

К. П. МИТРОФАНОВ, Л. П. БЕНДЕРСКАЯ, С. И. РЕЙМАН,  
В. Т. КРОНГАУЗ

## ЭФФЕКТ МЁССБАУЭРА НА ЯДРАХ $\text{Sn}^{119}$ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $m \text{Mg}_2\text{SnO}_4 - (1-m) \text{Mg}_3(\text{VO}_3)_2$

Новый люминофор ЛР-1 образуется при спекании окислов  $\text{MgO}$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  (с добавкой активатора — титана) в системе  $m \text{Mg}_2\text{SnO}_4 - (1-m) \text{Mg}_3(\text{VO}_3)_2$  [1]. Исследования ИК-спектров и рентгеноструктурный анализ образцов системы дали основание предположить, что основой ЛР-1 является новое соединение с неизвестной пока структурой [2].

Наличие в составе люминофора «мёссбауэровского» элемента — олова позволяет применить метод ЯГР для получения дополнительной информации о механизме образования нового соединения.

Спектры ЯГР измерялись на электродинамической установке постоянного ускорения с 512-канальным анализатором импульсов ЛР-4050. Работа проводилась с источником в виде соединения  $\text{BaSn}^{119\text{m}}\text{O}_3$ . В качестве детектора использовался резонансный счетчик [3].

Для измерений были отобраны 30 образцов в интервале изменения состава  $0,01 \leq m \leq 1$ . Величина навески для резонансного поглотителя изменялась таким образом, чтобы содержание олова во всех случаях сохранялось неизменным (3 мг/см<sup>2</sup>). Несмотря на незначительную эффективную толщину поглотителя, применение резонансного способа детектирования обеспечило большую величину наблюдаемого эффекта (~25%). Максимальная величина эффекта в измерениях с данным источником и резонансным счетчиком составляла 88%.

Для чистого станната магния и образцов с небольшим содержанием  $\text{Mg}_3(\text{VO}_3)_2$  спектр представляет собой плохо разрешенный дублет. Изомерный сдвиг  $\delta$  и квадрупольное расщепление  $\Delta E$  этого спектра, равные соответственно 0,1 и 0,5 мм/с, характерны для соединений, в которых при  $\text{Sn}^{4+}$  находится в узле с несколько нарушенной октаэдрической симметрией, например в окиси олова  $\text{SnO}_2$ , станнатах редких земель  $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  [4, 5].

При уменьшении содержания  $\text{MgSnO}_4$  видимое расщепление плавно возрастает, достигая рекордной для неорганических кислородных соединений четырехвалентного олова величины  $\Delta E = 1,3$  мм/с при  $m = 0,4$ . Изомерный сдвиг при этом остается постоянным. Дальнейшее уменьшение содержания станната магния на форму спектра влияния не оказывает. Следует особо отметить отсутствие уширения в линиях дублетного спектра при  $m \leq 0,4$ . Это свидетельствует о строгой идентичности структуры узлов кристаллической решетки, в которых локализованы атомы олова.

Такой характер изменения параметров спектров ЯГР в зависимости от состава свидетельствует об образовании в исследуемой системе окислов нового химического соединения. В этом случае в области малых значений  $m$  все атомы олова связаны в структуре этого соединения, а в «переходной» области при  $m > 0,4$  в образцах присутствуют несколько фаз, соотношение между относительным содержанием которых меняется с изменением состава.

Для получения данных о механизме образования нового соединения представляло интерес исследование сложного спектра в переходной области концентраций  $m > 0,4$ . Поскольку применявшиеся в нашей работе поглотители были тонкими, можно было, пренебрегая эффектами насыщения, считать, что спектры неоднородных образцов представлены простой суммой спектров составляющих компонентов, причем интенсивность каждой спектральной составляющей должна быть пропорциональна содержанию соответствующего компонента.

Память анализатора ЛР-4050 может быть разбита на 4 одинаковые подгруппы. Имеется возможность «сложения» или «вычитания» в одной из подгрупп спектров, набранных в двух других подгруппах. Эта операция была использована при изучении ЯГР в неоднофазных образцах. Анализ спектров, полученных в переходной области концентраций, проводился путем вычитания из исследуемого спектра, набранного в одной подгруппе памяти анализатора, эталонных спектров, зафиксированных ранее в двух других подгруппах памяти.

В результате выполнения такой операции было прежде всего установлено, что все без исключения спектры переходной области представляют собой сумму эталонных, так как при соответствующем подборе коэффициентов в результате «вычисления» получалась результирующая, строго соответствующая линии нерезонансного фона.

