

Синтез и исследование методом зондовой мессбауэровской спектроскопии диоксида олова SnO_2 , допированного атомами ^{57}Fe

В последнее время в химии твердого тела исследователями проявляется высокий интерес к так называемым разбавленным магнитным полупроводникам (РМП), проявляющим свои полупроводниковые и магнитные свойства уже при комнатной температуре. Многочисленные исследования таких веществ, как GaAs, GaN и InP, допированных атомами Mn показали, к сожалению, появление ферромагнетизма лишь при низких температурах. Однако, авторами работ [1-3] было показано проявление такого эффекта у соединений TiO_2 и SnO_2 со структурой рутила, допированных атомами Fe. Предполагается, что эти объекты могут стать перспективными в области спинтроники.

Поведение микропримесей в матрицах поликристаллических и нанокристаллических образцов является самостоятельной задачей неорганического материаловедения и химии твердого тела. В случае соединения SnO_2 , допированного атомами Fe появляется уникальная возможность исследовать структуру локального магнитного и кристаллографического окружений атомов олова и железа в структуре твердых растворов на основе рутила методами мессбауэровской спектроскопии как на ядрах ^{119}Sn (основной компонент), так и на ядрах ^{57}Fe (мессбауэровский зонд).

Основной и наиболее интересный результат, полученный при анализе экспериментальных данных является образование в структуре рутила анионных тетраэдров и тетрагональных пирамид в ближайшем окружении ионов Fe^{3+} , что согласуется с предложенным механизмом зарядовой компенсации гетеровалентных примесных катионов железа. Этот результат опровергает ранее полученные авторами работы [4] предположение о нахождении примесных катионов железа в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородных окружениях в матрице SnO_2 .

1. Y.Masumoto, et al, APL 78 (2001)
2. Hi Min Lee et al, TRANSACTION ON MAGNETICS, 39 (2003) 2788
3. J.M.D.Coeuyet al., Appl. Phys. Lett., 84 (2004) 1332
4. K. Nomura et al., Phys. Rev. B 75 (2007) 184411

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ РАБОТЫ

Данную научную работу выполнила студентка 2-ого курса химического факультета Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова Глазкова Яна Сергеевна.

Научным руководителем является кандидат химических наук, научный сотрудник химического факультета Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова, Соболев А.В.

ОТЗЫВ

на научную работу Глазковой Я.С. «Синтез и исследование методом зондовой мессбауэровской спектроскопии диоксида олова SnO_2 , допированного атомами ^{57}Fe »

Научная работа студентки 2-ого курса Глазковой Я.С. посвящена применению методов мессбауэровской спектроскопии, как мощного инструмента для исследований в области неорганического материаловедения и химии твердого тела, для изучения структур локального кристаллографического и магнитного окружений в твердых растворах $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$.

Перспективность проведенных Глазковой Я.С. исследований обусловлена высоким спросом на материалы для спинтроники. Кроме того, самостоятельный интерес вызван уникальной возможностью сопоставления результатов мессбауэровских исследований, полученных на ядрах ^{119}Sn (элемент матрицы) и ^{57}Fe (примесные атомы), что позволяет продвинуться в развитии метода зондовой мессбауэровской спектроскопии.

За время работы Глазкова Яна Сергеевна показала себя как грамотный студент, провела синтез всех образцов и прекурсоров, самостоятельно провела мессбауэровские измерения и обработала спектры. Кроме того овладела на хорошем уровне методом рентгенофазового анализа (идентификация веществ, индцирование и уточнение параметров решетки).

Считаю, что настоящая работа является законченным научным исследованием, а его автор, Глазкова Я.С. может быть рекомендована для участия в конкурсе научных работ на получение Премии имени Н.Н. Олейникова.

Научный руководитель,
к.х.н., н.с.

Соболев А.В.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в химии твердого тела высокий научный интерес проявляется к оксидным соединениям со структурой рутила. Этот интерес обусловлен возможностью использовать данные соединения и их комбинации с оксидами других элементов для получения различных функциональных материалов, обладающих такими электрофизическими свойствами как полупроводимость, ионная проводимость, антистатический эффект, светопроводимость, газовая чувствительность, термоустойчивость. Это позволяет использовать данные материалы в производстве сенсорных устройств, миниатюрных лазеров и светодиодов, защитных покрытий, а также как важный компонент современных дисплеев. Кроме того, они могут быть использованы в качестве катализаторов в технологически важных процессах (например, дожигание органических соединений до углекислого газа).

Одним из эффективных методов для исследования локальной кристаллографической и магнитной структур твердых неорганических веществ является мессбауэровская спектроскопия. С помощью этого метода удается получать некоторую уникальную информацию о валентном состоянии и степени ковалентности мессбауэровских изотопов в структуре исследуемых материалов. Однако использование этого метода ограничено узким набором соединений, содержащих в качестве основного компонента мессбауэровские атомы.

Для расширения класса соединений, исследуемых методом мессбауэровской спектроскопии, в настоящей работе метод мессбауэровской спектроскопии был применен как для атомов олова, как основного компонента системы, так и на ядрах железа, как легирующей добавки. Таким образом, появляется возможность существенно расширить область применения мессбауэровской спектроскопии. В настоящей работе была предпринята попытка сопоставить полученные из мессбауэровских спектров ^{57}Fe сверхтонкие параметры с локальной кристаллографической структурой диоксида олова SnO_2 .

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Кристаллическая структура SnO₂

Рассматриваемое соединение имеет структуру типа рутила TiO₂, также называемую структурой типа касситерита (относится к пространственной группе $P4_2/mnm$). Элементарная ячейка – тетрагональная ($a = 4,7382(4) \text{ \AA}$; $c = 3,1871(1) \text{ \AA}$) [1]. Атомы имеют следующие координаты:

$$\text{Ti (Sn): } (0, 0, 0) \quad (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$\text{O: } \pm(x, x, 0) \quad (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2})$$

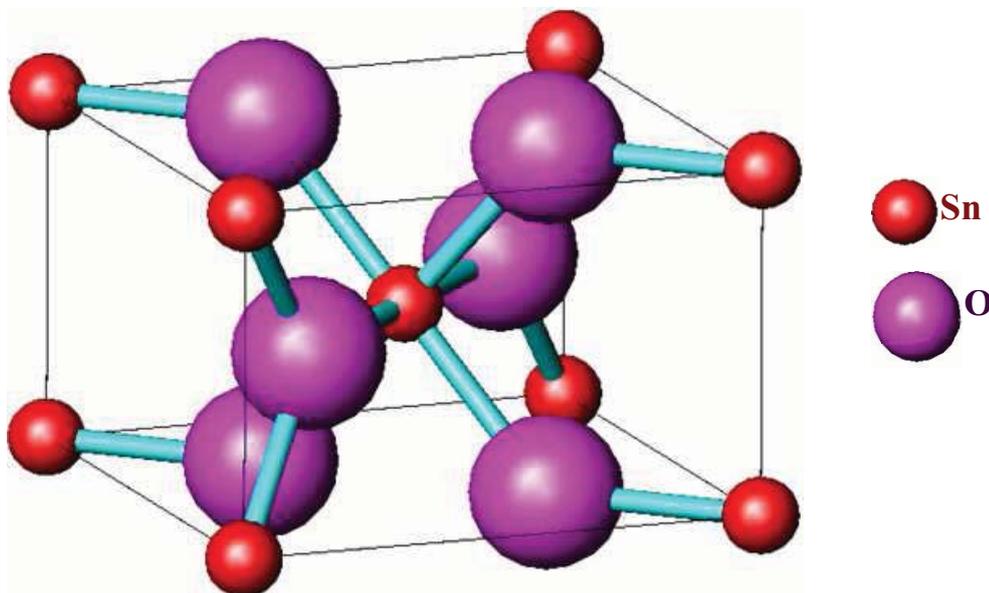


Рис. 1. Элементарная ячейка структуры типа рутила.

