

УДК 539.122 : 534.242 + 539.219.1

Примесные катионы $5s5p$ -элементов: мессбауэровские зонды для исследования химических реакций на границе раздела твердое тело—газ

П. Б. Фабричный, М. И. Афанасов, М. Дано

ПАВЕЛ БОРИСОВИЧ ФАБРИЧНЫЙ — доктор химических наук, профессор кафедры радиохимии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: химия твердого тела, магнетизм и химическая связь, химия поверхности, мессбауэровская спектроскопия.

МИХАИЛ ИВАНОВИЧ АФАНАСОВ — доктор химических наук, доцент кафедры радиохимии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: мессбауэровская спектроскопия, химия твердого тела, поверхностные явления. E-mail mia@radio.chem.msu.ru

МИШЕЛЬ ДАНО (Michel Danot) — доктор химических наук, заслуженный профессор Института материалов им. Ж. Рукселя Национального центра научных исследований, г. Нант, Франция. Область научных интересов: гетерогенный катализ, химия твердого тела, мессбауэровская спектроскопия.

119992 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, тел. (495)939-32-17, E-mail pf@radio.chem.msu.ru

Institut des Matériaux de Nantes J. Rouxel. 2, rue de la Houssinière. BP 32229. 44322 Nantes, Cedex 3. France, tel. (33) 2.51.49.19.95, E-mail danot@cncrs-imm.fr

Введение

Мессбауэровская спектроскопия, в наиболее распространенном варианте, основана на получении спектров поглощения и не является поверхностно чувствительным методом. Это обусловлено высокой проникающей способностью гамма-излучения, в результате чего спектр отражает преимущественно состояние внутренних атомов, а вклад атомов, находящихся на поверхности частиц, в большинстве случаев пренебрежимо мал. Ситуация, однако, кардинально меняется при выполнении двух условий:

— мессбауэровские атомы являются примесными элементами, специально введенными в изучаемое вещество, не содержащее данного элемента;

— электронная структура таких мессбауэровских атомов (обычно присутствующих в виде катионов) заставляет их находиться непосредственно на границе раздела твердое тело—газ.

В таком случае мессбауэровские спектры не маскируются вкладом от внутренних атомов, и информация зондовых атомов о сверхтонких взаимодействиях будет относиться только к поверхностным атомам и их локальному окружению. С точки зрения информативности мессбауэровских экспериментов наиболее благоприятна ситуация, когда зондовый катион является диамагнитным, а исследуемое вещество, напротив, образовано магнитно активными ($3d$) катионами, моменты которых переходят в магнитно упорядоченное состояние при не слишком низких температурах. В этом случае $3d$ -катионы, окружающие зондовый катион, будут создавать спиновую поляризацию его электронной оболочки.

Это приведет к появлению в мессбауэровском спектре немагнитного элемента системы линий магнитного сверхтонкого расщепления. Ее анализ позволит легко доказать принадлежность зондового катиона исследуемому веществу. Кроме того, параметры такого магнитно расщепленного спектра становятся специфически чувствительными к катионному окружению зондового атома.

Локализация примесных добавок на поверхности кристаллитов

Явление спонтанного перехода примесных диамагнитных катионов из объема кристаллитов на поверхность впервые наблюдали при мессбауэровском исследовании сверхтонких взаимодействий ^{119}Sn в антиферромагнитном оксиде Cr_2O_3 [1, 2]. Было обнаружено, что отжиг в водороде Cr_2O_3 или его предшественника $\text{Cr}(\text{OH})_3$, содержащего соосажденные катионы Sn^{4+} , приводит к стабилизации олова в степени окисления +2 в позициях с низким координационным числом (к.ч. = 3), исключая возможность нахождения таких катионов в объеме кристаллитов (в позициях, для которых к.ч. = 6). Мессбауэровские измерения, проведенные *in situ* в атмосфере H_2 , показали, что магнитное сверхтонкое расщепление начинает проявляться в спектре ^{119}Sn при температуре, совпадающей с точкой Нееля Cr_2O_3 . Это означает, что примесные катионы участвуют в магнитных взаимодействиях Cr_2O_3 , однако для того, чтобы иметь к.ч. $\ll 6$, они должны находиться на поверхности кристаллитов. Этот вывод подтвердился при исследовании спектра ^{119}Sn после контакта образца с воздухом при комнатной температуре. Спектр выявил мгновенное окисление олова, свидетельствующее о его легкой дос-

тупности для молекул кислорода. Наконец, независимое подтверждение вывода о нахождении олова в позициях на поверхности кристаллитов было получено методом РФЭС, обнаружившим «аномально» высокое обогащение оловом приповерхностных слоев кристаллитов. Отношение атомных концентраций $[Sn]/[Cr]$ на глубине не более 2—3 нм было примерно в 40 раз выше, чем номинальное содержание олова в образце в целом.

Помимо, на первый взгляд неожиданного, накопления примесных ионов олова на поверхности кристаллитов, эти эксперименты выявили аномально высокую устойчивость олова в степени окисления +2, не переходившего в металл при отжиге в H_2 при температурах, достигающих 900 °С. Это явно свидетельствовало о том, что присутствие Sn^{2+} существенно понижает энергию соседних с ним катионов Cr^{3+} . Иными словами, стремясь сохранить наиболее выгодную октаэдрическую координацию, $3d^3$ катионы хрома препятствовали отщеплению связанного с ними аниона O^{2-} , одновременно принадлежащего и соседнему катиону Sn^{2+} .

