

РАДИОХИМИЯ

УДК 539.122: 534.242+539.219.1

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХТОНКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ^{119}Sn В СТРУКТУРЕ ФЕРРИТА $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

И. Г. Миняйлова, А. В. Соболев, К. В. Похолок, И. А. Пресняков, В. Е. Ткаченко, М. А. Колодыркина

(кафедра радиохимии)

В широком диапазоне температур (77–800 К) проведен анализ мёссбауэровских спектров примесных атомов ^{119}Sn , стабилизированных в кристаллической решетке $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Показано, что знак градиента электрического поля (ГЭП), а также значение угла между главной осью тензора ГЭП и направлением сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{119}Sn согласуются с октаэдрической координацией ионов Sn^{4+} . Анализ температурного изменения мессбауэровских спектров ^{119}Sn позволил охарактеризовать динамическое поведение атомов примеси.

В проведенных ранее исследованиях допированного зондовыми атомами ^{119}Sn двухкальциевого феррита $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, имеющего структуру типа браунмиллерита [1], методом мессбауэровской спектроскопии было показано, что примесные катионы Sn^{4+} стабилизируются в позициях с октаэдрической кислородной координацией [2]. В настоящей работе представлены результаты исследования, проведенного в широком диапазоне температур, параметров сверхтонких взаимодействий и динамических характеристик примесных катионов Sn^{4+} в кристаллической решетке $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Экспериментальная часть

Синтез образцов $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, содержащих микроколичества примесных атомов ^{119}Sn (1 ат.%), включал в себя несколько стадий. На первой стадии из кислого раствора стехиометрической смеси солей Fe(III) и Sn(IV) соосаждали гидроксиды олова и железа. Далее гидроксиды высушивали и отжигали на воздухе до полного их обезвоживания. На второй стадии синтеза тщательно перетертая стехиометрическая смесь оксида железа, допированного ^{119}Sn , и карбоната кальция прокаливалась несколько дней на воздухе при температуре 1200°. Фазовый анализ синтезированных образцов проводили по рентгенограммам, полученным с помощью фокусирующей камеры – монохроматора FR-552 ($\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, внутренний стандарт Ge). Рентгенограммы показали присутствие единственной фазы $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ с параметрами элементарной ячейки, совпадающими с литературными данными [3].

Мёссбауэровские спектры были получены при температурах 77–800 К на спектрометре электродинамического типа с постоянным ускорением. В качестве источника использовался $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$. Химические сдвиги приведены относительно CaSnO_3 при 300 К.

Результаты и их обсуждение

Для образца $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.98}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_5$ мёссбауэровский спектр ^{119}Sn , измеренный при $T > T_N$ (рис. 1, а), представляет собой асимметричный дублет. Близость ширин компонент дублета ($\Gamma = 0.85$ мм/с) к соответствующей величине для

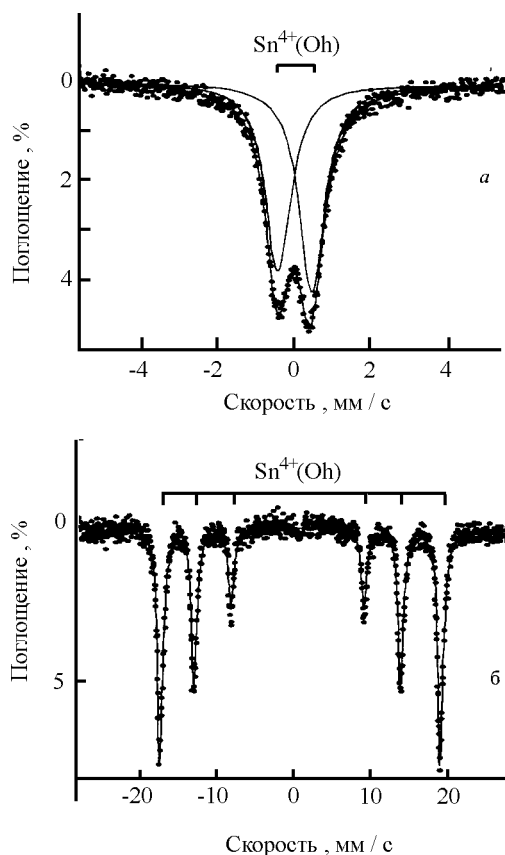


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры ^{119}Sn образца $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.98}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_5$ при T , К: а – 800, б – 77