Все атомы занимают частные позиции, а общие позиции (их кратность равна 16) остаются незанятыми. Атомы олова расположены в вершинах и в центре элементарной ячейки. Координаты позиций кислородных атомов зависят от некоторого переменного параметра x , который можно определить экспериментально. В результате исследования и уточнения кристаллической структуры диоксида олова удалось установить, что в SnO₂ $x = 0.307$. В целом структура рутила описывается двумя независимыми параметрами, c/a и x . Но если между c/a и x соблюдается соотношение: $8x = 2 + (c/a)$, то все расстояния Sn-O становятся одинаковыми и число параметров сокращается до 1. Тогда возможны два крайних случая: 1) правильная октаэдрическая координация атомов Sn; и 2) координация атомов

кислорода в форме правильного треугольника. Экспериментально установлено, что в диоксиде олова SnO_2 структура существенно ближе к первому случаю. [2]

Определим координационное окружение отдельных атомов. Атом олова, расположенный в центре элементарной ячейки ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), находится в октаэдрическом окружении шести кислородных атомов. Атомы олова в вершинах ячейки также имеют октаэдрическое окружение кислородных атомов, однако с другой ориентацией октаэдров в пространстве. Атомы кислорода находятся в центрах треугольников, образуемых атомами олова, то есть занимают позицию в вершинах октаэдров SnO_6 . Это означает, что каждый такой кислородный атом принадлежит одновременно трем октаэдрам. Таким образом, координационное число для атомов Sn равно шести, а для атомов кислорода – трём. Октаэдры в соседних ячейках имеют общие ребра и образуют бесконечные цепочки. Все октаэдры сочленены друг с другом таким образом, что возникает трехмерная каркасная структура:

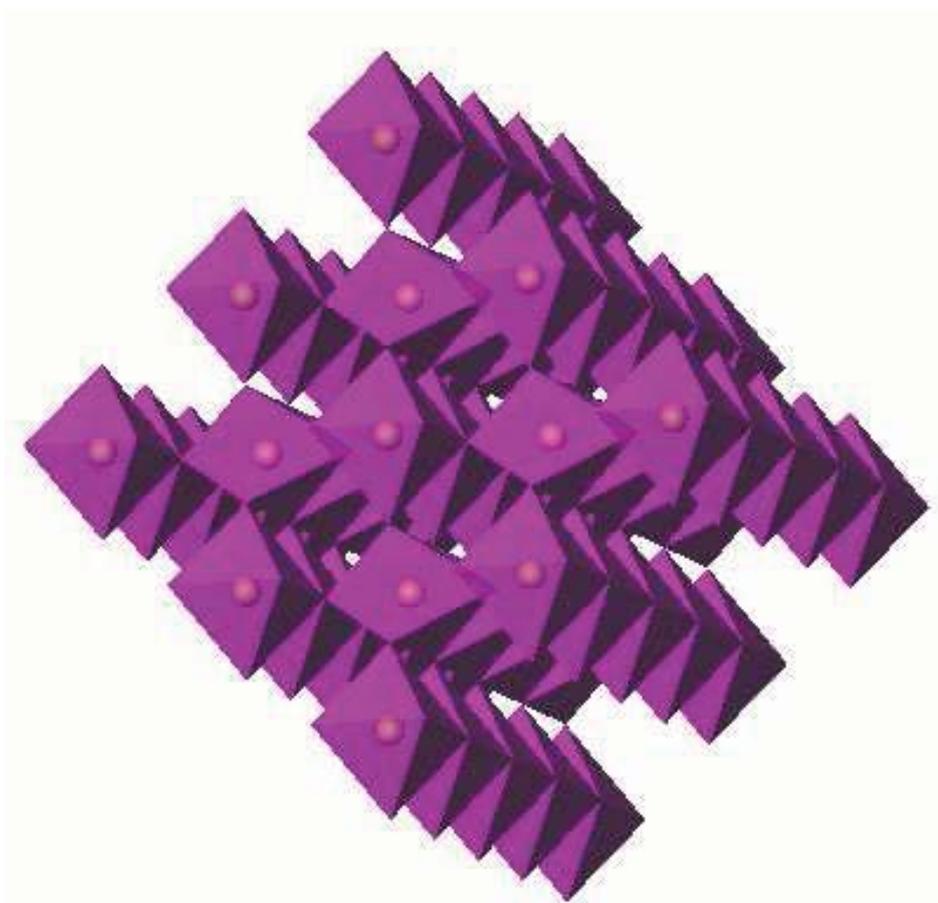


Рис. 2. Фрагмент каркасной структуры типа рутила

1.2. Методы синтеза оксидных материалов на основе переходных металлов

Синтез подобных соединений может быть осуществлен несколькими способами[3]:

1. Керамический метод состоит в совместном высокотемпературном отжиге оксидов металлов. Этот метод требует высоких температур и длительного отжига, и в тоже время не всегда дает равномерное распределение катионов и анионов в кристаллической структуре.
2. Соосаждение органических солей соответствующих металлов и дальнейший совместный отжиг. Эта методика позволяет снизить температуру отжига и получить однородные образцы, но не всегда применима из-за большого различия рН осаждения солей различных металлов.
3. Метод соосаждения гидроксидов переходных металлов и их дальнейший отжиг. Относительно небольшое различие значений рН осаждения гидроксидов переходных металлов позволяет получить однородные образцы с равномерным распределением катионов в структуре.

1.3. Эффект Мессбауэра

Эффект Мессбауэра заключается в испускании (в источнике) и поглощении (в поглотителе) гамма-квантов ядрами, связанными в твёрдом веществе, без потери энергии излучения на процессе отдачи. В этом случае, испускаемые распадающимся ядром гамма-кванты характеризуются очень малой шириной (Γ) распределения по энергии. Так, например, для мессбауэровского нуклида ^{119}Sn отношение Γ к энергии гамма-квантов ($E_\gamma=23,8$ кэВ) составляет величину порядка. Такое высокое разрешение позволяет выявить эффекты, обусловленные влиянием на резонансное ядро кристаллической решетки в исследуемом веществе.

Модуляция энергии гамма-квантов осуществляется с помощью эффекта Доплера: источник движется относительно поглотителя со скоростью v , что приводит к изменению энергии гамма-кванта на величину [4]

$$\delta = \frac{v}{c} E_\gamma, \quad (1)$$

где E_γ – энергия гамма-кванта, c – скорость света. Таким образом, мессбауэровский спектр представляет собой зависимость интенсивности поглощения гамма-квантов в поглотителе (которым обычно является исследуемое вещество), от относительной скорости источника v . Для получения полной картины, как правило, требуются небольшие скорости порядка нескольких миллиметров в секунду.

1.3.1. Параметры мессбауэровских спектров

Химический (изомерный сдвиг)

Химический (изомерный) сдвиг δ проявляется в спектре в виде смещения центра тяжести пика резонансного поглощения от нулевой скорости. Причина его возникновения – различное «химическое» окружение резонансных ядер в исследуемом веществе и источнике резонансных гамма-квантов.

Знак и величина δ , как показано в работе [4], определяются выражением:

$$\delta = \frac{4\pi}{5} e^2 Z R^2 \frac{\Delta R}{R} \left\{ |\Psi(0)_{II}^2| - |\Psi(0)_{II}^2| \right\}, \quad (2)$$

где: e – заряд электрона, Z – заряд ядра, R – средний радиус ядра $R = (R_b + R_o)/2$, (R_b , R_o – радиус ядра в основном и возбужденном состояниях, соответственно), ΔR – изменение радиуса ядра при переходе из возбужденного состояния в основное, $|\Psi(0)|_{II}^2$ и $|\Psi(0)|_{II}^2$ – электронная плотность на ядре резонансного атома в поглотителе и источнике соответственно.

Поскольку излучают и поглощают ядра одного и того же нуклида, величина отношения $\Delta R/R$ является константой, характеризующей данный нуклид ($\Delta R/R (^{119}\text{Sn}) > 0$). Таким образом, химический сдвиг определяется только значениями электронных плотностей на ядрах резонансных атомов в источнике и поглотителе.

Плотность электронного заряда на ядре $|\Psi(0)|^2$ в основном определяется s -электронами различных оболочек, для которых орбитальный момент $l = 0$, поэтому изомерный сдвиг зависит от заселенности s -состояний атомов, участвующих в ядерном гамма-резонансе:

$$|\Psi(0)|^2 = |\Psi_{Si}(0)|^2, \quad (3)$$

где $|\Psi_{Si}(0)|^2$ – плотность электронного обмена заряда от i -го s -электрона.

Электроны других оболочек (p , d , f) могут в разной степени оказывать косвенное влияние на величину $|\Psi(0)|^2(\delta)$ посредством частичного экранирования s -электронов или образования с s -орбиталями гибридных состояний, что в общем случае требует учета их присутствия при интерпретации значений химических сдвигов. К настоящему времени для многих мессбауэровских нуклидов построены диаграммы, позволяющие связать значения химического сдвига с заселенностью различных оболочек резонансного атома [4].

Квадрупольное расщепление

Квадрупольное расщепление проявляется в тех случаях, когда ядро резонансного атома, обладающее отличным от нуля квадрупольным моментом eQ (Q – ядерная постоянная, характеризующая только определенный мессбауэровский нуклид), находится в неоднородном атоме. Для многих мессбауэровских нуклидов спин основного состояния I_0 равен $1/2$, что соответствует сферической симметрии распределения ядерного заряда и, следовательно, нулевому значению eQ . В то же время, ядра, находящиеся в возбужденном состоянии, как правило, характеризуются несферическим распределением ядерного заряда и обладают $eQ \neq 0$. При этом для перехода $I_0 = 1/2 \rightarrow I_b = 3/2$, в мессбауэровском спектре появляются две линии, расстояние между которыми (Δ) определяется выражением:

$$\Delta = \frac{e^2 q Q}{2}, \quad (4)$$

где q – градиент электрического поля, обусловленный внешними зарядами.

