

УДК 539.122: 534.242+539.219.1

ДИАМАГНИТНЫЕ ЗОНДОВЫЕ АТОМЫ ОЛОВА-119 В МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ ФЕРРИТАХ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА БРАУНМИЛЛЕРИТА

И.А. Пресняков, К.В. Похолок, А.В. Соболев

(кафедра радиохимии; e-mail: iap@radio.chem.msu.ru)

Методом зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119}Sn исследовано влияние природы щелочноземельного катиона $A^{2+} = (\text{Ca}, \text{Sr})$ в ферритах $A_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, обладающих упорядоченной структурой типа браунмиллерита, на формирование структуры локального окружения и магнитные сверхтонкие взаимодействия зондовых атомов олова.

Ключевые слова: мессбауэровская спектроскопия, ферриты кальция и стронция, зондовые атомы, сверхтонкие взаимодействия, локальная структура гетеровалентных примесных атомов.

В настоящее время мессбауэровская спектроскопия по праву может считаться одним из наиболее эффективных современных методов диагностики локальной структуры и электронного состояния атомов в твердых телах. Большое распространение получил зондовый вариант мессбауэровской спектроскопии, суть которого состоит в исследовании параметров сверхтонких взаимодействий примесных (зондовых) мессбауэровских атомов, введенных в микроколичествах в структуру изучаемого соединения. Особенно эффективным оказывается применение примесных диамагнитных катионов ^{119}Sn для исследования магнитоупорядоченных веществ за счет спиновой поляризации ^{119}Sn , приводящей к появлению в мессбауэровских спектрах магнитной сверхтонкой структуры [1, 2].

Настоящая работа посвящена сравнительному мессбауэровскому исследованию структуры локального окружения и комбинированных сверхтонких взаимодействий зондовых атомов ^{119}Sn в слоистых ферритах $A_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$), имеющих структуру типа браунмиллерита. При использовании в качестве источников информации зондовых атомов, обладающих отличными от атомов исследуемого соединения кристаллохимическими характеристиками (электронная конфигурация, ионный радиус, формальная степень окисления и т.д.), приходится с осторожностью использовать информацию, получаемую из их спектров. Комбинированное исследование сверхтонких взаимодействий примесных атомов ^{119}Sn и атомов ^{57}Fe , являющихся основными компонентами исследуемых систем, позволяет выяснить, насколько информация,

получаемая из мессбауэровских спектров зондовых атомов, отражает особенности электронного состояния, магнитной и кристаллографической структур исследуемых соединений.

Результаты и их обсуждение

В проведенных ранее исследованиях допированного зондовыми атомами ^{119}Sn двухкальциевого феррита $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, имеющего структуру типа браунмиллерита, было показано, что ионы Sn(IV) стабилизируются в позициях с октаэдрической кислородной координацией [1, 2]. При температуре ниже температуры Нееля ($T < T_N$) в мессбауэровских спектрах ^{119}Sn наблюдается магнитная зеемановская структура, обусловленная спиновой поляризацией электронных оболочек олова соседними катионами железа [3]. На основании данных исследования твердых растворов $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_5$, а также результатов расчетов, выполненных в рамках кластерного варианта МО ЛКАО, были оценены парциальные вклады в сверхтонкое поле на ядрах Sn(IV) от катионов Fe(III) в октаэдрической и тетраэдрической подрешетках феррита [4].

В отличие от двухкальциевого феррита, спектры примесных атомов ^{119}Sn образца $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,98}\text{Sn}_{0,02}\text{O}_5$, измеренные при температуре ниже температуры его магнитного упорядочения $T_N \approx 715$ К (рис. 1, а), представляют собой суперпозицию двух зеемановских секстетов с существенно различающимися спектральными вкладами: $A_1 = 77\%$ и $A_2 = 21\%$. Небольшая парамагнитная компонента в области нулевых скоростей по своим параметрам $\delta = 0,05$ мм/с и $\Delta = 0,57$ мм/с может быть отнесена к атомам оло-