эталонного образца CaSnO_3 свидетельствует об эквивалентности занимаемых примесными катионами Sn^{4+} в структуре феррита кристаллографических позиций. Поскольку катионы Sn^{4+} характеризуются сферически-симметричным распределением валентных электронов ($4d^{10}5s^0$), высокое значение квадрупольного расщепления дублета ($\Delta=0.9$ мм/с) обусловлено главным образом искажением ближайшего с оловом анионного окружения (решеточный вклад) [4]:

$$\Delta = \frac{e^2 q^{(\text{реш})} Q}{2} \left(1 + \eta^2 / 3 \right)^{1/2},$$

где $q^{(\text{реш})}$ – решеточная составляющая градиента электрического поля (ГЭП); Q – квадрупольный момент ядра ^{119}Sn для спина $I=3/2$; η – параметр асимметрии ГЭП, e – заряд электрона. При отсутствии каких-либо структурных фазовых превращений (случай $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [3]) $q^{(\text{реш})}$ практически не зависит от температуры. Это обстоятельство дает возможность использовать найденное из спектра в парамагнитной области температур значение константы квадрупольного взаимодействия ($e^2 q^{(\text{реш})} Q$) для расчета параметров сверхтонкой структуры ^{119}Sn , соответствующей комбинированному магнитному и квадрупольному взаимодействиям при $T < T_N$.

Спектр ^{119}Sn , измеренный в магнитоупорядоченной области температур ($T < T_N$), представляет собой единственный магнитный секстет (рис. 1, б), обусловленный зеемановским расщеплением ядерных уровней ^{119}Sn в эффективном магнитном поле, создаваемом ближайшими с диамагнитной примесью парамагнитными катионами железа [4]. Математическая обработка спектра при фиксированном значении $|e^2 q Q|=1.8$ мм/с позволяет рассчитать величину сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{119}Sn ($H=287$ кЭ), а также определить угол θ_{Sn} между направлением $H(^{119}\text{Sn})$ и $q(^{119}\text{Sn})$. Однако в зависимости от знака константы квадрупольного взаимодействия, можно получить два значения угла θ_{Sn} : $80 \pm 7^\circ$ ($e^2 q Q < 0$) или $38 \pm 7^\circ$ ($e^2 q Q > 0$). Для устранения возникшей неоднозначности мы воспользовались ранее полученными результатами мессбауэровских исследований на ядрах ^{57}Fe монокристаллов $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [5]. Авторами этой работы было показано, что для катионов Fe_0^{3+} , занимающих в решетке феррита октаэдрические позиции и характеризующихся $q(\text{Fe}_0^{3+}) > 0$, соответствующее значение θ_{Fe} составляет $80 \pm 10^\circ$. Поскольку направление $H(^{119}\text{Sn})$ определяется направлением магнитных моментов соседних с оловом катионов железа [4], становится очевидным, что из двух полученных нами значений θ_{Sn} следует отдать предпочтение $\theta_{\text{Sn}} = 80^\circ$. Этот результат равносителен утверждению о том, что, как и в случае катионов, градиент электрического поля на ядрах Sn^{4+} также имеет положительное значение. Совпадение знаков ГЭП на ядрах двух мессбауэровских нуклидов свидетельствует об отсутствии в решетке

$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, содержащего микроколичества ^{119}Sn , дополнительных локальных искажений, что вполне согласуется с близостью ионных радиусов $R(\text{Sn}^{4+}) = 0.69$ Е и $R(\text{Fe}_0^{3+}) = 0.65$ Е [6]. Малая ширина компонент дублета ^{119}Sn позволяет предположить, что причиной асимметрии служит наложение нескольких независимых квадрупольных дублетов с разными химическими сдвигами, а проявление эффекта Гольданского – Карягина [7], связанного с анизотропией тепловых колебаний Sn^{4+} в структуре $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. С учетом того, что $q(^{119}\text{Sn}) > 0$, из экспериментального значения отношения площадей компонент дублета, соответствующих переходам между разными ядерными подуровнями ($T = 850$ К),

$$A_{\pm 1/2} \rightarrow \pm_{3/2} / A_{\pm 1/2} \rightarrow \pm_{1/2} = 0.91 \pm 0.02$$