Переход примесных ионов олова из объема на поверхность в дальнейшем был обнаружен и при исследовании других оксидов со структурой корунда: V_2O_5 , $\gamma-Al_2O_3$, $Cr_{2-x}Al_xO_3$ [3]. Это позволило применить мессбауэровскую спектроскопию для изучения различных аспектов химического взаимодействия поверхностных атомов с газами на примере нескольких изоструктурных оксидов. Выделение примесных добавок из объема на поверхность Cr_2O_3 и их стабилизация в промежуточной степени окисления выявлены для изоэлектронных мессбауэровских катионов $^{121}Sb^{3+}$ и $^{125}Te^{4+}$ [4, 5]. Неподделенная электронная пара становилась стереохимически активной благодаря sp^3 -гибридизации и позволяла катионам Sb^{3+} и Te^{4+} , как и Sn^{2+} , занимать позиции с низким координационным числом, энергетически невыгодные для основных катионов. Таким образом, для изучения химического поведения примесных добавок и их возможного модифицирующего действия на поверхностно-чувствительные свойства вещества были найдены модельные системы с набором изоэлектронных зондовых катионов, различающихся по степени окисления, величине ионного радиуса и электроотрицательности. Однако, вследствие значительно большей трудоемкости мессбауэровских экспериментов на ядрах ^{121}Sb и ^{125}Te , большинство работ по изучению взаимодействий поверхностных атомов с газами выполнено с использованием зондовых катионов ^{119}Sn . В качестве субстрата чаще всего использовался Cr_2O_3 . Это соединение имеет удобную с экспериментальной точки зрения температуру Нееля ($T_N = 308$ К [6]), отличается высокой химической стабильностью в большинстве газов, и, что немаловажно, проявляет каталитическую активность во многих гетерогенных реакциях, исследование которых представляло особенный интерес.

Взаимодействие ионов $^{119}Sn^{2+}$ на поверхности Cr_2O_3 с газами-окислителями

Взаимодействие с O_2 [1, 7]

Для первого химического доказательства факта поверхностной локализации Sn^{2+} была использована реакция с кислородом, быстро протекающая при комнатной температуре, явно недостаточной для диффузии кислорода в объем кристаллитов. Исследование мессбауэровских спектров *in situ* при различных температурах позволило выявить два магнитно расщепленных подспектра, отражавших нахождение Sn^{2+} в позициях с неэквивалентным катионным окружением двух типов [8]. Позиции с меньшим магнитным полем (при 10 К $H = 11$ кЭ) были отнесены к ионам Sn^{2+} , в ближайшем окружении которых находится только один магнитный катион Cr^{3+} (т.е. к катионам олова над первым катионным слоем поверхности); ионы Sn^{2+} , подвергающиеся более сильной спиновой поляризации ($H = 47$ кЭ), — к позициям с тремя соседними катионами Cr^{3+} , т.е. к позициям в первом катионном слое поверхности. При содержании олова 0,3% (ат.) заселенность позиции второго типа («слоевые позиции») оказалась примерно в 2,5 раза выше. Быстрое окисление олова при контакте образцов с воздухом сопровождалось примерно трехкратным увеличением H для позиций обоих типов без заметного изменения отношения их спектральных вкладов. Это означало, что взаимодействие с O_2 , вызвавшее усиление спиновой поляризации электронной оболочки ^{119}Sn (за счет ставшего возможным $3d-5s$ электронного переноса [1]), не привело к изменению самого катионного окружения олова. Сохранение окисленных ионов Sn^{4+} на поверхности позволило сравнить их среднеквадратичные амплитуды тепловых колебаний $\langle u^2 \rangle$ со значениями для ионов Sn^{4+} в объеме кристаллитов (т.е. в образце, отожженном на воздухе при 900 °С). Более высокое значение $\langle u^2 \rangle$ для поверхностных катионов Sn^{4+} подтвердило ожидавшееся для них ослабление химической связи с окружающими анионами [7]. Благодаря этой реакции появилась возможность исследовать влияние валентного состояния поверхностного зондового катиона на его взаимодействие с другими газами, используя для этой цели образцы, предвзительно не побывавшие (Sn^{2+}/Cr_2O_3) или находившиеся (Sn^{4+}/Cr_2O_3) в контакте с воздухом.

Взаимодействие с галогенами [9]

Для поверхностных ионов Sn^{2+} стерические факторы не играют столь существенной роли, как в объеме, что должно было бы способствовать формированию вокруг олова, окисленного галогеном, смешанного (оксогалогенидного) анионного окружения. Мессбауэровские измерения *in situ* показали, что контакт Sn^{2+} с Cl_2 , Br_2 или I_2 в течение 7 мин достаточен для полного окисления олова. Однако эти измерения не позволили доказать факт нахождения Sn^{4+} в координационных полиэдрах, одновременно содержащих анионы кислорода и галогена. Так, спектры в парамагнитной области при 315 К в пределах погрешности измерений характеризовались одним и тем же значением изомерного сдвига относительно $BaSnO_3$ $\delta = 0,15 \pm 0,04$ мм/с, а наблюдающиеся значения квадрупольного расщепления ($\Delta \sim 0,6—0,7$ мм/с) оказались даже меньше, чем для ионов, обра-

зовавшихся при окислении поверхностных катионов Sn^{2+} кислородом ($\Delta = 0,82 \pm 0,03$ мм/с) [7]. В то же время, эксперименты с закалкой образцов в жидком азоте после различной длительности выдержки в реакционной среде при комнатной температуре выявили явное изменение спектральных параметров уже окисленных ионов $^{119}\text{Sn}^{4+}$. Специально проведенное исследование взаимодействия Sn^{2+} с Cl_2 показало, что первичное анионное окружение Sn^{4+} при комнатной температуре неустойчиво. Стабилизация большей части этих катионов происходит в позициях, в которых они окружены только анионами O^{2-} и подвергаются спиновой поляризации катионами Cr^{3+} ($\delta = 0,02$ мм/с, $H = 110$ кЭ при 100 К). В то же время меньшая часть Sn^{4+} оказывалась в позициях с хлоридным окружением (сдвиг $\delta = 0,39$ мм/с, отвечает группировкам типа $[\text{SnCl}_6]^{2-}$), в которых спиновая поляризация при 100 К полностью отсутствовала. Это означало, что после экспозиции в Cl_2 некоторые ионы Sn^{4+} оказались оторванными от поверхности антиферромагнитного оксида. Таким образом, состав координационной сферы поверхностного катиона отнюдь не всегда является суммой числа лигандов, связанных с ним до реакции (3O^{2-}) и присоединенных в результате реакции (2Cl^-). Причина неустойчивости оксохлоридного (как и оксобромидного или оксоиодидного) окружения априори могла заключаться в существовании слишком большого различия между размером кислородных вакансий рядом с Sn^{2+} (т.е. ионного радиуса O^{2-}), с одной стороны, и ионных радиусов значительно более крупных анионов Cl^- , Br^- и I^- , с другой.