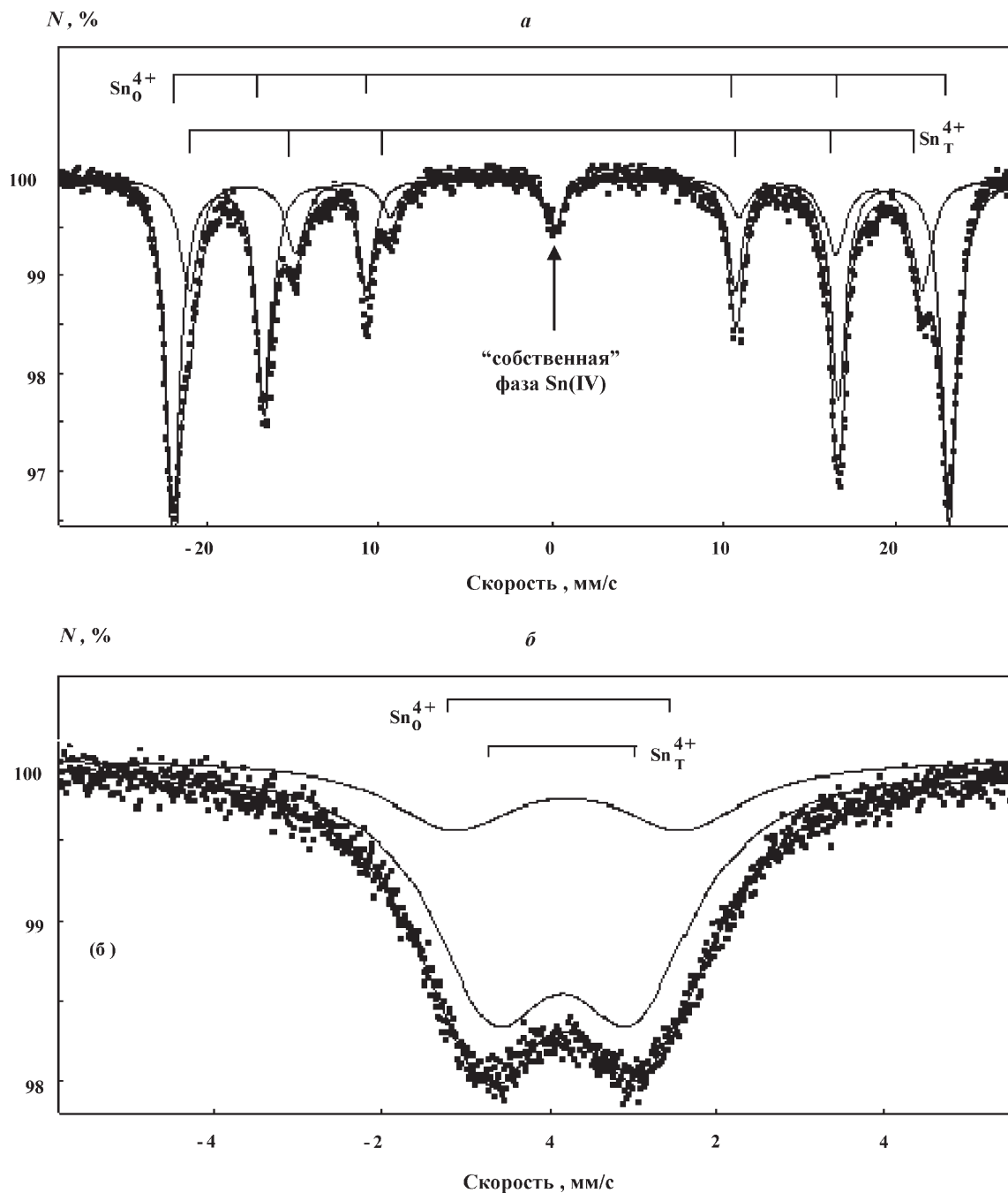


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn образца $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.98}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_5$ при 80 К (а) и 800 К (б)

ва, не вошедшим в структуру феррита и выделившимся в виде собственной фазы SnO_2 . Значения химических сдвигов $\delta_1 = 0,2$ мм/с и $\delta_2 = 0,4$ мм/с обоих зеемановских секстетов соответствуют ионам четырехвалентного олова и согласуются с соответствующими параметрами для примесных ионов Sn(IV) в структурах других магнитоупорядоченных окислов переходных металлов [5, 6]. Различие в величинах сверхтонких магнитных полей $H_1 = 372$ кЭ и $H_2 = 360$ кЭ, а также знаков величин квадрупольного смещения ($\epsilon_1 > 0$ и $\epsilon_2 < 0$) секстетов свидетельствует

о стабилизации примесных ионов олова в двух неэквивалентных позициях двухстронциевого феррита. Совпадение знаков квадрупольного смещения ($\epsilon > 0$) для первого секстета и единственной зеемановской структуры ^{119}Sn в ранее исследованном нами двухкальциевом феррите $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.98}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_5$ [1, 2] позволило отнести зеемановскую структуру с большим полем (H_1) к ионам $\text{Sn}_\text{O}(\text{IV})$, также замещающим катионы $\text{Fe}_\text{O}(\text{III})$ в октаэдрической подрешетке $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.98}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_5$. Противоположное по знаку значение $\epsilon_2 < 0$ второго зеемановского секстета позволяет

предположить, что соответствующие ему катионы $\text{Sn}_T(\text{IV})$ локализованы в тетраэдрической подрешетке двухсторонцевого феррита. Этот вывод согласуется со спектрами ^{57}Fe исследуемого образца $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,98}\text{Sn}_{0,02}\text{O}_5$, а также ранее полученными данными спектров ^{57}Fe незамещенного $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [7], представляющих собой при $T < T_N$ суперпозицию двух зеемановских секстетов катионов $\text{Fe}_O(\text{III})$ ($\varepsilon_1 > 0$) и $\text{Fe}_T(\text{III})$ ($\varepsilon_2 < 0$) в октаэдрической и в тетраэдрической подрешетках феррита. Спектры ^{119}Sn , измеренные при температуре выше температуры магнитного упорядочения $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,98}\text{Sn}_{0,02}\text{O}_5$ (рис. 1, б), представляют собой симметричный уширенный дублет, который может быть представлен в виде суперпозиции нескольких дублетов с близкими значениями химических сдвигов и квадрупольных расщеплений (Δ). В результате разложения “парамагнитного” спектра получены значения сверхтонких параметров, представленные в табл. 1. Большие значения квадрупольных расщеплений для обоих состояний $\text{Sn}_{O,T}(\text{IV})$ свидетельствуют о значительном искажении их ближайшего анионного окружения в структуре $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,98}\text{Sn}_{0,02}\text{O}_5$. Поскольку решеточная составляющая $q_{\text{реш}}$ градиента электрического поля (ГЭП), дающая в случае сферически симметричных катионов Sn^{4+} ($4d^{10}5s^0$) основной вклад в общий ГЭП, практически не зависит от температуры, полученные в парамагнитной области температур значения констант квадрупольного взаимодействия $2\Delta = e^2 q_{\text{реш}} Q$ (Q – квадрупольный момент ядра ^{119}Sn) использовались в качестве фиксированных параметров при обработке магнитно-расщепленных спектров ($T < T_N$) в рамках полного гамильтониана комбинированных электрических

и магнитных сверхтонких взаимодействий. Помимо уточненных значений параметров δ и H для подспектров, соответствующих двум позициям катионов $\text{Sn}_{O,T}(\text{IV})$, были определены углы (q_i) между направлениями действующих на их ядра магнитного (H_i) и электрического (q_i) полей (табл. 1). Полученные значения хорошо согласуются с данными нейтронографического исследования незамещенного феррита $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [8], согласно которым магнитные моменты катионов $\text{Fe}_O(\text{III})$ и $\text{Fe}_T(\text{III})$ лежат в плоскостях (010), перпендикулярных направлению тетрагонального искажения полиэдров Fe_TO_4 и Fe_OO_6 . Этот результат подтверждает сделанный ранее при исследовании $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,98}\text{Sn}_{0,02}\text{O}_5$ вывод о том, что, стабилизируясь в решетке феррита, зондовые атомы олова не вносят каких-либо существенных возмущений в его локальную магнитную структуру.