была рассчитана разность среднеквадратичных амплитуд колебаний ионов Sn^{4+} $\epsilon = k(\langle x_{\parallel}^2 \rangle - \langle x_{\perp}^2 \rangle)$ параллельно ($\langle x_{\parallel}^2 \rangle$) и перпендикулярно ($\langle x_{\perp}^2 \rangle$) направлению $q(^{119}\text{Sn})$ (k – волновой вектор, связанный с энергией ядерного γ -перехода $E\gamma$ выражением: $k = E\gamma/\hbar c$). Полученное в нашем случае положительное значение $\epsilon = 0.51 \cdot 10^{-18}$ см² качественно согласуется с кристаллографической структурой незамещенного феррита [3], в которой тетрагонально искаженные октаэдрические анионные полиэдры характеризуются четырьмя короткими расстояниями $\text{Fe}_0^{3+}-\text{O}^{2-}$ в базисной плоскости и двумя удлиненными связями вдоль локальной оси четвертого порядка, совпадающей с направлением ГЭП на ядрах Sn^{4+} . Следует отметить, что аналогичное исследование мессбауэровских спектров ^{57}Fe значительно усложняется из-за наложения в парамагнитной области температур двух квадрупольных дублетов с близкими параметрами, соответствующих катионам Fe_0^{3+} и Fe_T^{3+} . Кроме того, даже в случае одинаковой анизотропии тепловых колебаний ($\langle x_{\parallel}^2 \rangle - \langle x_{\perp}^2 \rangle$) ионов Sn^{4+} и Fe_0^{3+} , асимметрия квадрупольного дублета в большей степени будет проявляться в спектрах ^{119}Sn , поскольку эти мессбауэровские нуклиды характеризуются большей по сравнению с ^{57}Fe энергией γ -перехода, что приводит к $\epsilon(\text{Sn}^{4+}) > \epsilon(\text{Fe}_0^{3+})$.

Исследования мессбауэровских спектров ^{119}Sn , проведенные в широком диапазоне температур, показали, что значения их химических сдвигов δ существенно зависят от температуры (рис. 2, а). В рамках дебаевской модели зависимость $\delta(T)$ может быть представлена следующим выражением [8]

$$\delta = \delta_0 - \frac{9 E_{\gamma} k_B}{16 M c^2} \cdot \left[\Theta_M + 8 T \cdot \left(\frac{T}{\Theta_M} \right)^3 \int_0^{\Theta_M/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right],$$

где δ_0 – составляющая, зависящая от валентного состояния мессбауэровского атома; Θ_M – мессбауэровская решеточная температура; E_{γ} – энергия γ -квантов; M – молярная масса ^{119}Sn ; k_B – константа Больцмана;

c – скорость света. Значение $\Theta_M(^{119}\text{Sn})$ было получено из температурного изменения логарифма площади спектра $^{119}\text{Sn} \ln[A(T)]$ (рис. 2, б), которая в рамках высокотемпературного дебаевского приближения подчиняется линейной зависимости [8]

$$\frac{d \ln(A)}{dT} = -\frac{3 E_{\gamma}^2}{k_B M c^2 \Theta_M^2},$$

Наблюдающийся наклон, $d \ln[A(T)]/dT = -2.81 \cdot 10^3 \text{ K}$, приводит к значению $\Theta_M = 251 \pm 10 \text{ K}$, при подстановке которого в выражение для $\delta(T)$ удается достичь удовлетворительного описания экспериментальных данных (рис. 2, а). Поскольку в литературе отсутствуют сведения о динамических характеристиках $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, полученное нами значение $\Theta_M(\text{Sn}^{4+})$ было сопоставлено с результатами ранее проведенных мессбауэровских исследований на ядрах ^{57}Fe феррита $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [9], также имеющего структуру типа браунмиллера. В цитируемой работе из анализа зависимости $\delta(T)$ для катионов Fe_0^{3+} была определена решеточная температура $\Theta_M^*(\text{Fe}_0^{3+}) = 425 \text{ K}$. При сравнении с нашими результатами кажется неожиданным, что значение Θ_M для катионов Sn^{4+} , находящихся в «октаэдрической» подрешетке наиболее «компактного» из двух ферритов – $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, оказывается значительно меньше, чем $\Theta_M^*(\text{Fe}_0^{3+})$ в случае $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. По-видимому, этот результат связан с особенностями колебательного спектра примесных атомов в кристаллах сложных соединений. Так, в работе [10] было показано, что при условии $M_{\text{II}}/M_{\text{O}} \gg 1$