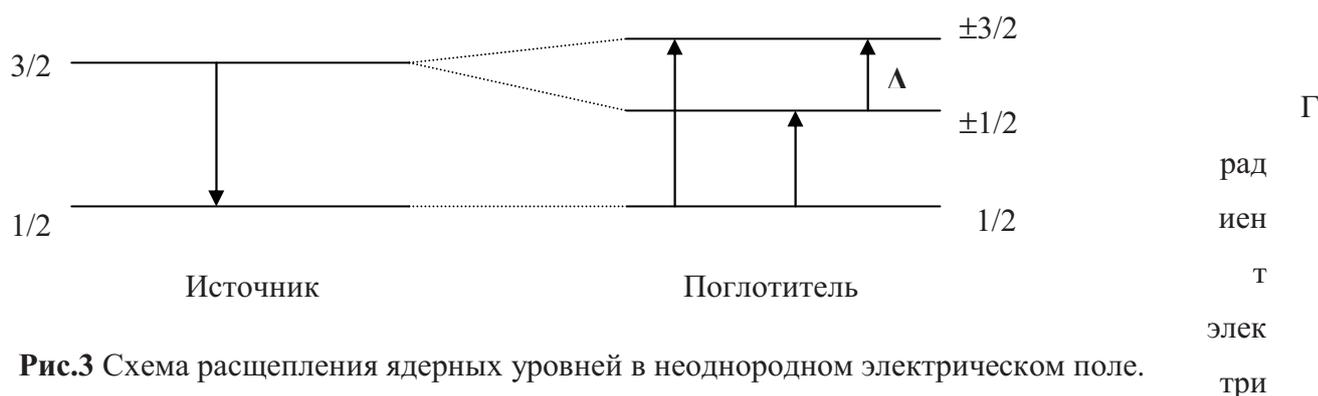


Рис.3 Схема расщепления ядерных уровней в неоднородном электрическом поле.

электрического поля на ядре определяется двумя факторами:

1. Геометрией расположения и эффективными зарядами ионов, окружающих резонансное ядро в исследуемом веществе;
2. Электронной конфигурацией самого мессбауэровского атома.

Таким образом, в общем случае квадрупольное расщепление мессбауэровского атома содержит в себе информацию о структуре его окружения и о собственных валентных состояниях [5].

Магнитное сверхтонкое расщепление

Действие магнитного поля H на ядро со спином приводит к появлению системы из $2I+1$ подуровней, энергия которых определяется выражением [5]:

$$E_M = -\frac{\mu H m_1}{I} = -g\mu_N H m_1; \quad (5)$$

где: μ - магнитный момент ядра, g - ядерный g -фактор, μ_N - ядерный магнетон Бора, m_1 - проекция I на H ($m_1 = I, I-1, \dots, -I+1, -I$).

В случае перехода $I_0 = 1/2 \rightarrow I_B = 3/2$, поглощение гамма-квантов происходит с одного из двух энергетических подуровней основного состояния ($I = 1/2; m_1 = \pm 1/2$) на каждый и четырех подуровней возбужденного состояния ($I = 3/2; m_1 = \pm 1/2; \pm 3/2$) (рис.4). В мессбауэровском спектре шесть разрешенных переходов ($\Delta m = 0, \pm 1$) проявляются в виде сверхтонкого секстета, параметры которого позволяют вычислить величину сверхтонкого поля, действующего на ядро.

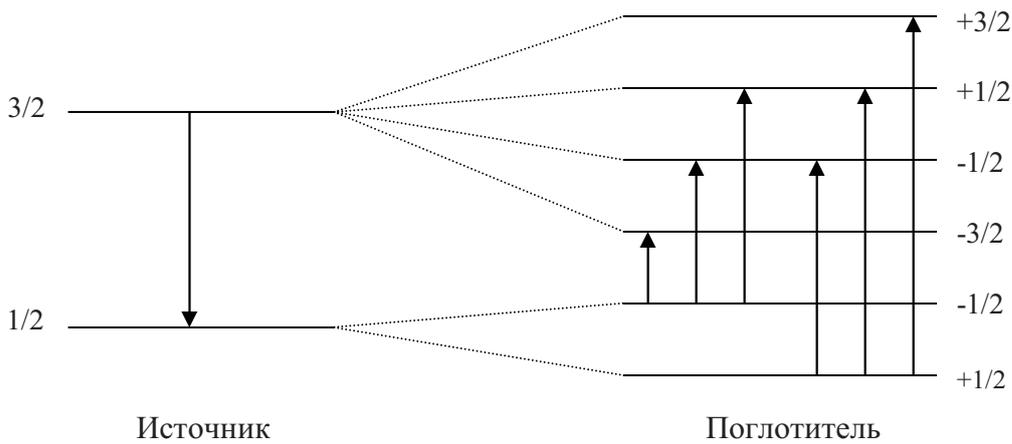


Рис.4 Расщепление ядерных уровней ^{57}Fe в магнитном поле.

Значение внутреннего поля H на ядрах резонансных атомов при заданной температуре является дополнительным параметром мессбауэровского спектра исследуемого вещества, по значению которого можно однозначно различить неэквивалентные ионы, даже если они находятся в одинаковом валентном состоянии и сходном атомном окружении, но содержатся в двух фазах с различными точками магнитного упорядочения (температура Нееля или температура Кюри).

1.3.2. Зондовая мессбауэровская спектроскопия

Зондовый вариант мессбауэровской спектроскопии основан на измерении мессбауэровских спектров на ядрах примесных катионов (мессбауэровских нуклидов), введенных в малых количествах в структуру изучаемого соединения. Использование примесных атомов в качестве мессбауэровских зондов позволяет использовать данный метод для соединений, не содержащих мессбауэровские нуклиды в качестве основных компонентов, то есть значительно расширяет область применения мессбауэровской спектроскопии.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные вещества

SnCl₂ (ч.д.а.);

Раствор FeCl₃ (0.36 М);

Раствор HNO₃ (1 М);

Раствор NH₃ (25%);

Дистиллированная вода.

2.2. Методика приготовления образцов

При допировании соединений примесными атомами, а также для приготовления твердых растворов использование классических керамических методик, заключающихся в смещении исходных оксидов и последующим отжигом, существенно затрудняет образование гомогенных соединений, т.е. распределение изоморфных катионов в структуре уже не будет носить равномерный характер. Поэтому для приготовления образцов на первой стадии гидроксиды исходных металлов одновременно соосаждались, для достижения максимально равновесного распределения катионов в структуре, небольшим избытком раствора аммиака.

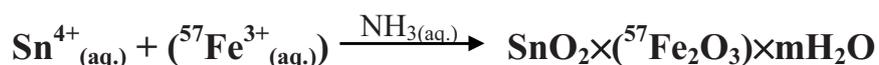
В качестве исходных компонентов были использованы раствор нитрата олова (IV) и раствор хлорида железа (III). Раствор Sn(NO₃)₄ был приготовлен растворением SnCl₂ в HNO₃ (1 М):



Концентрация полученного раствора определялась гравиметрически.

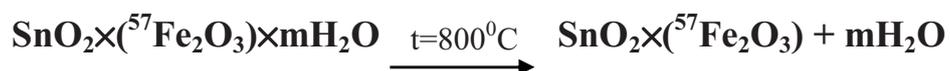
Синтез SnO₂, содержащий малые количества примесных атомов ⁵⁷Fe (1%; 3%; 5%; 10%), включал в себя несколько стадий.

На первой стадии из раствора стехиометрической смеси солей ⁵⁷Fe³⁺ и Sn⁴⁺ раствором аммиака соосаждались гидроксиды железа и олова. Приливание раствора стехиометрической смеси солей исходных катионов к раствору избытка аммиака проводилось для одновременного превышения произведения растворимости всех гидроксидов (ПР(Fe(OH)₃)=6,3·10⁻³⁸; ПР(Sn(OH)₄)=1,0·10⁻⁵⁷).

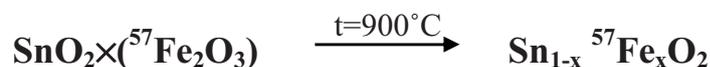


Полученная гомогенная смесь гидроксидов отфильтровывалась, промывалась дистиллированной водой и высушивалась.

На второй стадии синтеза смесь гидроксидов подвергалась предварительному отжигу на воздухе при 800 °С в течение 6 часов до полного обезвоживания.