При обсуждении представленных выше экспериментальных данных мы основывались на предположении, что примесные ионы олова замещают в структуре $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ катионы $\text{Fe}(\text{III})$ в октаэдрической ($\text{Sn}_O(\text{IV})$) и тетраэдрической ($\text{Sn}_T(\text{IV})$) подрешетках. Однако до сих пор не затрагивался вопрос о структуре локального анионного окружения ионов $\text{Sn}_T(\text{IV})$. Известно, что во всех собственных оксидных фазах катионы четырехвалентного олова всегда занимают позиции исключительно с октаэдрической кислородной координацией. Можно привести лишь два примера оксидных соединений, для которых на основании данных мессбауэровских спектров предполагалось тетраэдрическое кислородное окружение $\text{Sn}(\text{IV})$: $\text{Ca}_3\text{Sn}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ [9] и $\text{Ca}_3\text{In}_2\text{Ge}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ [10]. Для этих соединений, имеющих структуру типа граната,

Таблица 1

Параметры сверхтонких взаимодействий ядер ^{119}Sn в структуре образца $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (до восстановительного отжига)

$T_{\text{изм.}}$ (К)	Тип позиции	δ_{Sn} (мм/с)	Δ , (мм/с)	H_{Sn} , (кЭ)	θ_{Sn} , (°)	A , (%)
800 ($T > T_N$)	Sn_O^{4+}	0,06*	0,84(1)	–	–	77*
	Sn_T^{4+}	0,24*	1,37(1)	–	–	21*
80 ($T < T_N$)	Sn_O^{4+}	0,20(1)	–0,84*	372(1)	86(10)	77(1)
	Sn_T^{4+}	0,39(1)	1,37*	360(1)	90(10)	21(2)

*Соответствующие значения фиксировались при обработке спектров.

мессауэровские спектры тетраэдрически координированных катионов Sn(IV), характеризуются высоким значением химического сдвига ($\delta \approx 0,86$ мм/с), что согласуется с повышенной величиной степени ковалентности “укороченных тетраэдрических” связей Sn–O. В случае $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,98}\text{Sn}_{0,02}\text{O}_5$ химический сдвиг подспектра, отвечающего катионам $\text{Sn}_T(\text{IV})$, имеет существенно меньшее значение δ (табл. 1). Кроме того, если бы катионы $\text{Sn}_T(\text{IV})$ находились в тетраэдрическом кислородном окружении, то число сверхобменных связей $\text{Sn}_T\text{–O–Fe}_{\text{O(T)}}$, через которые осуществляется индуцирование на их ядрах сверхтонкого поля $H(\text{Sn}_T)$, должно быть на две меньше, чем в случае катионов $\text{Sn}_O(\text{IV})$, локализованных в октаэдрической катионной подрешетке структуры того же феррита. Действительно, согласно данным табл. 1, сверхтонкое поле на ядрах $\text{Sn}_T(\text{IV})$ на 12 кЭ меньше соответствующего значения для $\text{Sn}_O(\text{IV})$. Однако проведенные нами ранее исследования допированных ^{119}Sn твердых растворов $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_5$ показали, что парциальные вклады в $H(^{119}\text{Sn})$ от каждого из парамагнитных катионов $\text{Fe}_{\text{O,T}}(\text{III})$ в среднем составляют 50–60 кЭ [4]. Учитывая, что в магнитной структуре типа браунмиллерита все ближайшие парамагнитные катионы железа имеют одинаковое направление магнитных моментов [8], отсутствие двух косвенных связей $\text{Sn}_T\text{–O–Fe}_T$ должно было бы приводить к более существенному уменьшению сверхтонкого поля на ядрах $\text{Sn}_T(\text{IV})$.

Таким образом, на основании приведенных выше экспериментальных данных более естественно предположить, что, стабилизируясь в тетраэдрической подрешетке $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, примесные катионы $\text{Sn}_T(\text{IV})$ достраивают свое ближайшее анионное окружение до наиболее характерной для них октаэдрической кислородной координации. Приобретая в своем окружении два дополнительных аниона кислорода, катионы $\text{Sn}_T(\text{IV})$ становятся связанными уже с шестью парамагнитными катионами железа: $4\text{Fe}_T(\text{III}) + 2\text{Fe}_O(\text{III})$, что объясняет, в частности, близость значений сверхтонких полей $H(\text{Sn}_T)$ и $H(\text{Sn}_O)$ (катионы $\text{Sn}_O(\text{IV})$ также имеют шесть ближайших парамагнитных соседей: $4\text{Fe}_O(\text{III}) + 2\text{Fe}_T(\text{III})$). Следует, однако, обратить внимание на необычное для катионов четырехвалентного олова соотношение параметров δ и H : большему значению химического сдвига (δ_2) соответствует меньшее сверхтонкое поле (H_2) (табл. 1). Обычно, увеличение химического сдвига для примесных катионов Sn(IV) в структурах магнитоупорядоченных соединений приводит к возрастанию индуцированного на их