Это предположение было опровергнуто результатами месбауэровского исследования окисления $\text{Sn}^{2+}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ с использованием XeF_2 [10]. В этом случае ионы Sn^{4+} стабилизируются в позициях с однородным анионным окружением двух типов: в магнитных позициях с кислородным окружением и в немагнитных позициях гексафторидных группировок $[\text{SnF}_6]^{2-}$ ($\delta = -0,27$ мм/с). В данном случае ионный радиус F^- (0,133 нм) меньше, чем у аниона O^{2-} (0,14 нм) [11]. Поэтому продемонстрированная этим экспериментом неустойчивость Sn^{4+} в оксофторидном окружении никак не могла быть обусловлена недостаточным размером кислородной вакансии. Это позволило предположить, что распад первичного по времени окружения Sn^{4+} обусловлен тем, что в этом случае взаимодействие примесного дефекта с чужеродным газом вместо появления на поверхности новых дефектов (F^-), напротив, приводит к ее частичной очистке в результате отторжения связанных между собой дефектов противоположного знака.

Взаимодействие с галогеноводородами [12—14]

Эксперименты, позволившие сравнить химическое поведение поверхностных катионов в различной степени окисления, были выполнены с использованием двух галогеноводородов: HCl и HF . У HCl ионный радиус аниона ($R_{\text{Cl}} = 0,181$ нм) больше ионного радиуса аниона кислорода ($R_{\text{O}} = 0,14$ нм) [11], в отличие от HF . Месбауэровские измерения *in situ* показали, что поверхно-

стные катионы олова (Sn^{2+}) фактически все без исключения взаимодействуют с обоими кислотными газами, а катионы Sn^{4+} — в относительно небольшом числе.

Взаимодействие с HCl образца $\text{Sn}^{2+}/\text{Cr}_2\text{O}_3$

Экспозиция в течение 30 мин в атмосфере HCl привела к полному переходу ионов Sn^{2+} в окружение анионов Cl^- . На это указал спектр ^{119}Sn при 100 К, являвшийся суперпозицией двух квадрупольных дублетов ($\delta_1 = 3,85$ мм/с, $\Delta_1 = 0,98$ мм/с; $\delta_2 = 3,53$ мм/с, $\Delta_2 = 1,15$ мм/с) с примерно равными спектральными вкладками. Отсутствие признаков спиновой поляризации Sn^{2+} , несмотря на проведение измерений при $T \ll T_N$, показало, что экспозиция в HCl вызвала разрыв цепочек Cr-O-Sn , связывавших олово с магнитно упорядоченными катионами хрома. Сравнение значений δ и Δ с литературными данными позволило предположить, что первый дублет ($\delta_1 = 3,85$ мм/с, $\Delta_1 = 0,98$ мм/с) относился к ионам Sn^{2+} в составе группировок $[\text{SnCl}_3]^-$, изолированных или связанных между собой через мостиковые анионы хлора. Параметры второго дублета ($\delta_2 = 3,53$ мм/с, $\Delta_2 = 1,15$ мм/с) довольно близки к наблюдавшимся для $^{119}\text{Sn}^{2+}$ в структуре $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что указывает на нахождение соответствующих ионов олова в группировках типа $[(\text{H}_2\text{O})\text{SnCl}_2]$.

Взаимодействие с HCl образца $\text{Sn}^{4+}/\text{Cr}_2\text{O}_3$

В этом эксперименте перед экспозицией в HCl образец $\text{Sn}^{2+}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ был на 30 мин извлечен из реактора на воздух. Как было отмечено выше, это привело к окислению олова и усилению его спиновой поляризации в позициях первого катионного слоя поверхности и непосредственно над этим слоем (при 100 К $H = 110$ и $H \leq 60$ кЭ, соответственно). Спектр, полученный после экспозиции образца в HCl в течение 30 мин, показал, в отличие от Sn^{2+} в предыдущем образце, что подавляющее большинство (90%) ионов Sn^{4+} осталось в исходных позициях. Было также установлено, что ионы Sn^{4+} , перешедшие в гексахлоридное окружение типа $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, о чем свидетельствовало появление синглета с $\delta = 0,50$ мм/с, до этого в основном занимали позиции над первым катионным слоем. Этот эксперимент показал, что экспозиция на воздухе замедлила дальнейшее протекание химической коррозии в кислотном газе и привела к пассивации поверхности оксида. С другой стороны, спектры ^{119}Sn выявили более легкое замещение анионами Cl^- концевых анионов O^{2-} (или OH^-), связанных с ионами Sn^{4+} над первым катионным слоем, по сравнению с замещением мостиковых анионов O^{2-} в координационной сфере катионов этого слоя.

Взаимодействие с HF образца $\text{Sn}^{2+}/\text{Cr}_2\text{O}_3$

Экспозиция этого образца в смеси HF/Ar сопровождалась спектральными изменениями, аналогичными наблюдавшимся при экспозиции в HCl [14]. В результате взаимодействия с HF ионы Sn^{2+} оказались в составе фторидных группировок двух типов, одни из которых напоминали группировки в структуре $\alpha\text{-SnF}_2$, а другие

— в структуре $\alpha\text{-Sn}_3\text{F}_8$. В обоих фторидах координационный полиэдр Sn^{2+} можно представить в виде тригональной пирамиды с вершинами, занятыми анионами F^- и неподеленной электронной парой олова. В результате экспозиции в HF олово покинуло свои первоначальные позиции, где оно было окружено анионами O^{2-} . Отрыв олова от оксидного субстрата проявился в прекращении спиновой поляризации ^{119}Sn при $T \ll T_N$ из-за отсутствия в окружении Sn^{2+} катионов Cr^{3+} , участвующих в магнитных взаимодействиях Cr_2O_3 . Таким образом, меньший ионный радиус F^- не сказался на поведении поверхностных катионов Sn^{2+} по сравнению с экспозицией в HCl . Это позволило предположить, что изменение локального окружения олова при контакте с обоими галогенводородами является следствием диссоциативной адсорбции их молекул субстратом с последующим замещением катионов Sn^{2+} образовавшимися протонами.