Затем смесь отжигалась при температуре 900°C в течение нескольких дней. Однофазность полученных образцов контролировалась методами мессбауэровской спектроскопии и РФА.



Была получена серия из четырех образцов $\text{Sn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_2$ с различным содержанием железа ($x=0.01$; $x=0.03$; $x=0.05$; $x=0.1$).

Для уточнения параметров решетки при рентгенофазовом анализе полученные образцы смешивались с оксидом алюминия Al_2O_3 в отношении 1:1.

2.3. Методы диагностики образцов

Мессбауэровская спектроскопия. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe и ^{119}Sn были получены на спектрометре электродинамического типа с постоянным ускорением. В качестве источников использовались $\text{Ba}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ и ^{57}Fe , нанесенные на родиевую подложку.

Рентгенофазный анализ. Рентгеновскую съемку образцов проводили на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДР-01 РАДИАН ($\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}$) с шагом 0.02° . для интерпретации полученных дифрактограмм использовалась компьютерные программы "Profan" и "Powder".

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Рентгенофазовый анализ $\text{SnO}_2:^{57}\text{Fe}$

На основании проведенного рентгенофазового анализа (рис. 5) можно сделать заключение о том, что искомая фаза SnO_2 была получена.

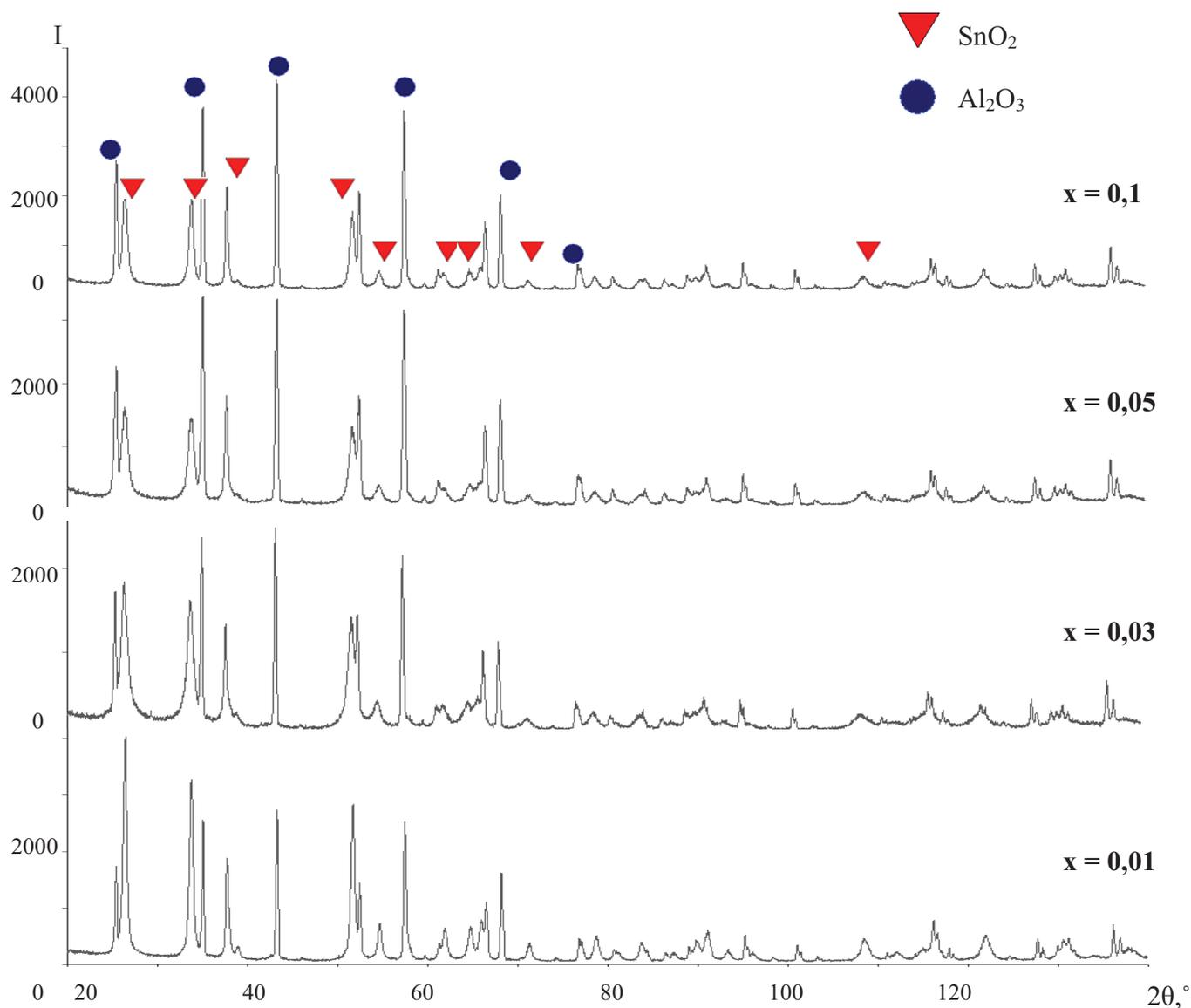


Рис.5. Рентгенограммы образцов $\text{SnO}_2:^{57}\text{Fe}$

Дифрактограммы всех образцов серии твердых растворов $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$) схожи между собой, а также с дифрактограммой незамещенного SnO_2 , со структурой рутила (на рентгенограммах отмечены линии, соответствующие фазе корунда Al_2O_3 , использованного в качестве внутреннего стандарта).

Табл. 1. Параметры решетки для полученных образцов $\text{Sn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_2$.

x	a, b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0	4,7382(4)	3,1871(1)	71,55(1)
0,01	4,735(2)	3,188(3)	71,48(4)
0,03	4,729(4)	3,180(6)	71,12(7)
0,05	4,728(4)	3,179(6)	71,06(7)
0,1	4,733(3)	3,185(6)	71,35(7)

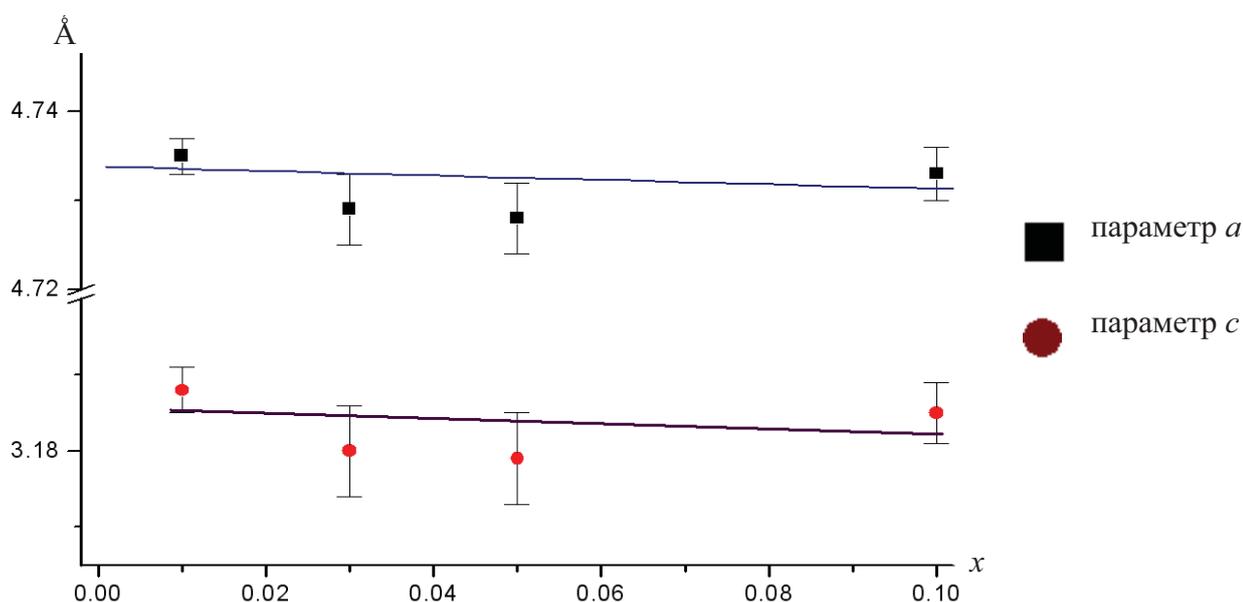


Рис. 6. Зависимость параметров a и c от содержания железа x в SnO_2 .

В результате уточнения параметров решеток для всех составов было показано (табл.1, рис.6), что вне зависимости от содержания железа в данной серии твердых растворов, параметры решетки остаются практически неизменными и достаточно близки к чистому SnO_2 ($a = 4,7382(4)$ Å , $c = 3,1871(1)$ Å [1]). Этот факт может быть обусловлен незначительным отличием ионных радиусов катионов Sn^{4+} ($R_{\text{Sn}^{4+}} = 0,83$ Å) и Fe^{3+} ($R_{\text{Fe}^{3+}} = 0,79$ Å). Кроме того, в соответствии с фазовой диаграммой системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ (рис.7) возможно образование твердых растворов на основе SnO_2 с ограниченной областью растворимости.