Таким образом было показано, что в системе боростаннатов магния имеются только две оловосодержащие фазы, спектры ЯГР которых представлены крайними членами исследуемого ряда.

Концентрационная зависимость интенсивности дублетного компонента мёссбауэровского спектра позволяет получить некоторые данные о составе образующегося соединения. Если предположить, что при возникновении новой химической структуры на каждую молекулу станната магния  $Mg_2SnO_4$  приходится  $k$  молекул бората маг-

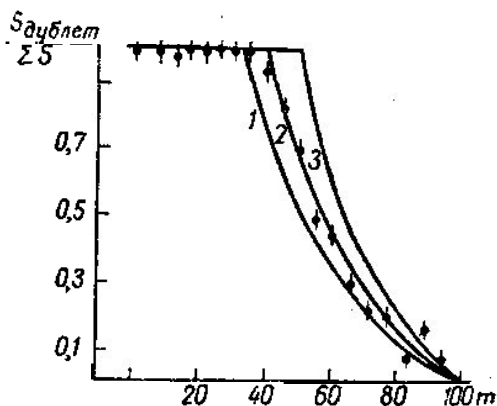


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности дублетного компонента спектра от состава образца: 1 —  $k=2$ , 2 —  $k=1,5$  и 3 —  $k=1$

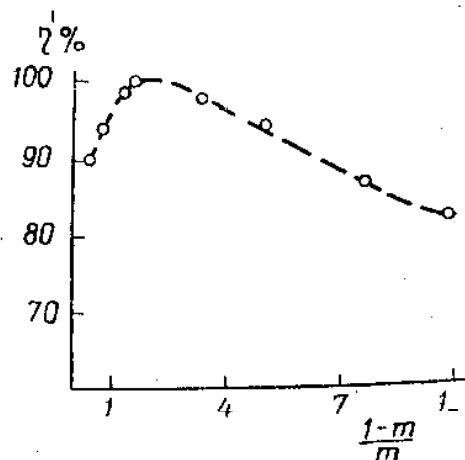


Рис. 2. Зависимость относительного выхода люминесценции соотношения между компонентами шихты

ния  $Mg_3(BO_3)_2$ , то при концентрации  $m \leq (1+k)^{-1}$  олово будет представлено только в составе этого соединения, а при  $m > (1+k)^{-1}$  доля оловосодержащего соединения будет изменяться в соответствии с соотношением  $(1-m)/km$ .

При измерении эталонных спектров было установлено, что вероятность эффекта Мёссбауэра в обеих оловосодержащих фазах исследуемой системы одинакова ( $f=0,65$ ). Поэтому изменение относительной интенсивности дублетного спектра  $S_{дубл}/\Sigma S$  в точности соответствует изменению содержания нового соединения в образцах системы боростаннатов.

На рис. 1 представлена зависимость величины  $S_{дубл}/\Sigma S$  от концентрации. Сплошные кривые демонстрируют ход функции  $(1-m)/km$  для значений  $k=1$ ; 1,5 и 2. Видно что экспериментальные точки лучше всего согласуются с кривой, где  $k=1,5$ , откуда следует, что новое соединение образуется при взаимодействии двух молекул  $Mg_2SnO_4$  и трех молекул  $Mg_3(BO_3)_2$ .

На рис. 2 приведена зависимость относительного выхода люминесценции от соотношения между компонентами шихты, содержащими олово и бор.

Соответствующая стопроцентному содержанию новой фазы величина  $m=0,4$  хорошо согласуется с составом, при котором достигаются максимальные люминесцентные свойства. (На рис. 2 по оси абсцисс отложено значение  $(1-m)/m$ , представляющее число молекул боросодержащего компонента на одну молекулу  $Mg_2SnO_4$ .)

В заключение сделаем несколько замечаний относительно структурных характеристик узлов кристаллической решетки, занимаемых оловом в боростаннате. В соответствии со значением изомерного сдвига олово в этом соединении представлено ионом  $Sn^{4+}$  и находится в кислородном окружении.

Большая величина вероятности эффекта Мёссбауэра, которая, как известно, зависит от координационного числа мёссбауэровского атома, указывает на то, что ионы олова имеют координационное число 6.

Наличие большого квадрупольного расщепления является следствием сильного нарушения октаэдрической симметрии связей  $Sn-O$  и, возможно, связано с неэквивалентностью донорно-акцепторных свойств цепочек  $Sn-O-Sn$  и  $Sn-O-B$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бендерская Л. П., Макарова Т. А. Авторское свидетельство № 265337, 1970.