(M_{II} и M_{O} – массы примеси и основного компонента) примесные атомы принимают участие в квазилокализованных резонансных колебаниях, чьи частоты лежат в области акустических резонансных частот совершенного кристалла. Такие пространственно локализованные на примесном атоме колебания характеризуются сильно увеличенной амплитудой и как следствие низкой эффективной решеточной температурой Θ_M , связанной с Θ_M^* атомов матрицы выражением [10]

$$\Theta_M^* = \Theta_M \sqrt{\frac{M_n \cdot \xi_o}{M_o \cdot \xi_n}},$$

где ξ_{II} и ξ_{O} – силовые константы примесных атомов и атомов матрицы соответственно. Допуская в первом приближении, что $\xi_{\text{Sn}} \approx \xi_{\text{Fe}}$, и подставляя в приведенное выражение значение $\Theta_M(\text{Sn}^{4+})$, можно оценить $\Theta_M^* = 370 \pm 10 \text{ K}$. Следует отметить, что подобное расхождение решеточных температур для примесных диамагнитных катионов и катионов основного компонента соединения ранее было отмечено в работе [11] при исследовании допированного оловом ^{119}Sn гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Как и в нашем случае, было показано, что температурная зависимость логарифма площади для примесных катионов Sn^{4+} может быть аппроксимирована однопараметрической дебаевской моделью с эффективной решеточной температурой $\Theta_M^* = 350 \pm 20 \text{ K}$, значение которой существенно меньше $\Theta_M^*(\text{Fe}^{3+}) = 550 \pm 50 \text{ K}$, определенной из спектров ^{57}Fe этого же оксида. Эти данные, а также результаты нашей работы служат подтверждением более общего утверждения, сформулированного на основании теоретических работ [12], согласно которому динамическое поведение примесных атомов в решетках сложных соединений определяется в первую очередь характером их взаимодействия с матрицей (силовые постоянные, координационные числа), а также отношением масс атомов матрицы и примеси.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 98-03-33 185а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринь Ж.К., Пушар М., Хагенмюллер П. // Физическая химия окислов металлов. М., 1981. С. 164.
2. Pokholok K.V., Fournes L., Demazeau G., Fabritchnyi P.B. // Solid State Commun. 1988. **66**. P. 123.
3. Colville A. // Acta Cryst. 1970. **B26**. P. 429.
4. Шпинель В.С. // Резонанс гамма-лучей в кристаллах. М., 1969.
5. Grant R.W. // J. Chem. Phys. 1969. **51**. P. 1156.
6. Shannon R.D. // Acta. Cryst. 1976. **A32**. P. 751.
7. Карягин С.В. // ДАН СССР. 1963. **148**. С. 1102.
8. Menil F. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. **46**. P. 763.
9. Fournes L., Potin Y., Grenier J.C., Hagemuller P. // Revue Phys. Appl. 1989. **24**. P. 463.
10. Каган Ю.М., Иосилевский Я. А. // ЖЭТФ. 1961. **42**. С. 259.
11. Реало Э., Лийн А. // Изв. АН ЭССР. Физика. 1974. **23**. С. 66.
12. Каган Ю.М., Маслов В.А. // ЖЭТФ. 1961. **41**. С. 1296.

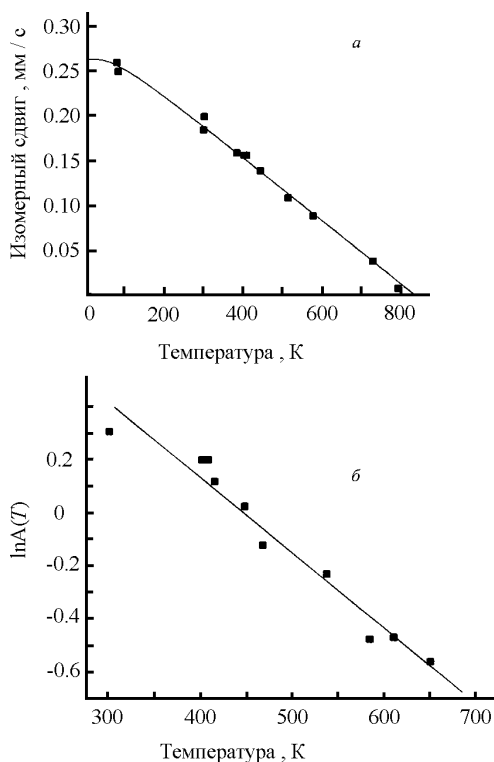


Рис. 2. Температурная зависимость химического сдвига (а) и логарифма площади (б) спектров ^{119}Sn образца $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.98}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_5$