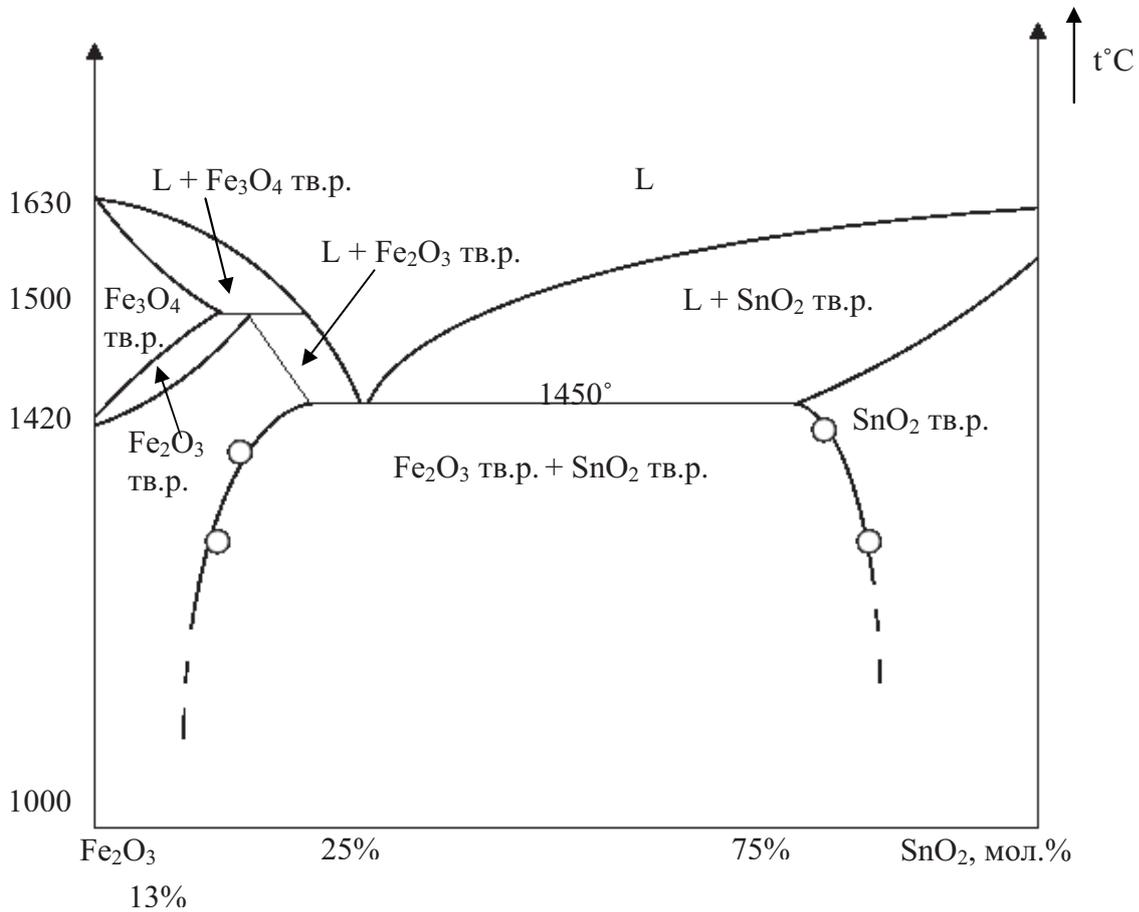


Рис.7. Фазовая диаграмма системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ [6].

^{57}Fe

Для выявления степени влияния легирующих добавок железа на локальную структуру SnO_2 были измерены мессбауэровские спектры на ядрах атомов ^{119}Sn при комнатной температуре. Все спектры (рис. 8,9,10,11) представляют собой плохоразрешенные квадрупольные дублеты, по своим сверхтонким параметрам близкие к незамещенному оксиду олова (IV) (табл.2). Такие небольшие отличия в спектрах ^{119}Sn твердых растворов позволяют судить о незначительном влиянии примесных катионов железа на структуру локального окружения катионов олова. По значениям химических сдвигов ($\delta \approx 0$ мм/с) для всех составов можно констатировать, что во всех образцах олово находится в формальной степени окисления “+4”, а небольшие значения квадрупольных расщеплений ($\Delta \sim 0.5$ мм/с) свидетельствуют о высокой симметрии локального кристаллографического окружения катионов Sn^{4+} .

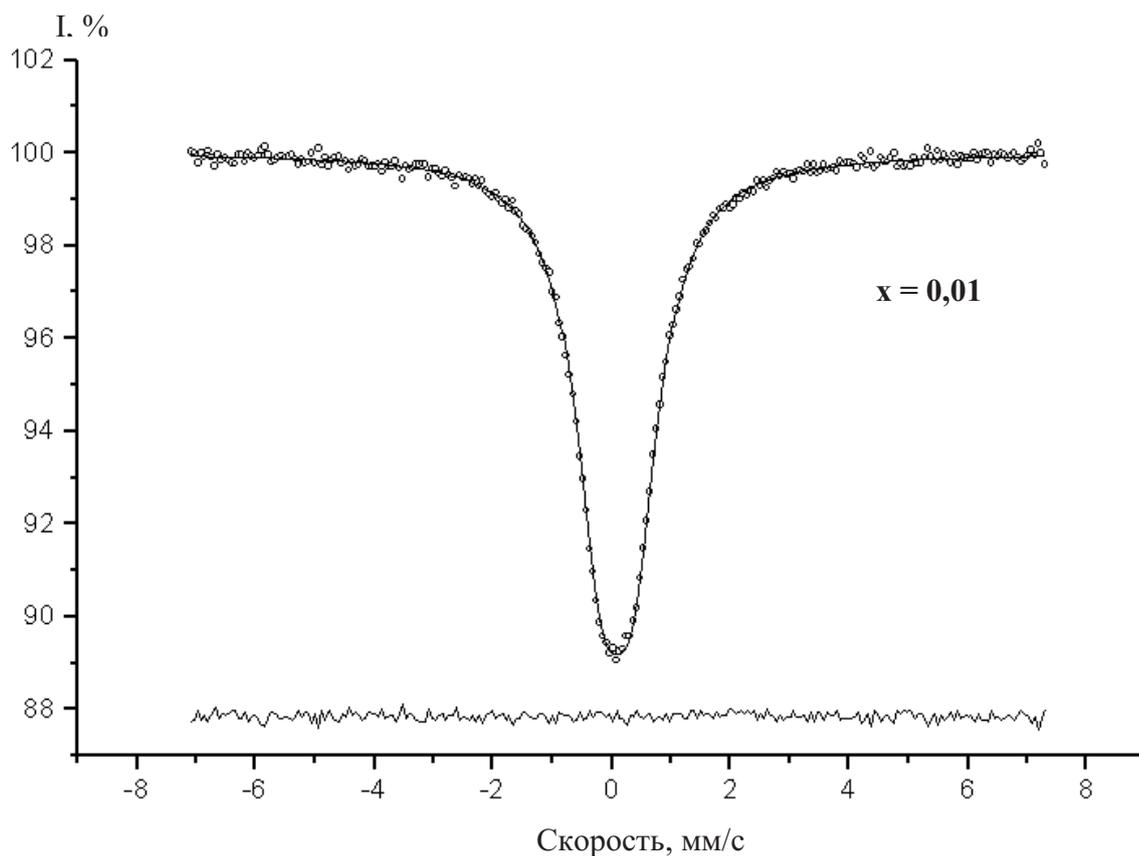


Рис.8. Мессбауэровский спектр $\text{Sn}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_2$, измеренный при $T = 300\text{K}$