2. Бендерская Л. П., Тананаев А. Н., Керимбекова Н. А. Сб. Научн. трудов ВНИИ люминофоров, вып. 7, стр. 66, Ставрополь, 1973.
3. Плотникова М. В., Митрофанов К. П., Шпинель В. С. «Письма в ЖЭТФ», 3, 323, 1966.
4. Митрофанов К. П., Плотникова М. В., Шпинель В. С. ЖЭТФ, 48, 791, 1965.
5. Loebenstein H. M., Zilber R., Zmora H. «Phys. Lett.», A 33, 453, 1970.

Поступила в редакцию  
27.6 1974 г.

НИИЯФ

УДК 532.529.5

В. А. АНУЧИН, В. П. ПЕТРОВ, Ю. Г. ПЫРКИН,  
Б. И. САМОЛЮБОВ, П. М. СТЕПУНИН

## ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПРОЗРАЧНОСТИ ЖИДКОСТИ

На кафедре физики моря и вод суши в течение ряда лет ведутся работы по изучению динамики взвесенесущих донных потоков. Ввиду отсутствия стандартных приборов для измерения прозрачности жидкости нами разработан и испытан прозрачномер, в основу работы которого положен уже известный [1] фотоэлектрический метод измерения прозрачности жидкости. В качестве датчика нами применен вакуумный фотоэлемент типа Ф-2. Прибор состоит из датчика, регистрирующего устройства и стабилизированного источника питания осветительной лампы.

Принципиальная схема датчика представлена на рис. 1, а. В корпусе (1) размещена осветительная лампа (2). Свет от нее с помощью линзы (3) формируется в параллельный пучок  $\varnothing$  20 мм, который, пройдя через исследуемый объем (20 см<sup>3</sup>), попадает в другой контейнер (4). Линзой (5) световой поток фокусируется на фотоэлемент (6). С другой стороны лампы (2) расположена линза (7), которая формирует световой поток, поступающий на другой фотоэлемент (8). Таким образом формируется два световых пучка, один из которых проходит через исследуемую среду с переменным поглощением света, а другой — через воздух, где поглощение света постоянно. Сигналы от обоих фотоэлементов сравниваются схемой измерения, а величина их рассогласования пропорциональна поглощению света в исследуемом объеме. Линза (7) и фильтр (9) служат для выравнивания световых потоков, падающих на фотоэлементы, обеспечивая тем самым одинаковые положения рабочих точек на характеристиках фотоэлементов. Такое выравнивание световых потоков и выбор оптимального тока накала лампы позволяют значительно скомпенсировать влияние изменения тока накала лампы на величину выходного сигнала.

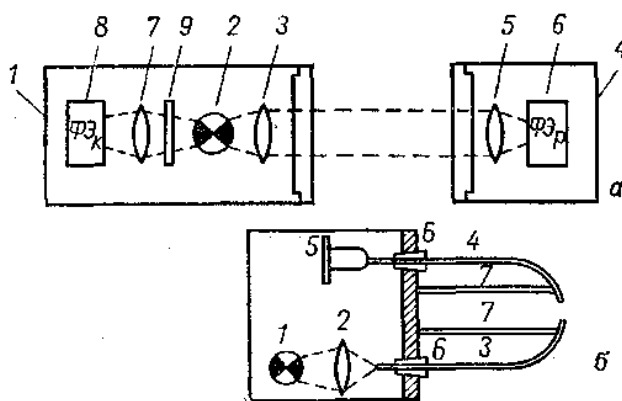


Рис. 1. Принципиальная схема датчика

Схема прибора для лабораторных исследований поглощения в мутных потоках представлена на рис. 1, б.

Оба контейнера соединены в общую конструкцию, чем обеспечивается постоянство просвечиваемого объема. Датчик соединен с измерительным блоком 5-жильным кабелем.

Измерительная схема представлена на рис. 2, а. Ее питание стабилизировано с точностью  $\pm 0,1\%$  при изменении входного напряжения на  $\pm 15\%$ . Для согласования высокого выходного сопротивления фотоэлементов с сопротивлением измерительного прибора, между ними включено по два согласующих эмиттерных повторителя на ПП<sub>2</sub>—ПП<sub>5</sub>. Подбор транзисторов и стабилизация их питания позволили создать схему, в которой дрейф нуля при наших точностях измерения практически отсутствует. Для уменьшения влияния температуры окружающей среды схема собрана на кремниевых полупроводниковых элементах. В данном варианте прибора был использован микро-