ядрах магнитного сверхтонкого поля, что связывают с ростом степени ковалентности связей Sn–X (увеличение δ) и как следствие ростом степени спинового переноса в цепочках Sn–X–M (увеличение H), где X, M – ионы аниона и парамагнитного катиона соответственно [3]. В случае $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,99}\text{Sn}_{0,02}\text{O}_5$ для катионов $\text{Sn}_T(\text{IV})$ следует ожидать большей ковалентности связей Sn–O (большее значение δ_2), поскольку образовавшиеся из небольших тетраэдрических полиэдров незамещенного феррита октаэдрические полиэдры Sn_TO_6 должны иметь меньший объем по сравнению с “нормальными” октаэдрическими пустотами, занимаемыми катионами $\text{Sn}_O(\text{IV})$ (меньшее значение δ_1). Однако значение сверхтонкого поля на ядрах диамагнитных ионов зависит не только от степени ковалентности связей Sn(Fe)–O, но определяется также углом (φ) в цепочках Sn–O–Fe [11]. Несмотря на то что для обоих типов катионов $\text{Sn}_{\text{O(T)}}(\text{IV})$ число косвенных взаимодействий $\text{Sn}_{\text{O,T}}\text{–O–Fe}$ одинаково, средний угол $\langle\varphi\rangle$ в этих связях существенно уменьшается при переходе от полиэдров Sn_OO_6 : $\langle\varphi\rangle_{\text{Sn–O–Fe}} = 167^\circ$ к Sn_TO_6 : $\langle\varphi\rangle_{\text{Sn–O–Fe}} = 136^\circ$ [12], что и приводит в конечном счете к наблюдаемому в спектрах уменьшению значения $H(\text{Sn}_O)$ по сравнению с $H(\text{Sn}_T)$.

Одна из возможных причин разного поведения примесных катионов Sn(IV) в изоструктурных ферритах $\text{A}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (A = Ca, Sr) может быть связана с тем, что различны механизмы фазообразования этих соединений [13]. Согласно [13], образование допированного ^{119}Sn двухкальциевого феррита стехиометрического состава завершается на стадии отжига на воздухе прекурсоров $\text{Fe}(\text{OH})_3$: ^{119}Sn и CaCO_3 . Напротив, для достижения требуемой кислородной стехиометрии $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,98}\text{Sn}_{0,02}\text{O}_5$ необходимо отжигать образующийся на промежуточной стадии феррит состава $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,98}\text{Sn}_{0,02}\text{O}_{5,72}$ при пониженном парциальном давлении кислорода (рис. 2). В работе [14] было показано, что структура $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5,72}$ представляет собой два чередующихся вдоль кристаллографического направления [101] катионных слоя, в первом из которых катионы Fe(IV) занимают позиции с октаэдрической кислородной координацией. Во втором слое половина катионов железа также находится в четырехвалентном состоянии в октаэдрическом кислородном окружении, другая часть стабилизируется в трехвалентном состоянии с анионным окружением, соответствующим тетрагональной пирамиде (рис. 2, а). Можно предположить, что на стадии образования $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,98}\text{Sn}_{0,02}\text{O}_{5,72}$ примесные ионы Sn(IV) распределяются по обоим слоям, статистически за-

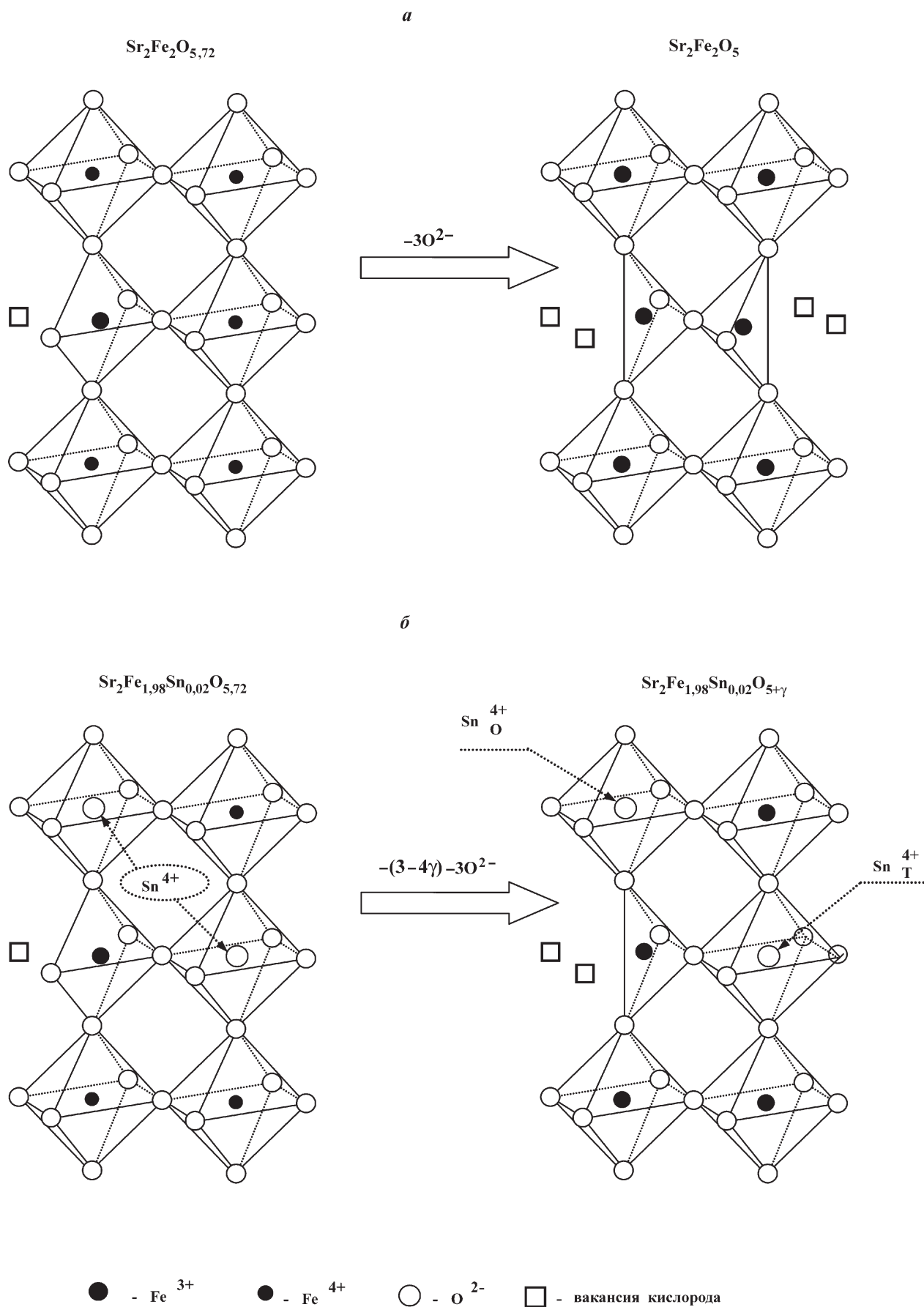


Рис. 2. Схема синтеза и структура ферритов: *a* – $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, *б* – $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,98}\text{Sn}_{0,02}\text{O}_5$