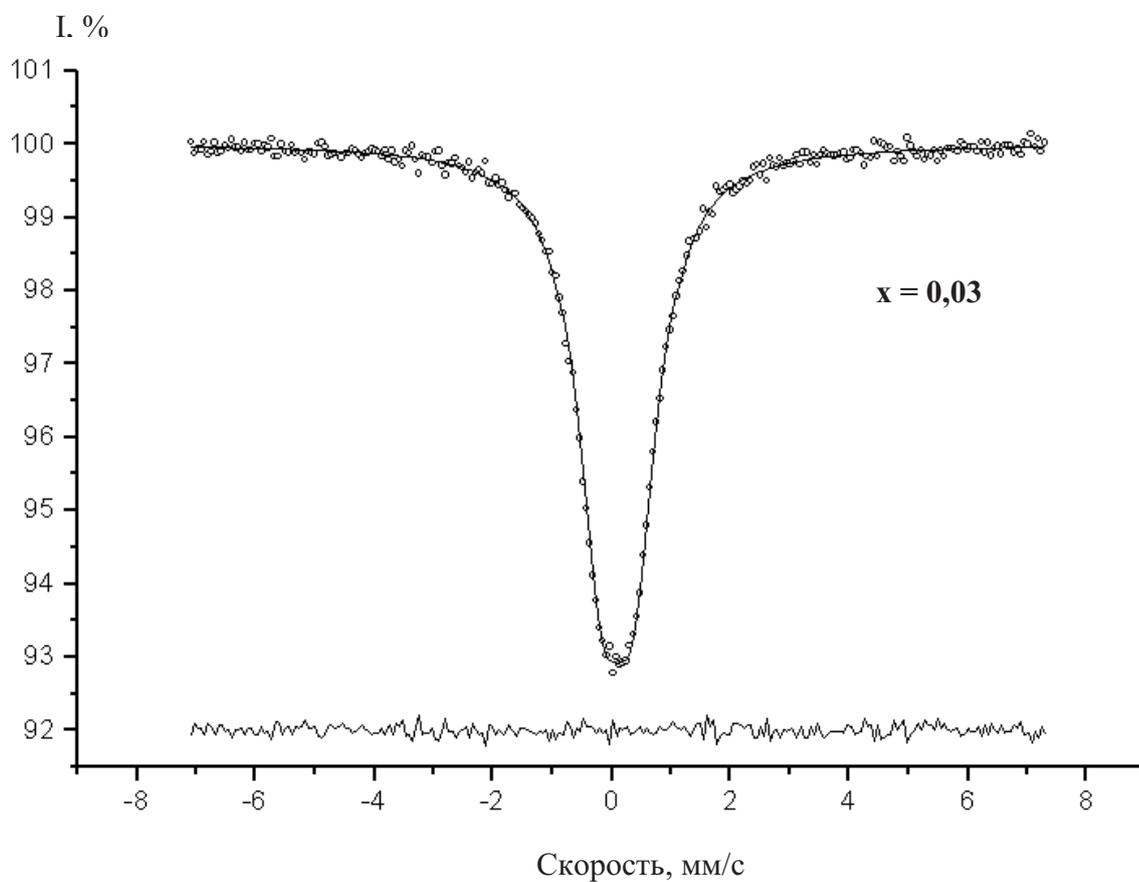


Рис.9. Мессбауэровский спектр $\text{Sn}_{0,97}^{57}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_2$, измеренный при $T = 300\text{K}$

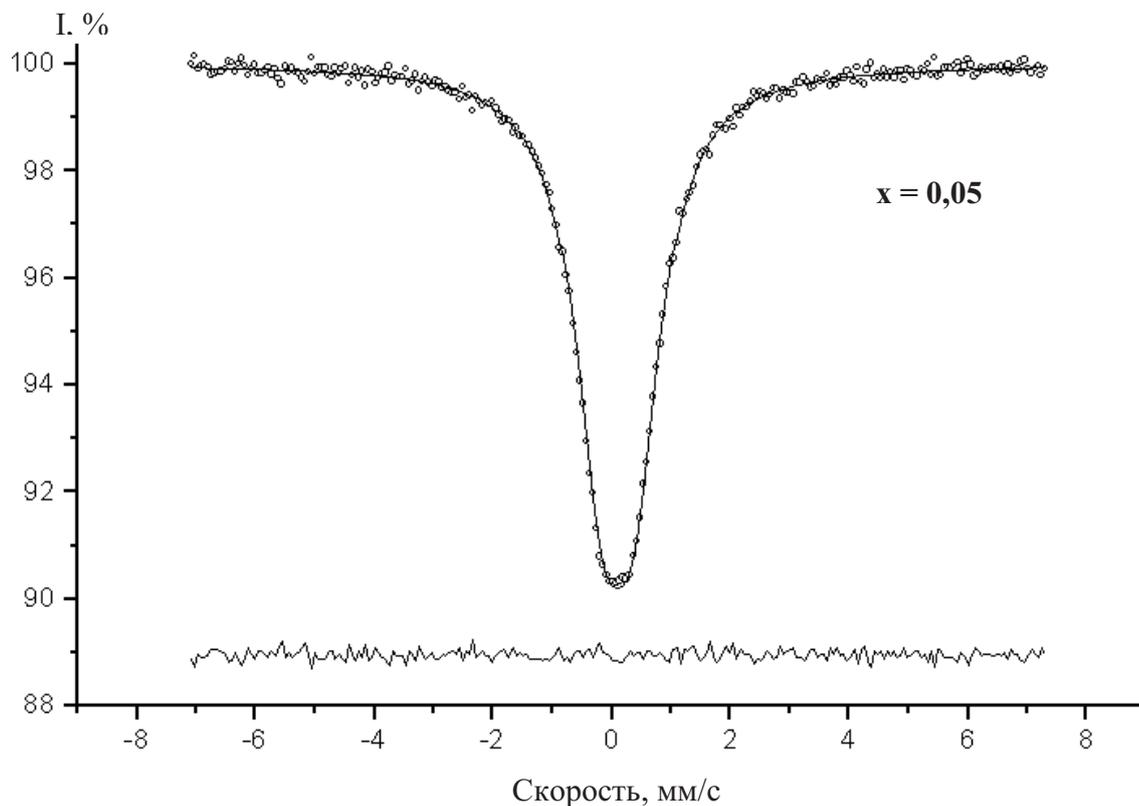


Рис.10. Мессбауэровский спектр $\text{Sn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_2$, измеренный при $T = 300\text{K}$

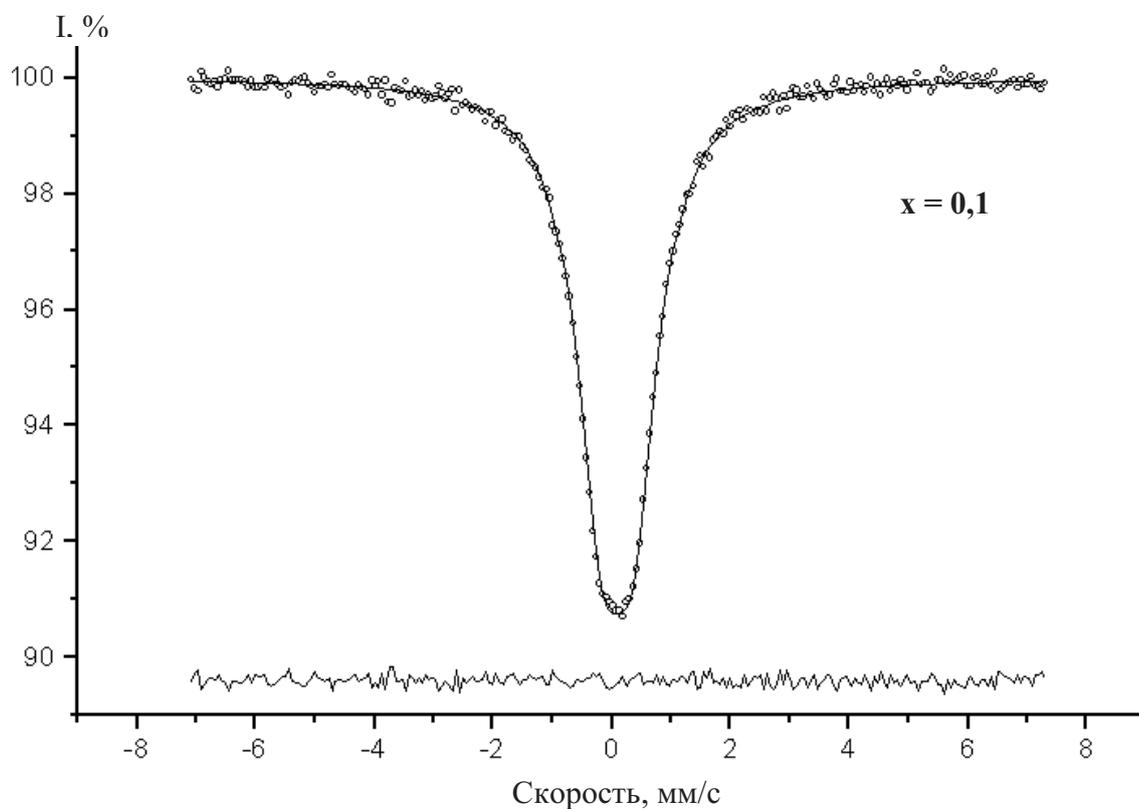


Рис.11. Мессбауэровский спектр $\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$, измеренный при $T = 300\text{K}$

Табл. 2. Параметры мессбауэровских спектров ^{119}Sn для образцов $\text{Sn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_2$

x	δ, мм/с	Δ, мм/с	$\Gamma_{1/2}$, мм
0,01	0,00(1)	0,54	1,07(1)
0,03	0,01(1)	0,54	0,98(1)
0,05	0,01(1)	0,54	1,11(1)
0,10	0,01(1)	0,54	1,00(1)

В соответствии с полученными результатами может сложиться впечатление, что примесные атомы железа могли не внедриться в структуру SnO_2 , а образовать собственную фазу, например, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Такую примесь может быть не видно на дифрактограмме ввиду малого ее количества.