Взаимодействие $\text{Sn}^{2+}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ со следовыми количествами O_2 после экспозиции в HF

Речь идет об образце, спектры которого были получены после того, как он был перенесен в сухом боксе, заполненном аргоном, в герметичную кювету для измерений в гелиевом криостате. Мессбауэровские измерения показали, что принятые меры предосторожности не предотвратили частичного окисления Sn^{2+} [14]. Это лишний раз продемонстрировало высокую чувствительность катионов олова, для изменения заряда которых оказалось достаточно присутствия следовых количеств кислорода. Неожиданный результат заключался в значении сдвига 0 мм/с, что свидетельствовало о том, что образовавшиеся ионы Sn^{4+} находились, как и в эталонном образце BaSnO_3 , в окружении анионов O^{2-} . Отсутствие магнитных полей на ядрах $^{119}\text{Sn}^{4+}$, даже при 5 К, не оставляло сомнений в том, что эти катионы были оторваны от поверхности Cr_2O_3 . Это позволило предположить, что в окружении группировок $[\text{SnF}_3]^-$ еще до взаимодействия с O_2 находились молекулы H_2O (или гидроксильные группы). Эти молекулы или группы, во-первых, позволили ионам Sn^{4+} увеличить число окружающих их анионов до шести ($3\text{F}^- + 3\text{O}^{2-}$), и, во-вторых, они вытеснили из образовавшейся координационной сферы анионы F^- . Это означало, что экспозиция в HF привела не только к гидроксильрованию поверхности оксида, но и переходу части поверхностных «решеточных» анионов O^{2-} в покрывающую кристаллиты фторсодержащую оболочку. Таким образом, спектры ^{119}Sn позволили установить, что пребывание образца $\text{Sn}^{2+}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ в атмосфере HF привело к коррозии поверхности кристаллитов.

Взаимодействие с HF образца $\text{Sn}^{4+}/\text{Cr}_2\text{O}_3$

Образец $\text{Sn}^{4+}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ был получен, как и в предыдущих экспериментах, при контакте с кислородом образца $\text{Sn}^{2+}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ [14]. Согласно мессбауэровским измерениям основная часть ионов Sn^{4+} после экспозиции в HF и на этот раз осталась в позициях слоевого типа (при 100 К: $\delta = 0,01$ мм/с, $H = 110$ кЭ). Таким образом, предшество-

вавший контакт с молекулами O_2 вновь привел к пассивации поверхности кристаллитов. Немагнитная компонента имела изомерный сдвиг $\delta = -0,15$ мм/с, указывавший на нахождение соответствующих ионов Sn^{4+} в оксофторидном окружении. Его образование согласовалось с недостаточным количеством молекул H_2O для замещения всех анионов фтора в координационной сфере ионов Sn^{4+} , оторванных от поверхности оксида. Таким образом, в данном случае пассивирующее влияние адсорбции O_2 на реакционную способность поверхности Cr_2O_3 проявилось в значении изомерного сдвига для наиболее активных катионов Sn^{4+} .

Взаимодействие с сероводородом [15—17]

Работы по изучению взаимодействия H_2S с поверхностью оксида хрома с применением зондовых катионов ^{119}Sn были начаты еще до проведения экспериментов с галогенами и галогенводородами. Измерения *in situ* показали, что экспозиция в H_2S образцов, содержащих Sn^{2+} , приводит к переходу этих катионов, независимо от исходных позиций, в сульфидное окружение, аналогичное существующему в кристаллическом SnS . В случае образцов с катионами Sn^{4+} , экспозиция в H_2S не повлияла на олово в составе первого катионного слоя, в то время как катионы Sn^{4+} над этим слоем перешли в сульфидное окружение. Мессбауэровские параметры последних ($\delta = 1,05$ мм/с, $\Delta \sim 0$ мм/с) совпали с литературными данными для кристаллического сульфида SnS_2 . Введение в атмосферу над образцом $\text{Sn}^{2+}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, кроме H_2S , небольших количеств O_2 также привело к появлению синглета с $\delta = 1,05$ мм/с, отвечающего ионам Sn^{4+} в сульфидном окружении. Поскольку в данном случае окислителем являлись молекулы O_2 , этот эксперимент подтвердил предпочтение Sn^{4+} находиться в окружении односортовых анионов (т.е. имевшихся в достаточном для этого количестве анионов S^{2-}). Выявленное спектрами ^{119}Sn отсутствие ионов Sn^{4+} с координационной сферой только из анионов кислорода, показало, что экспозиция образца $\text{Sn}^{2+}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ в H_2S (в отличие от HF) не сопровождалась коррозией поверхности кристаллитов. Это позволило трактовать спектральные изменения после экспозиции в H_2S как отражающие переход катионов Sn^{2+} в адсорбционный слой на поверхности кристаллитов.

В этой связи следует отметить совершенно иное химическое поведение ионов Sn^{2+} на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в присутствии H_2S . В данном случае спектры ^{119}Sn выявили образование « SnS_2 », свидетельствовавшее о произошедшем окислении Sn^{2+} [15]. Оно могло быть обусловлено только появлением элементарной серы в результате распада молекул H_2S поблизости от позиций, занятых оловом.

Исследование последствий отжига в водороде образцов, содержавших ионы Sn^{4+} , перешедшие в сульфидное окружение, показало, что вместо ожидаемого при 600 °С восстановления оторванных от поверхности ионов Sn^{4+} до металла, они вернулись в двухвалентном состоянии в свои исходные магнитные позиции на по-

верхности Cr_2O_3 . Такое поведение примесных катионов ясно показало, что оно определяется в первую очередь координационными требованиями поверхностных катионов Cr^{3+} . Этот эксперимент подтвердил правильность первоначально предложенного объяснения причин перехода ионов олова из объема на поверхность Cr_2O_3 [1].