меща в них изовалентные катионы Fe(IV) с октаэдрическим кислородным окружением. В этом случае две трети из всех примесных катионов Sn(IV) будут находиться в первом слое, а одна треть – во втором. Восстановительный отжиг $Sr_2Fe_{1,98}Sn_{0,02}O_{5,72}$ на третьей стадии приводит к удалению из второго слоя части атомов кислорода, что сопровождается превращением анионных полиэдров с симметрией октаэдра и тетрагональной пирамиды в тетраэдрические полиэдры (рис. 2, б). Однако, учитывая высокое сродство катионов Sn(IV) к кислороду, можно предположить, что после восстановительного отжига в вакууме даже те из них, которые стабилизировались в тетраэдрическом слое, будут сохранять октаэдрическое кислородное окружение. В результате этого в спектре ^{119}Sn феррита $Sr_2Fe_{1,98}Sn_{0,02}O_5$, полученного на последней стадии синтеза, будут наблюдаться две структуры зеемановского расщепления с соотношением площадей $A_1(Sn_O)/A_2(Sn_T) \approx 2$. Следует отметить, что образующиеся в окружении катионов $Sn_T(IV)$ октаэдрические кислородные полиэдры сохраняют структурные и магнитные элементы решетки незамещенного феррита. Об этом, в частности, свидетельствует совпадение знаков главных компонент ГЭП на ядрах катионов двух мессбауэровских нуклидов: $^{57}Fe_T(III)$ и $^{119}Sn_T(IV)$, локализованных в одной подрешетке феррита, но имеющих различную анионную координацию. Кроме того, уже отмечавшееся хорошее согласие углов (θ) между направлениями q и H для катионов $Sn_T(IV)$ ($\theta = 90^\circ$) и $Fe_T(III)$ ($\theta \approx 87^\circ$ [7]) указывает на отсутствие существенного возмущения магнитного упорядочения катионов железа в тетраэдрической подрешетке в результате образования в ней полиэдров Sn_TO_6 .

Следует также отметить, что известны случаи, когда диамагнитные четырехвалентные катионы ста-

билизировались в тетраэдрической подрешетке структуры браунмиллерита, достраивая при этом свое анионное окружение до октаэдрической симметрии. Это относится к титан-замещенным ферритам $Ca_2Fe_{2-x}Ti_xO_{5+\gamma}$ [15, 16]. Было показано, что при большом содержании катионов Ti^{4+} происходит образование индивидуальных анионупорядоченных фаз с общей формулой $Ca_nM_nO_{3n-1}$ ($M = Fe, Ti$), различающихся числом и последовательностью чередования “октаэдрических” и “тетраэдрических” слоев.

С целью экспериментального подтверждения правильности отнесения второй зеемановской структуры к октаэдрически координированным катионам $Sn_T(IV)$, стабилизированным в тетраэдрической подрешетке двухстороннего феррита, образец $Sr_2Fe_{1,98}Sn_{0,02}O_5$ был отожжен в атмосфере гелия ($P_{O_2} \approx 10^{-10}$ атм), позволяющей добиться более “жестких” восстановительных условий. Мессбауэровский спектр ^{57}Fe полученного образца не претерпевает видимых изменений по сравнению со спектром того же образца до восстановительного отжига. Напротив, в спектре ^{119}Sn “восстановленного” образца (рис. 3, а) кроме двух секстетов, отвечающих катионам $Sn_T(IV)$ и $Sn_O(IV)$, в области малых скоростей появляется дополнительное поглощение, структура которого указывает на наличие сопоставимых по величине комбинированных магнитных и квадрупольных сверхтонких взаимодействий. Из сопоставления данных, приведенных в табл. 1, 2, видно, что относительный вклад секстета, соответствующего катионам $Sn_O(IV)$, до и после восстановления остается практически неизменным, в то время как вклад секстета катионов $Sn_T(IV)$ значительно уменьшается за счет появления третьей формы примесных ионов олова. Этот результат позволяет предположить, что отжиг феррита в “жестких” восстановительных условиях приводит к удалению

Т а б л и ц а 2

Параметры сверхтонких взаимодействий ядер ^{119}Sn в структуре образца $Sr_2Fe_2O_5$ (после восстановительного отжига)

$T_{изм.}$ (К)	Тип позиции	δ , мм/с	Δ , мм/с	H , (кЭ)	θ , град	A , %
80 ($T < T_N$)	Sn_O^{4+}	0,20(1)	-0,84*	360(1)	86(10)	77(2)
	Sn_T^{4+}	0,39(1)	1,37*	372(1)	90(10)	10(3)
	Sn_T^{2+}	2,40(1)	1,97(1)	36,5(4)	89(4)	11(3)

*Соответствующие значения фиксировались при обработке спектров.