Авторами работ [7,8] примесные катионы железа были введены в структуру SnO_2 , однако для подтверждения стабилизации этих атомов в катионных позициях оксида олова необходимо было измерить мессбауэровские спектры на ядрах примесных атомов ^{57}Fe . В работе были измерены спектры на ядрах ^{57}Fe всех образцов серии твердых растворов $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$). Полученные спектры представлены на рис. 12, 13, 14, 15.

Математическая обработка этих спектров показала, что все они представляют собой сложную суперпозицию нескольких компонент. В случае спектров образцов составов $\text{Sn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ разложение спектров показало присутствие двух компонент, каждая из которой представляет собой квадрупольный дублет с различным значением как химического сдвига (δ), так и квадрупольного расщепления (Δ) (табл.3). Кроме того, интенсивность компоненты спектра с бóльшим значением квадрупольного расщепления уменьшается по мере снижения концентрации примесных катионов железа. Значения химических сдвигов всех парциальных спектров для полученной серии позволяют однозначно приписать всем катионам железа формальную степень окисления “+3”.

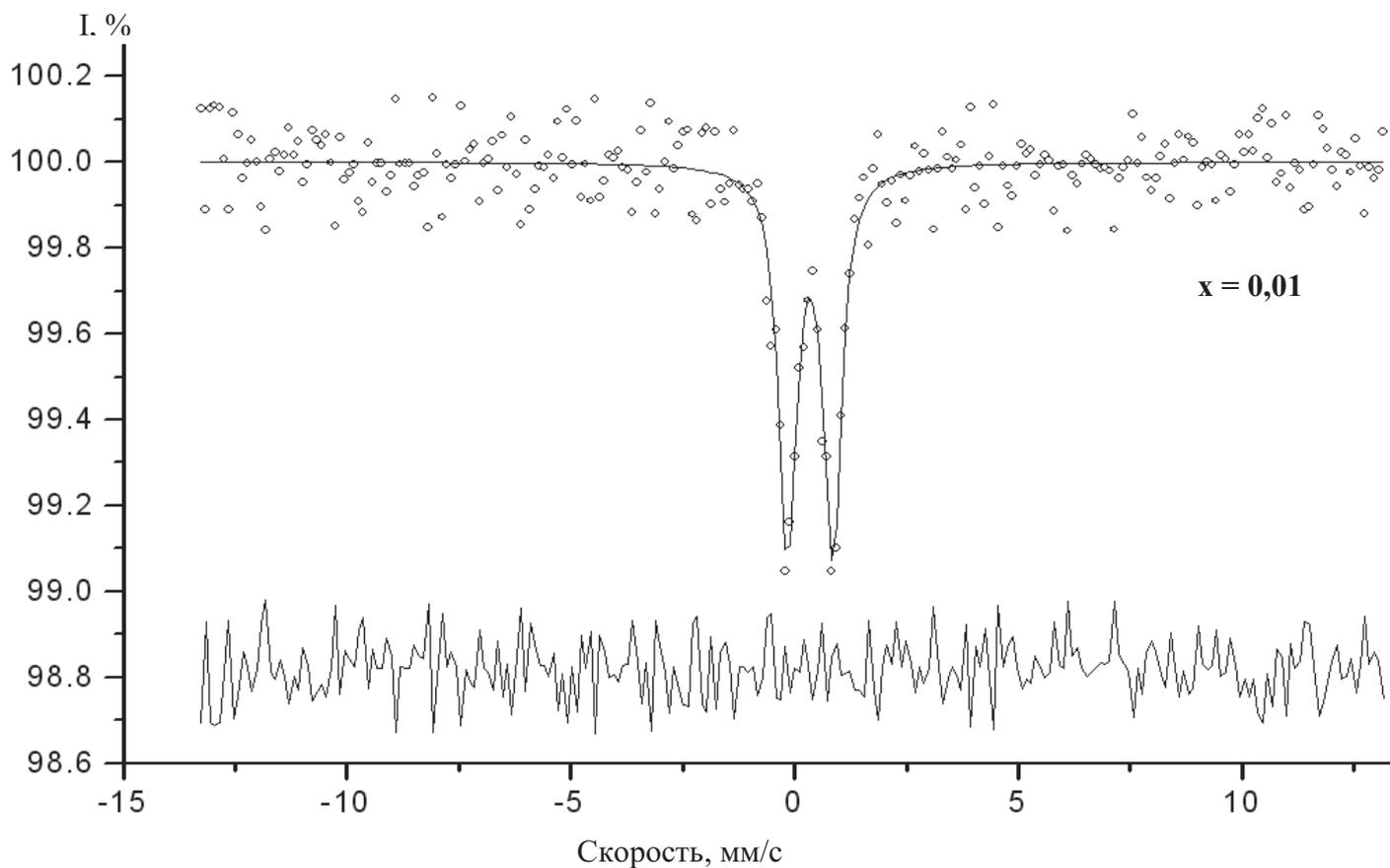


Рис.12. Мессбауэровский спектр $\text{Sn}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_2$, измеренный по ^{57}Fe при $T = 300\text{K}$

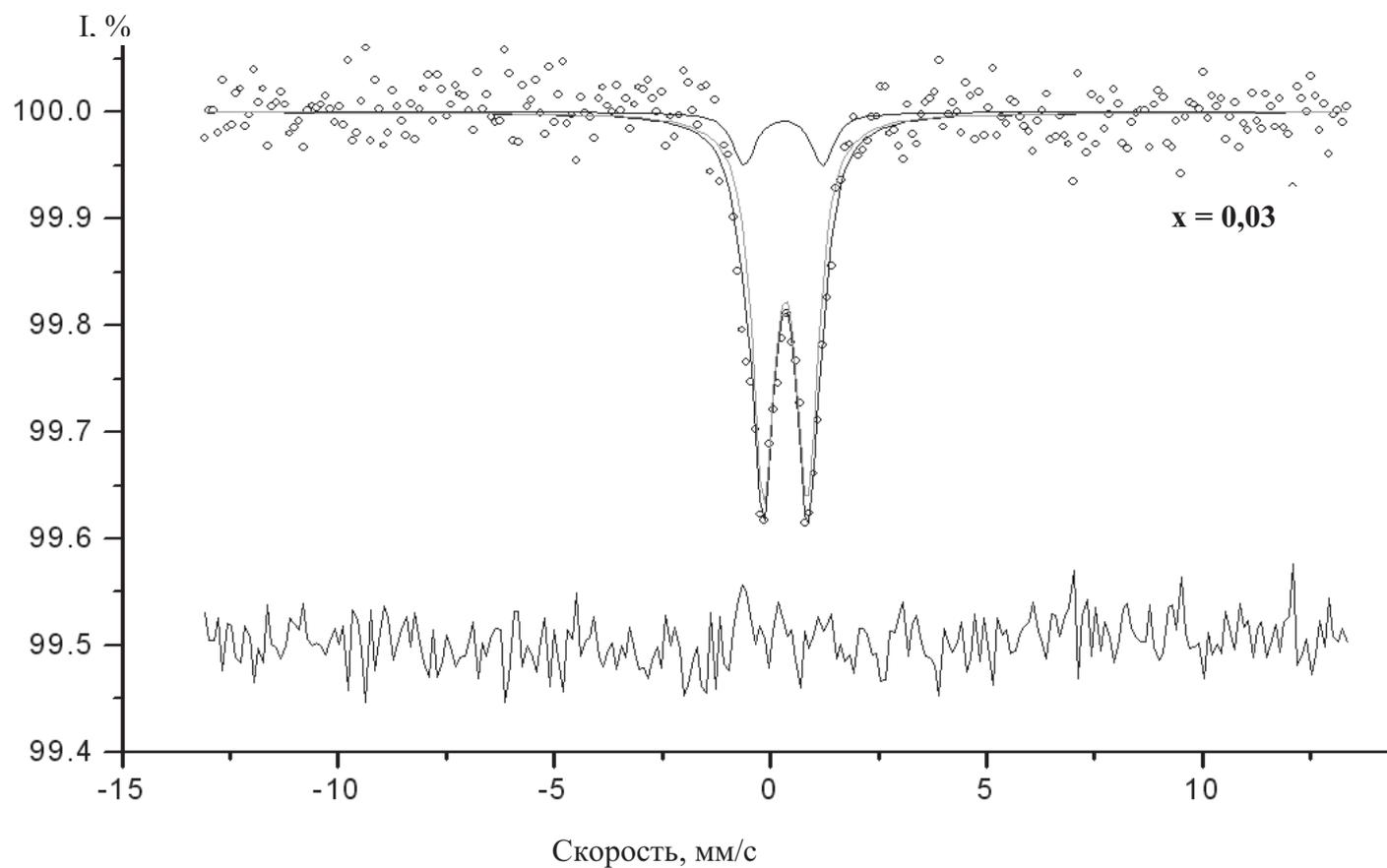


Рис.13. Мессбауэровский спектр $\text{Sn}_{0,97}^{57}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_2$, измеренный по ^{57}Fe при $T = 300\text{K}$