Динамические характеристики примесных катионов Sn^{2+} , оторванных от поверхности Cr_2O_3

В обсуждавшихся выше работах [14, 17] были исследованы динамические характеристики поверхностных катионов Sn^{2+} в составе фторидных и сульфидных группировок. Было установлено, что мессбауэровская решеточная температура Θ_M , определяющая температурную зависимость среднеквадратичных амплитуд тепловых колебаний $\langle u^2 \rangle$ ионов Sn^{2+} , в обоих случаях значительно ниже значения для этих ионов до контакта с HF или H_2S . Этот результат согласовывался с более низкими значениями Θ_M для кристаллических галогенидов и халькогенидов олова по сравнению с оксидами. Поэтому для поверхностных ионов Sn^{2+} понижение Θ_M , по видимому, отражало главным образом ослабление взаимодействия олова с лигандами, вне связи с поверхностной локализацией группировок $[\text{SnF}_3]$ или $[\text{SnS}_3]$. С другой стороны значения Θ_M для поверхностных катионов Sn^{2+} в сульфидном или фторидном окружении отличались сравнительно слабо от соответствующих значений для кристаллических фаз SnS [18] или $\alpha\text{-SnF}_2$ и $\alpha\text{-Sn}_3\text{F}_8$ [19]. Это свидетельствовало о том, что значения $\langle u^2 \rangle$ (как и значения δ и Δ) ионов Sn^{2+} определяются в первую очередь их координационным полиэдром. Отсутствие существенных изменений $\theta_{\square M}$ означает, что для оценки содержания поверхностных форм олова по их спектральным вкладам, можно пользоваться значениями f -фактора (доля переходов без отдачи) для соответствующих кристаллических соединений.

Анизотропный характер среднеквадратичных амплитуд тепловых колебаний олова был обнаружен в случае поверхностных группировок $[\text{SnS}_3]$ [16]. Усиление неравенства интенсивностей компонент квадрупольного дублета при повышении температуры (эффект Гольданского—Карягина [20]) свидетельствовало о том, что значение $\langle x^2 \rangle$ среднеквадратичной амплитуды колебаний Sn^{2+} параллельно плоскости, образованной тремя соседними анионами S^{2-} , превышало значение $\langle z^2 \rangle$ в перпендикулярном направлении этой плоскости (при 230 К $\langle x^2 \rangle - \langle z^2 \rangle = 0,6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$). Обнаруженное при температурах выше 230 К резкое усиление асимметрии квадрупольного дублета и уменьшение его интенсивности, было объяснено активацией колебаний поверхностных группировок $[\text{SnS}_3]$.

Применение зондовых катионов ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te для изучения модифицирующего влияния примесей на каталитические свойства Cr_2O_3

Оксид хрома проявляет каталитическую активность в реакциях окисления CO и углеводородов, дегидриро-

вания бутана, гидрирования этилена, полимеризации этилена и пропилена, дегидроциклизации парафинов до ароматических соединений, синтезе метанола, восстановлении монооксида азота монооксидом углерода или аммиаком и др. (см., например, ссылки, приведенные в [21]). Это позволило использовать Cr_2O_3 , допированный зондовыми катионами ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te , в качестве модельной системы для исследования механизма влияния примесных добавок на каталитические свойства. Весьма существенно, что в этом случае мессбауэровские спектры позволяли не только определить *in situ* валентное состояние добавки, но и охарактеризовать ее распределение относительно поверхности катализатора.

Окисление CO кислородом в присутствии катализатора $\text{Sn}^{4+}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($\text{Sb}^{5+}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Te}^{4+}/\text{Cr}_2\text{O}_3$) [22—24]

Каталитические эксперименты на приготовленных в идентичных условиях образцах (эталон без добавки олова и образец, на поверхности кристаллитов которого находились катионы Sn^{4+}) показали, что в присутствии небольших количеств олова (для образца в целом $[\text{Sn}]/[\text{Cr}] = 0,0033$) существенно возрастала энергия активации E_a (63 и 93 кДж/моль, соответственно). В то же время, для образца с таким же количеством Sn^{4+} , но в объеме кристаллитов, значимые изменения E_a отсутствовали. Это позволило сделать вывод о том, что в образце, содержащем поверхностные катионы Sn^{4+} , изменилась природа активных каталитических центров. Проведенное ранее хроматографическое определение содержания активных атомов кислорода O_S на поверхности Cr_2O_3 (без добавок) показало, что их число слабо зависит от метода синтеза образцов и составляет $(4,3 \div 6,3) \cdot 10^{18} \text{ O}_S/\text{м}^2$. Это означало, что в эталоне концентрация O_S должна была иметь тот же порядок. Мессбауэровское исследование локального окружения олова на поверхности Cr_2O_3 в свою очередь позволило определить число кислородных вакансий V_O в окружении каждого катиона Sn^{2+} ($3V_O$) и, следовательно, каждого окисленного катиона Sn^{4+} ($2V_O$). Знание удельной поверхности образца и количества введенного в него олова позволило определить общее число вакансий, связанных с Sn^{4+} и находящимся по соседству координационно ненасыщенным катионом Cr^{3+} . Это число $(3,8 \cdot 10^{18} V_O/\text{м}^2)$ оказалось близко к ожидаемому для эталона на основании хроматографических измерений. Из этого следовало, что различие между образцами с добавкой и без добавок олова состояло в том, что в первом из них на поверхности кристаллитов рядом с V_O одновременно находились катионы Cr^{3+} и Sn^{4+} , в то время как во втором — только катионы Cr^{3+} . Следовательно, обнаруженное увеличение значения E_a реакции окисления CO обусловлено более прочным удерживанием кислорода, адсорбированного по соседству с высокозарядным катионом Sn^{4+} . Этот вывод был подтвержден при исследовании образца Cr_2O_3 с еще более высокозарядными катионами Sb^{5+} на поверхности кристаллитов: их присутствие привело к дополнительному увеличению E_a на ~ 30 кДж/моль. Напротив, зна-

чение E_a для образцов с добавками теллура оказалось близко к энергии активации эталона. Этот факт позволили объяснить спектры ^{125}Te . Добавки теллура, стабилизированные на поверхности в виде катионов Te^{4+} , сохранили свою степень окисления как при контакте образцов с воздухом, так и в условиях реакции окисления CO . Это означало, что в валентной оболочке теллура продолжала присутствовать неподеленная электронная пара, требующая нахождения этого катиона в позиции с низким координационным числом. Кислород не мог поэтому адсорбироваться рядом с Te^{4+} , что и явилось причиной, на первый взгляд неожиданного, отсутствия влияния этой поверхностной добавки на значение энергии активации.