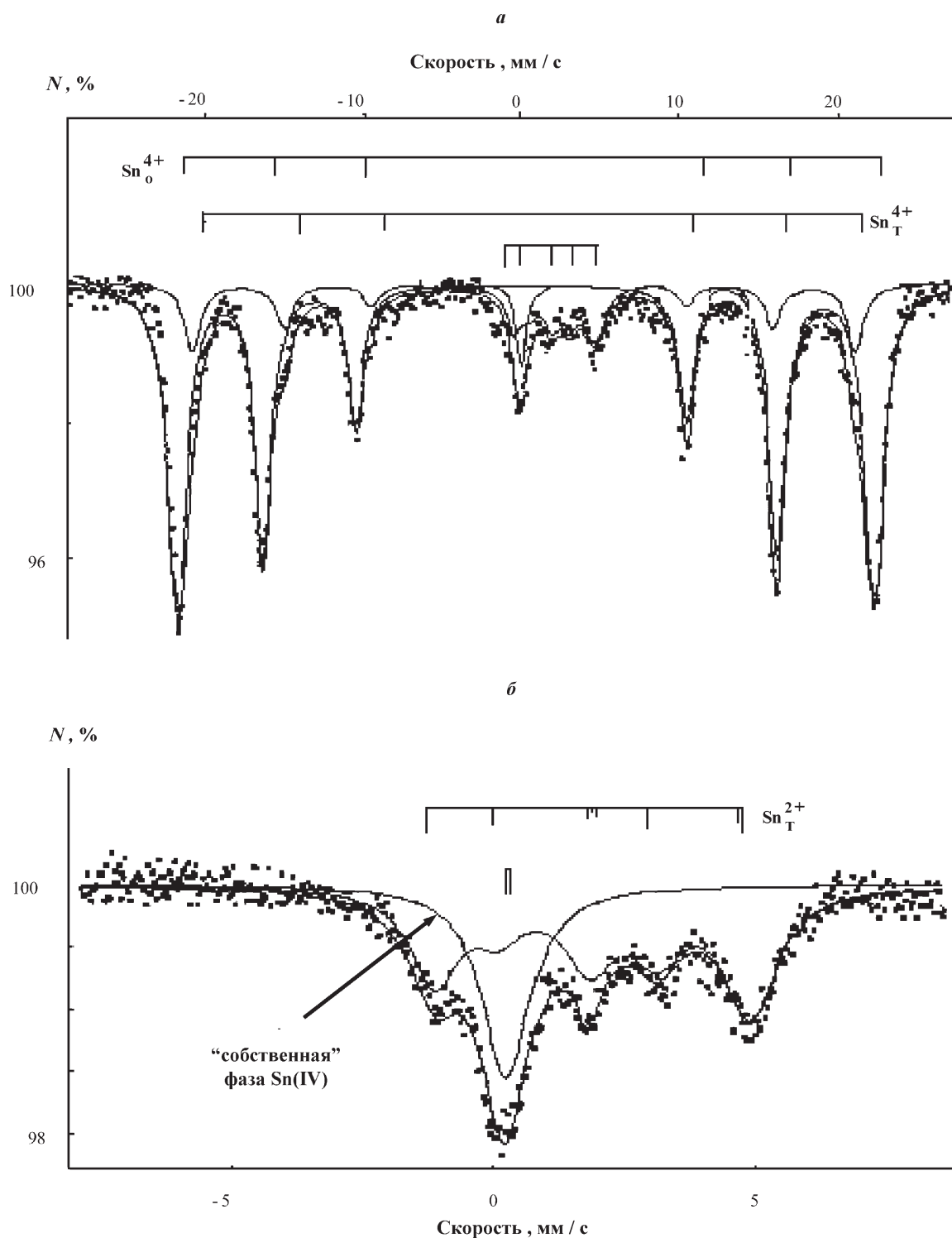


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn образца $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.98}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_5$ после восстановительного отжига, измеренные в большом (а) и малом (б) диапазонах скоростей

кислорода из ближайшего анионного окружения части катионов $\text{Sn}_T(\text{IV})$ с образованием в его тетраэдрической подрешетке новой формы катионов олова с пониженным координационным числом.

Для определения параметров спектра, соответствующего появившейся после восстановления новой фор-

ме катионов олова, были проведены измерения в малом диапазоне скоростей (рис. 3, б). Большое положительное значение химического сдвига дополнительного поглощения (табл. 2) соответствует ионам двухвалентного олова и хорошо согласуется с $\delta = 2,64$ мм/с для катионов Sn(II) в тетрагональной мо-

