ni в каждой из неэквивалентных позиций M1, M2 и M3.

Результаты работы опубликованы в следующих основных статьях и тезисах докладов:

1. Larionov, M.Yu. Mössbauer study of iron phosphides extracted from Sikhote–Alin meteorite / M.Yu. Larionov, V.I. Grokhovsky, M.I. Oshtrakh // *Meteoritics & Planetary Science* – 2005 – Vol. 40 – P. A89.
2. Ларионов, М.Ю. Мессбауэровская спектроскопия фосфидов $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$, выделенных из метеорита Сихотэ-Алинь / М.Ю. Ларионов, В.И. Гроховский, М.И. Оштрах // X International Conference Mössbauer Spectroscopy and its Application. Abstracts, Izhevsk – 2006 – P. 129.
3. Larionov, M.Yu. Study of phosphides from Sikhote–Alin meteorite by Mössbauer spectroscopy, magnetic susceptibility, X–ray spectral and diffraction analyses / M.Yu. Larionov, V.I. Grokhovsky, M.I. Oshtrakh, V.A. Semionkin // 6th European Conference Mineralogy and Spectroscopy. Abstracts, Stockholm – 2007 – P. 54.
4. Larionov, M.Yu. Study of iron meteorite Sikhote-Alin and extracted iron-nickel phosphides by Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution / M.Yu. Larionov, V.I. Grokhovsky, M.I. Oshtrakh, V.A. Semionkin // International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect. Abstracts. Kanpur – 2007 – T6–P4.
5. Гроховский, В.И. Мессбауэровская спектроскопия с высоким скоростным разрешением в исследовании метеоритов / В.И. Гроховский, Е.В. Жиганова, М.Ю. Ларионов, К.А. Уймина, М.И. Оштрах // *Физика металлов и металловедение* – 2008. – Т. 105, №2. – С. 189–200.
6. Oshtrakh, M.I. Study of iron meteorite Sikhote–Alin and extracted iron–nickel phosphides using Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution / M.I. Oshtrakh, M.Yu. Larionov, V.I. Grokhovsky, V.A. Semionkin // *Hyperfine Interactions* – 2008 – Vol. 186 – P. 53–59.
7. Oshtrakh, M.I. Study of meteorites using Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution / M.I. Oshtrakh, V.I. Grokhovsky, E.V. Petrova, M.Yu.

- Larionov, K.A. Uymina, V.A. Semionkin, N.V. Abramova / Proceedings of the International Conference “Mössbauer Spectroscopy in Materials Science 2008”, Eds. M. Mashlan, R. Zboril, AIP Conference Proceedings, Melville, New York. – 2008. – Vol. 1070. – P. 131–139.
8. Grokhovsky, V.I. Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution in the study of iron bearing minerals in meteorites / V.I. Grokhovsky, M.I. Oshtrakh, E.V. Zhignova, M.Yu. Larionov, K.A. Uymina, V.A. Semionkin // European Journal of Mineralogy – 2009. – Vol. 21, №1. – P. 51–63.
 9. Oshtrakh, M. I. Study of rhabdites extracted from Sikhote-Alin meteorite using XRD, magnetic measurements and Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution / M.I. Oshtrakh, M.Yu. Larionov, V.I. Grokhovsky, V.A. Semionkin, O.B. Milder // Meteoritics and Planetary Science Supplement – 2009 – Vol. 44 – P. A161.
 10. Oshtrakh, M.I. Mössbauer spectroscopy and magnetization measurements of rhabdite microcrystals extracted from Sikhote-Alin meteorite / M.I. Oshtrakh, M.Yu. Larionov, V.I. Grokhovsky, V.A. Semionkin // Fourth Seeheim Conference on Magnetism. Book of Abstracts. Karlsruhe Institute of Technology – 2010 – P. 116–117.
 11. Oshtrakh, M.I. An analysis of Fe and Ni distribution in M1, M2 and M3 sites of iron nickel phosphides extracted from Sikhote-Alin meteorite using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M.I. Oshtrakh, M.Yu. Larionov, V.I. Grokhovsky, V.A. Semionkin // Journal of Molecular Structure – 2011 – 993 – P. 38–42.
 12. Oshtrakh, M.I. Temperature dependent high velocity resolution Mössbauer spectroscopic study of iron nickel phosphide microcrystals (rhabdites) extracted from Sikhote-Alin iron meteorite / M.I. Oshtrakh, M.Yu. Larionov, V.I. Grokhovsky, V.A. Semionkin // Journal of Alloys and Compounds – 2011 – 509 – P. 1781–1784.
 13. Oshtrakh M.I. Study of rhabdite (iron nickel phosphide) microcrystals extracted from Sikhote-Alin iron meteorite by magnetization measurements and Mössbauer

spectroscopy / M.I. Oshtrakh, M.Yu. Larionov, V.I. Grokhovsky, V.A. Semionkin // Materials Chemistry and Physics – 2011 – 130 – P. 373–380.

Подписано в печать 23.01.2012. Формат 60×84 $\frac{1}{16}$.

Бумага писчая. Плоская печать. Усл. печ. л. 1,4.

Уч. - изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ _____

Редакционно-издательский отдел УрФУ

620002 г. Екатеринбург, ул. Мира 19

Ризография НИИ УрФУ

620002 г. Екатеринбург, ул. Мира 19