Мессбауэровское исследование механизма влияния добавок олова, сурьмы и теллура на превращения изопропанола [25—27]

Из литературы известно, что в присутствии Cr_2O_3 превращение изопропанола происходит одновременно в двух направлениях: дегидратации и дегидрирования. Исследование этой реакции представляло интерес для выяснения факторов, влияющих на селективность каталитического процесса. Кроме того, в отличие от окисления CO кислородом, дегидратация (дегидрирование) изопропанола происходит в восстановительной среде, что могло повлиять на валентное состояние применявшихся добавок и свойства катализатора.

Влияние добавок, локализованных на поверхности кристаллитов. Для локализации катионов олова, сурьмы или теллура на поверхности использовался, как и в описанных выше экспериментах, отжиг гидроксидного прекурсора в водороде. Мессбауэровские измерения позволили установить, что на воздухе отожженные образцы олова, сурьмы и теллура вели себя по-разному. Ионы Sn^{2+} быстро окислялись до Sn^{4+} уже при комнатной температуре, для перехода поверхностных ионов Sb^{3+} в Sb^{5+} потребовался незначительный нагрев ($T \sim 100^\circ\text{C}$), а ионы Te^{4+} сохраняли свое валентное состояние неизменным даже при прокаливании на воздухе при $\sim 500^\circ\text{C}$. Таким образом, до начала каталитического процесса добавки присутствовали в катализаторе в виде Sn^{4+} , Sb^{5+} и Te^{4+} .

Исследование катализатора с 0,3% (ат.) Sn показало, что олово на поверхности кристаллитов никак не повлияло на селективность процесса. Для изучения влияния примесных добавок на другие каталитические характеристики была выбрана реакция дегидратации. Исследование температурной зависимости констант скорости дегидратации показало, что в случае эталона и катализатора с добавками теллура изменения при повышении и понижении температуры носили обратимый характер. Напротив, в случае катализаторов с оловом или сурьмой, начиная с $\sim 340^\circ\text{C}$, проявился гистерезис. Мессбауэровские измерения *in situ* в условиях, имитировавших условия каталитической реакции, показали, что как раз при этой температуре произошло образование Sn^{2+} и Sb^{3+} . Таким образом,

все три элемента в процессе катализа находились в изоэлектронном состоянии в виде катионов Sn^{2+} , Sb^{3+} и Te^{4+} и, соответственно, обладали неподеленной парой электронов. Сильные квадрупольные взаимодействия, проявившиеся в спектрах ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te , показали, что неподеленная пара электронов является «стереохимически активной», т.е. занимает место одного из лигандов координационной сферы. Таким образом, гидроксильная группа, которую в рассматриваемом процессе принято включать в активный центр катализа, не может входить в координационную сферу ни одного из катионов Sn^{2+} , Sb^{3+} или Te^{4+} . Это позволяет понять причину отсутствия влияния обсуждаемых добавок на селективность и энергию активации (как и для эталона, $E_a = 110\div 115$ кДж/моль).

Влияние добавок, локализованных в объеме. Анализ температурной зависимости каталитической активности образцов, содержащих в объеме кристаллитов высокозарядные катионы Sn^{4+} , Sb^{5+} или Te^{6+} , показал, что эти добавки не влияют заметным образом на значение E_a . Тот факт, что их присутствие не изменило природы активных центров, сам по себе согласовывался с выводом о нахождении этих катионов в объеме, сделанным на основании мессбауэровских спектров. Неожиданный результат заключался в том, что присутствие Sn^{4+} и, в еще большей степени, Sb^{5+} привело к повышению каталитической активности, в то время как этот эффект оказался значительно слабее для образцов с добавками катионов Te^{6+} , хотя они имели наиболее высокий заряд. Спектры зондовых катионов позволили предложить следующее объяснение. Ранее было показано [28—30], что компенсация избыточного положительного заряда Sn^{4+} , Sb^{5+} и Te^{6+} в решетке Cr_2O_3 происходит за счет образования в ней соответствующего количества вакансий хрома V_{Cr} , из расчета: $1V_{\text{Cr}}$ на 3Sn^{4+} , $2V_{\text{Cr}}$ на 3Sb^{5+} и $3V_{\text{Cr}}$ на 3Te^{6+} .

Связывание двух дефектов в виде пары примесь— V_{Cr} равносильно обрыву одной из магнитных связей, ответственных за магнитное поле H на ядре диамагнитного катиона. Поэтому возникновение таких ассоциатов приводит к появлению спектральной компоненты с меньшим полем. Было установлено, что в исследованных катализаторах примерно одна треть от общего числа катионов Sn^{4+} и Sb^{5+} находилась в позициях с полным катионным окружением (т.е. они не имели в своем окружении вакансию V_{Cr}), в то время как фактически все катионы теллура присутствовали в виде пар Te^{6+} — V_{Cr} . С учетом этих данных влияние соответствующих добавок на каталитическую активность объяснили тем, что катионы Sn^{4+} и Sb^{5+} с локально нескомпенсированным зарядом становятся ловушками для вакансий V_{Cr} собственной дефектности оксида хрома, концентрация которых особенно велика на поверхности кристаллитов. Поэтому такие катионы в приповерхностном слое, способны «затянуть» в него поверхностную вакансию хрома. Занявший ее место катион Cr^{3+} будет иметь координационно ненасыщенное окружение (существовавшее, когда рассматриваемая позиция была вакантной), что приведет к появлению повышенного адсорбционного

потенциала у вышедшего на поверхность катиона. Поэтому такой Cr^{3+} может стать основой для новых активных центров (мостиковых гидроксильных групп) за счет увеличения вероятности диссоциативной адсорбции молекулы воды. Так как мессбауэровские спектры показали, что содержание катионов Sn^{4+} и Sb^{5+} с некомпенсированным зарядом в исследованных катализаторах было примерно одинаковым, эффект воздействия катионов Sb^{5+} с более высоким зарядом должен проявиться сильнее, чем у катионов Sn^{4+} , что действительно наблюдалось в каталитических экспериментах. Такой механизм модифицирующего действия также позволил понять причину значительно более слабого влияния катионов Te^{6+} (фактически все из них в применявшемся катализаторе уже были связаны с вакансиями V_{Cr} в объеме кристаллитов).

Рассмотренные примеры свидетельствуют о весьма заманчивых возможностях применения мессбауэровской спектроскопии диамагнитных катионов для исследования катализаторов на основе оксида хрома.