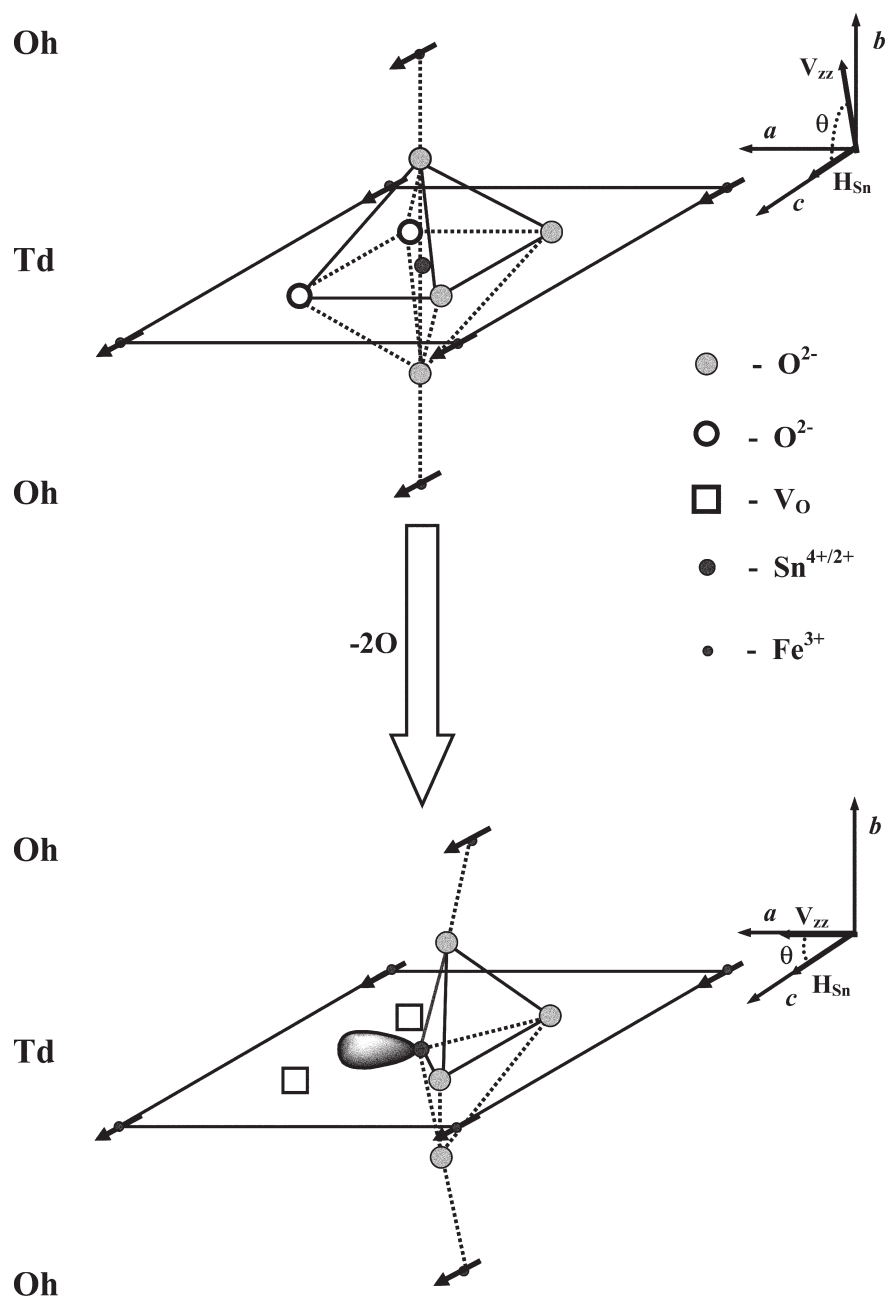


Рис. 4. Схема изменения локальной структуры катионов $Sn_{1(IV)}/Sn_{(II)}$ при восстановительном отжиге $Sr_2Fe_{1.98}Sn_{0.02}O_5$

дификации SnO [17]. Следует подчеркнуть, что присутствие магнитной зеемановской структуры в спектрах катионов Sn(II), измеренных в магнитоупорядоченной области температур $Sr_2Fe_{1.98}Sn_{0.02}O_5$, однозначно свидетельствует о стабилизации этих ионов в решетке исследуемого феррита. Известны два примера магнитоупорядоченных соединений ($EuS:^{119}Sn$ [18] и $MnS:^{119}Sn$ [19]), в структуре которых удалось стабилизировать примесные ионы олова в двухвалентном состоянии.

В обоих случаях спектры $^{119}Sn(II)$ характеризуются высокими положительными значениями химических сдвигов $\delta \approx 4,00$ мм/с и практически нулевыми квадрупольными расщеплениями, что указывает на стабилизацию сферически симметричных катионов Sn(II): $5s^2$ в октаэдрических позициях рассматриваемых сульфидов.

В случае $Sr_2Fe_{1.98}Sn_{0.02}O_5$ спектр катионов Sn(II) имеет меньшее значение химического сдвига, но зна-

чительно более высокое квадрупольное расщепление (табл. 2), свидетельствуя тем самым о проявлении стереохимической активности, принадлежащей этим катионам неподеленной электронной пары. Учитывая близость значений параметров спектров для катионов Sn(II) в структурах исследуемого феррита (табл. 2) и тетрагональной модификации SnO [17], можно предположить, что, как и в случае собственного оксида, примесные ионы Sn(II) стабилизируются в sp^3d -гибридном состоянии в окружении четырех анионов кислорода, локализованных в вершинах искаженной тетрагональной пирамиды. Определенное из спектров значение угла $\theta \approx 0$ (табл. 2) означает, что направление гибридной орбитали, содержащей “стереохимически активную” неподеленную пару Sn(II), совпадает с направлением сверхтонкого магнитного поля $H(\text{Sn(II)})$.

На основании приведенных выше сверхтонких параметров мессбауэровских спектров можно предложить схему процессов, приводящих к изменению структуры локального окружения катионов $\text{Sn}_{\text{T}}(\text{IV})$ при восстановительном отжиге $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,98}\text{Sn}_{0,02}\text{O}_5$. Согласно рис. 4, в процессе восстановления часть катионов $\text{Sn}_{\text{T}}(\text{IV})$ теряет из своего ближайшего окружения два аниона кислорода, переходя при этом в двухвалентное состояние. Удаление из тетраэдрической подрешетки двух атомов кислорода, обеспечивающих в структуре невосстановленного феррита октаэдрическую координацию катионов $\text{Sn}_{\text{T}}(\text{IV})$, приводит к локализации неподеленной электронной пары Sn(II) вдоль направления [010], которое совпадает с направлением магнитных моментов катионов $\text{Fe}_{\text{T}}(\text{III})$ и $\text{Fe}_{\text{O}}(\text{III})$, индуцирующих на ядрах Sn(II) сверхтонкое магнитное поле $H(\text{Sn(II)})$.

Окисление $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,98}\text{Sn}_{0,02}\text{O}_5$ приводит к полному исчезновению третьей формы катионов олова с одновременным увеличением вклада подспектра, отвеча-

ющего $\text{Sn}_{\text{T}}(\text{IV})$. Этот результат свидетельствует о химической обратимости процессов, происходящих в локальном окружении примесных катионов $\text{Sn}_{\text{T}}(\text{IV})/\text{Sn}(\text{II})$ в тетраэдрической подрешетке двухсторонневого феррита.

Таким образом, впервые методом мессбауэровской спектроскопии проведено сравнительное исследование параметров сверхтонких взаимодействий зондовых атомов ^{119}Sn в слоистых ферритах $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,98}\text{Sn}_{0,02}\text{O}_5$ и $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,98}\text{Sn}_{0,02}\text{O}_5$ со структурой типа браунмиллерита. Показано, что значения параметров сверхтонких взаимодействий зондовых атомов ^{119}Sn отражают особенности занимаемых ими кристаллографических и магнитных позиций в структуре рассматриваемых ферритов. Установлено, что различный характер распределения атомов олова в этих изоструктурных соединениях связан со спецификой их фазообразования.