Поиск новых оксидов для стабилизации катионов 5s5p-элементов на поверхности

До 2005 г. все соединения, исследованные в качестве субстрата для локализации катионов олова на поверхности — Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ и V_2O_5 [2, 3], принадлежали к одной кристаллографической группе ($R\bar{3}c$). Однако пригодными для этой цели оказались не все представители этой группы. В число оксидов, не стабилизовавших катионы Sn^{2+} на поверхности кристаллитов, попал $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — первый простой антиферромагнитный оксид, для которого были получены хорошо разрешенные спектры сверхтонкого расщепления $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в позициях замещения в объеме [31, 32]. Это интересное соединение разлагалось при проведении восстановительного отжига, необходимого для поверхностной стабилизации Sn^{2+} . Однако образцы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с высоким содержанием катионов Sn^{4+} в приповерхностных слоях кристаллитов позднее удалось получить методами механохимии [33, 34]. В данном случае спектры ^{119}Sn являлись суперпозицией большого числа компонент, отражавших неравновесный характер распределения олова. Идентификация индивидуальных позиций Sn^{4+} в таких образцах была сопряжена с большими трудностями. Распределение ионов Sn^{4+} по позициям с ослабленной спиновой поляризацией по сравнению с наблюдавшейся для изолированных центров $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в объеме $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ было также обнаружено при исследовании нанокompозита $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ [35]. Речь шла о сегрегации оксида олова в виде островков на поверхности наиболее мелких частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Отжиг таких образцов приводил к отторжению олова в виде микрофазы SnO_2 , что свидетельствовало о неравновесном характере распределения компонентов и в случае указанного нанокompозита.

Таким образом, применение ^{119}Sn (и, тем более, неудобных мессбауэровских изотопов ^{121}Sb и ^{125}Te) для диагностики процессов на границе раздела фаз может

оказаться невозможным по разным причинам. В то же время проведенные исследования показали, что стабилизация поверхностных центров 5s5p-элементов не является привилегией только оксидов со структурой корунда.

Распределение примесных ионов ^{119}Sn в титанате со структурой ильменита MnTiO_3 [36, 37]

С кристаллографической точки зрения ильменит (FeTiO_3) и корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) обладают родственными структурами. Однако, в отличие от простых оксидов, в титанатах ильменитного типа MTiO_3 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ или Mg) имеет место регулярное чередование плоскостей (111), образованных катионами M^{2+} и катионами Ti^{4+} . В результате внешние грани (111) кристаллитов будут также содержать катионы либо одного, либо другого сорта. Поэтому в данном случае локализация Sn^{2+} априори возможна на гранях различного химического состава. К настоящему времени среди титанатов со структурой ильменита в качестве субстрата для нанесения олова был опробован только MnTiO_3 . Выбор этого соединения обусловлен тем, что Mn^{2+} , в отличие от других 3d-катионов, химически устойчив при отжиге в H_2 . С другой стороны, достоинство этого титаната по сравнению с MgTiO_3 , также выдерживающим отжиг в H_2 , состоит в том, что он содержит магнитно активные катионы. Способность катионов Mn^{2+} создавать, в отличие от диамагнитных катионов Ti^{4+} , спиновую поляризацию ^{119}Sn , должна была упростить идентификацию позиций олова. Исследование образца с 0,5% (ат.) Sn^{4+} в объеме кристаллитов, показало, что подавляющее большинство зондовых катионов находилось в слое марганца по соседству с зарядкомпенсирующей вакансией V_{Mn} (при $5\text{ K } H = 52,5\text{ кЭ}$ [36]). Однако отжиг этого образца в H_2 при $800\text{ }^\circ\text{C}$ вместо образования Sn^{2+} привел к отторжению олова решеткой титаната в виде кластеров $\beta\text{-Sn}$ [37]. Это означало, что в указанных условиях ионы Sn^{2+} неустойчивы на гранях MnTiO_3 , в том числе на гранях, образованных катионами Mn^{2+} . Появление $\beta\text{-Sn}$, свидетельствующее о слабом стабилизирующем действии Mn^{2+} и непригодности марганцевых граней для размещения на них ионов Sn^{2+} , было также обнаружено при отжиге в H_2 образца MnO с добавками Sn^{4+} в объеме кристаллитов [38].

Распределение примесных ионов ^{119}Sn в кубическом оксиде MgO [39]

Кроме MnO , среди оксидов перечисленных двухвалентных катионов, образующих титанаты со структурой ильменита, отжиг в H_2 способен выдержать только MgO . Поэтому, несмотря на диамагнитные свойства, он был также включен в число объектов исследования. Мессбауэровские измерения *in situ* показали, что отжиг в H_2 привел к переходу ионов Sn^{4+} из позиции в объеме кристаллитов в состояние Sn^{2+} ($\delta = 2,56\text{ мм/с}$, $\Delta = 2,44\text{ мм/с}$). Локализация катионов Sn^{2+} на поверхности вновь проявилась в их способности быстро окисляться при контакте с воздухом (появление синглета с $\delta = 0,08\text{ мм/с}$) и в аномально высоком содержании олова в

приповерхностных слоях, определенном методом РФЭС. Эти эксперименты продемонстрировали возможность стабилизировать олово на поверхности оксида, принадлежащего к новой важной группе соединений со структурой NaCl.

Заключение

Таким образом, мессбауэровская спектроскопия примесных добавок 5s5p-элементов в Cr₂O₃ является уникальным инструментом диагностики состояния граничной поверхности кристаллитов и протекающих на ней процессов. Спектры зондовых катионов позволили объяснить влияние примесных добавок на каталитические свойства Cr₂O₃. Такого рода информация полезна как при разработке новых катализаторов, так и для улучшения характеристик уже известных. Стабилизация катионов олова в поверхностных позициях не является исключительной привилегией оксидов со структурой корунда. В связи с этим целесообразен поиск новых материалов, позволяющих использовать мессбауэровскую спектроскопию для диагностики границы раздела фаз твердое тело—газ. Можно ожидать, что стабилизация Sn²⁺ возможна не только на поверхности кубического MgO, но и в титанате MgTiO₃ на гранях, образованных катионами Mg²⁺. Практические применения метода не ограничиваются гетерогенным катализом. Можно полагать, что некоторые оксиды, модифицированные поверхностными добавками, за счет своих улучшенных характеристик найдут применение в качестве чувствительных элементов полупроводниковых сенсоров. Стремительное развитие работ, посвященных изучению наноматериалов, позволяет ожидать появления новых вопросов, связанных с механизмом влияния поверхности на свойства вещества, которые могут быть разрешены с привлечением мессбауэровских зондовых катионов.

Исследования выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты РФФИ № 94-03-099, 97-03-33179 и 06-03-32007) и Генерального совета департамента Атлантической Луары, Франция (период 1993—1995 гг.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Фабричный П.Б., Процкий А.Н., Горьков В.П. и др. Ж. эксп. теор. физики, 1981, т. 81, № 3, с. 1145.
2. Фабричный П.Б. Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1985, т. 30, №2, с. 143.
3. Афанасов М.И., Фабричный П.Б. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1996, т. 40, № 1, с. 54.
4. Afanasov M.I., Korolenko M.V., Danot M., Fabritchnyi P.B. Solid State Communs, 2002, v. 124, p. 407.
5. Афанасов М.И., Рябчиков А.А., Короленко М.В. и др. Изв. АН. Сер. физ., 2001, т. 65, № 7, с. 1035.
6. Foner S. J. Phys. Radium, 1949, v. 20, p. 336.
7. Danot M., Afanasov M.I., Bezverkhyy I.S. e. a. Solid State Communs, 1994, v. 91, № 9, p. 675.
8. Afanasov M.I., Danot M., Ryabchikov A.A. e. a. Mater. Res. Bull., 1996, v. 31, № 5, p. 465.
9. Fabritchnyi P.B., Afanasov M.I., Danot M. e. a. Solid State Communs, 1997, v. 102, № 10, p. 749.
10. Афанасов М.И., Безверхий И.С., Фабричный П.Б., Дано М. Ж. неорган. химии, 2001, т. 46, № 12, с. 2056.
11. Shannon R.D., Prewitt C.T. Acta Cryst. Sect. B, 1969, v. 25, p. 925.
12. Bezverkhyy I.S., Afanasov M.I., Fabritchnyi P.B. e. a. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1998, v. 232, № 1—2, p. 241.
13. Афанасов М.И., Безверхий И.С., Колотыркина М.А. и др. Ж. неорган. химии, 2000, т. 45, № 6, с. 1016.
14. Fabritchnyi P.B., Afanasov M.I., Bezverkhyy I.S., Danot M. J. Solid State Chem., 2001, v. 162, p. 293.
15. Legasov V., Fabritchnyi P., Demazeau G. e. a. Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris), 1988, v. 306, série II, p. 879.
16. Danot M., Afanasov M.I., Ryabchikov A.A. e. a. Solid State Communs., 1996, v. 99, № 4, p. 249.
17. Danot M., Afanasov M.I., Ryabchikov A.A. e. a. J. Solid State Chem., 1997, v.132, p. 284.
18. Herber R.H., Smelkinson A.E., Sienko M.J., Schneemeyer L.F. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 3705.
19. Fournès L., Grannec J., Potin Y. Hyperfine Interactions, 1990, v. 55, p. 1137.
20. Карягин С.В. Докл. АН СССР, 1963, т. 148, с. 1102.
21. Miyamoto A., Ui T., Murakami Y. J. Catal., 1983, v. 80, p. 106.
22. Fabritchnyi P.B., Sudakova N.R., Berentsveig V.V. e. a. J. Mater. Chem., 1992, v. 2, № 7, p. 763.
23. Fabritchnyi P.B., Sudakova N.R., Gorkov V.P. e. a. Mater. Res. Bull., 1993, v. 28, № 2, p. 179.
24. Morozova N.I., Kulakova I.I., Afanasov M.I. e. a. Proc. 2d Int. Conf. «Highly-Organized Catalytic Systems», Moscow, June 14—17, 2004, p. 94.
25. Морозова Н.И., Кулакова И.И., Афанасов М.И. и др. Кинетика и катализ, 2005, т. 46, № 3, с. 406.
26. Morozova N.I., Kulakova I.I., Afanasov M.I. e. a. Proc. 2d Int. Conf. «Highly-Organized Catalytic Systems», Moscow, June 14—17, 2004, p. 93.
27. Морозова Н.И., Кулакова И.И., Афанасов М.И., Фабричный П.Б. Вестн. Моск. Ун-та, сер. Химия, 2006, т. 47, № 5, с. 353.
28. Fabritchnyi P.B., Fefilatiev L.P. Solid State Communs, 1978, v. 28, p. 513.
29. Fefilatiev L.P., Demazeau G., Fabritchnyi P.B., Babechkin A.M. Ibid., 1978, v. 28, p. 509.
30. Fabritchnyi P.B., Kuzmin A.I., Khaskov A.V., Babechkin A.M. Ibid., 1974, v. 15, p. 783.
31. Фабричный П.Б., Бабешкин А.М., Несмеянов А.Н., Онучук В.Н. Физика тверд. тела, 1970, т. 12, № 7, с. 2032.
32. Fabritchnyi P.B., Lamykin E.B., Babechkin A.M., Nesmeianov A.N. Solid State Communs, 1972, v. 11, № 2, p. 343.
33. Jiang J.Z., Lin R., Lin W. e. a. J. Phys. D: Appl. Phys., 1997, v. 30, p. 1459.
34. Berry F.J., Bohórquez A., Helgason Ö. e. a. J. Phys.: Condens. Matter., 2000, v. 12, p. 4043.
35. Kovalenko V.V., Rumyantseva M.N., Fabritchnyi P.B., Gaskov A.M. Mendeleev Communs., 2004, p. 140.
36. Fabritchnyi P.B., Korolenko M.V., Afanasov M.I., Danot M. Solid State Communs, 2003, v. 125, p. 341.
37. Короленко М.В., Дано М., Фабричный П.Б. и др. Ж. неорган. химии, 2005, т. 50, № 8, с. 1344.
38. Фабричный П.Б., Ламыкин Е.В., Бабешкин А.М., Несмеянов А.Н. Физика тверд. тела, 1971, т. 13, № 11, с. 3417.
39. Афанасов М.И., Фабричный П.Б., Короленко М.В., Иванова Т.М. Ж. неорган. химии, 2008, т. 53 (в печати).