Проведенные исследования продемонстрировали высокую эффективность метода мессбауэровского диамагнитного зонда, с помощью которого удалось получить ранее недоступную информацию о структуре локального окружения гетеровалентных примесных атомов в анионупорядоченных оксидных системах, имеющую фундаментальное и практическое значение для химии твердого тела. Результаты работы показали, что информация, получаемая из спектров зондовых атомов ^{119}Sn , адекватно отражает особенности локальной и магнитной структур исследованных соединений. Сравнительный анализ параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах структурообразующих катионов $^{57}\text{Fe}^{3+}$ и зондовых катионов олова показывает перспективность применения зондовой мессбауэровской спектроскопии для исследования магнитноупорядоченных систем, не содержащих в своем составе в качестве основных компонентов мессбауэровских нуклидов.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта № 02.740.11.0219.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фабричный П.Б. //ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1985. **30**. № 2. С. 143.
2. Пресняков И.А., Похолок К.В., Фабричный П.Б. // Рос. хим. журн. 1996. **40**. № 2. С. 51.
3. Пресняков И.А., Похолок К.В., Миняйлова И.Г. и др. //ЖНХ. 1998. **43**. С. 1864.
4. Minyaylova I. G., Presnyakov I. A., Pkholok K. V., Sobolev A. V., Baranov A. V., Demazeau G., Govor G. A., Vrtcher A. K // J. Solid Statr Chem. 2000. **151**. P. 313.
5. Evans B. J., Swartzendruber L. J. // Phys. Rev. 1972. **В6**. P. 223.
6. Пресняков И.А., Похолок К.В., Миняйлова И.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 1999. **63**. С. 1459.
7. Афанасов М.И., Фабричный П.Б. // Рос. хим. журн. 1996. **40**. № 1. С. 54.
8. Lyubutin I.S., Toshie Ohya, Dmitrieva T.V., Kazuo Ono. // J. Phys. Soc. Jpn. 1974. **36**. P. 1006.
9. Fournes L., Potin Y., Grenier J. C., Hagenmuller P. //Revue Phys. Appl. 1989. **24**. P. 463.
10. Любутин И.С., Милль Б.В. //Физ. тверд. тела. 1967. **9**. С. 3145.
11. Беляев Л.М., Любутин И.С., Милль Б.В. //Кристаллография. 1970. **15**. С. 174.
12. Greaves C., Jacobson A. J., Tofield B. C., Fender B. E. F. // Acta Crystallogr. 1975. **В31**. P. 641.

13. Moskvina A.S., Ovanesyan N.S., Trukhtanov V.A. // *Hyperfine Interact.* 1977. **5**. P. 13.
14. Colville A. // *Acta Crystallogr.* 1970. **B26**. P. 429.
15. Fournes L., Potin Y., Grenier J.C., Demazeau G., Pouchard M. // *Solid State Commun.* 1987. **62**. P. 239.
16. Takeda Y., Kanno K., Takada T., Yamamoto O., Takano M., Nakayama N., Bando Y. // *J. Sol. State Chem.* 1986. **63**. P. 237.
17. Grenier J. C., Ghodbane S., Demazeau G., Pouchard M., Hagenmuller P. // *Mater. Res. Bull.* 1979. **14**. P. 831.
18. Grenier J. C., Pouchard M., Hagenmuller P. // *Structure and Bonding.* 1981. **47**. P. 1.
19. Herber R.H. // *Phys. Rev.* 1983. **27 B**. P. 4013.
20. Bykovetz N. // *Solid State Commun.* 1976. **18**. P. 143.
21. Ткаченко В.Е., Похолок К.В., Дано М. и др. // *ЖНХ.* 1995. **40**. С. 1996.

Поступила в редакцию 19.03.09

¹¹⁹Sn MOSSBAUER PROBE ATOMS IN ANTIFERROMAGNETIC FERRITES WITH A BROWNMILLERITE-TYPE STRUCTURE

I.A.Presniakov, K.V.Pokholok, A.V. Sobolev

(Division of Radiochemistry)

Mossbauer spectroscopy has been for studying local environment of ¹¹⁹Sn probe atoms within tin-doped $A_2Fe_2O_5$ ($A = Ca, Sr$) ferrites with brownmillerite-type structure. In the case of $Ca_2Fe_2O_5$, the ¹¹⁹Sn spectra recorded below the magnetic ordering temperature (T_N) indicate that Sn^{4+} dopant ions are located in sublattice with octahedral oxygen surrounding. On the contrary, the ¹¹⁹Sn spectra of the $Sr_2Fe_2O_5$ ferrite can be described as a superposition of two Zeeman sextets, which indicate that Sn^{4+} dopant ions are located in two non-equivalent crystallographic and magnetic sites. The observed hyperfine parameters were discussed supposing Sn^{4+} ions being stabilized in the tetrahedral sublattice complete their nearest oxygen surrounding up to the octahedral oxygen coordination. Annealing of the tin-doped $Sr_2Fe_2O_5$ simple in helium flux condition leads to formation of divalent Sn^{2+} ions with a simultaneous decrease of the contribution for ¹¹⁹Sn⁴⁺ sub-spectrum. The hyperfine parameters of ¹¹⁹Sn²⁺ sub-spectrum underline that impurity atoms are stabilized in the sp^3d – hybrid state in the oxygen distorted tetragonal pyramid. The analysis of the ¹¹⁹Sn spectra indicates a chemical reversibility of the processes $Sn^{2+} \leftrightarrow Sn^{4+}$ within the tetrahedral sublattice of the brownmillerite-type ferrite.

Key words: *mossbauer spectroscopy, hyperfine interactions, local environment of ¹¹⁹Sn probe atoms.*

Сведения об авторах: Пресняков Игорь Александрович – ст. науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (iap@radio.chem.msu.ru); Похолок Константин Владимирович – вед. науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (kvp@radio.chem.msu.ru); Соболев Алексей Валерьевич – науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ, канд. хим. наук.