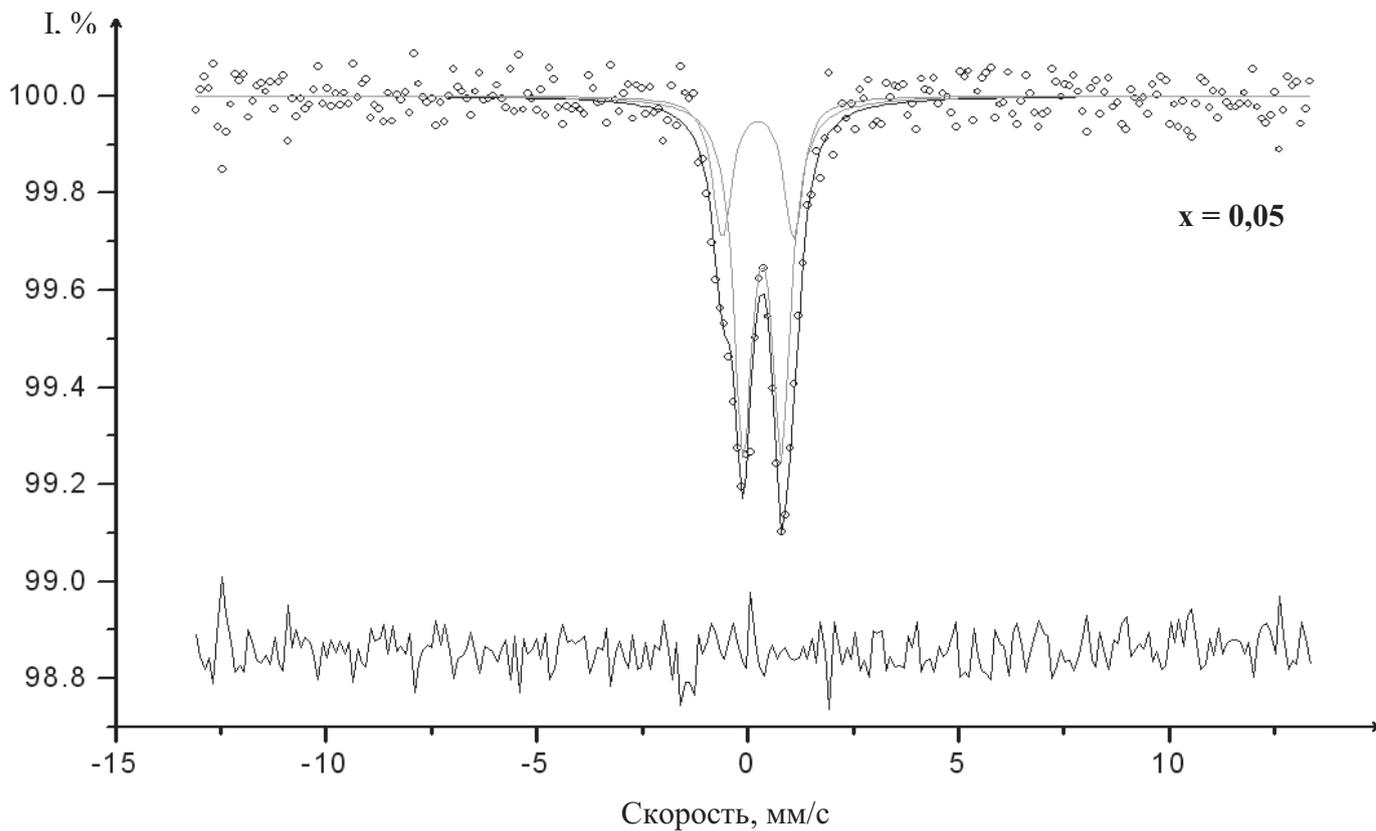


Рис. 14 Мессбауэровские спектры $\text{Sn}_{0,95}^{57}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_2$, снятые по ^{57}Fe при $T = 300\text{K}$

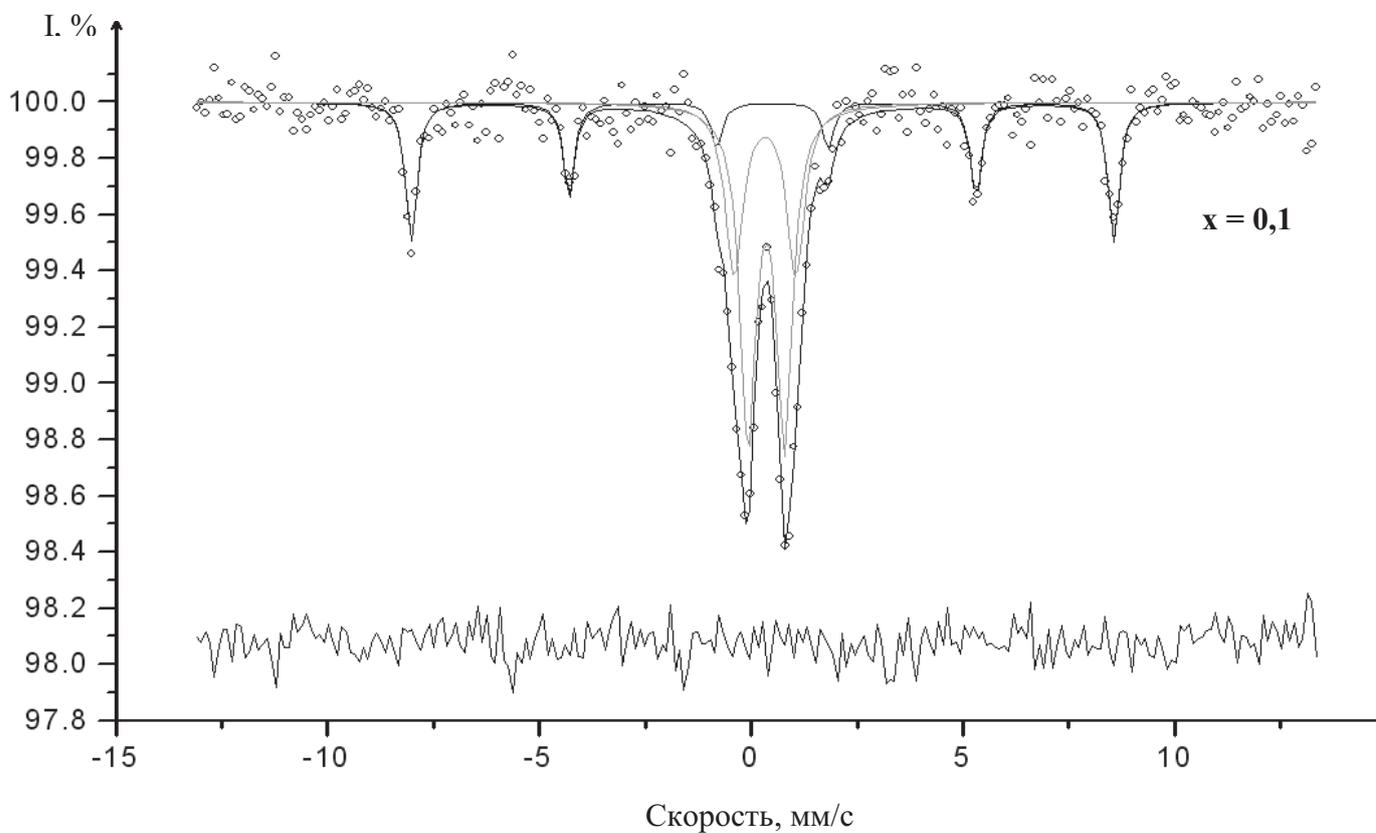


Рис.15. Мессбауэровские спектры $\text{Sn}_{0,9}^{57}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$, снятые по ^{57}Fe при $T = 300\text{K}$

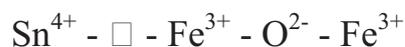
Табл. 3. Параметры мессбауэровских спектров ^{57}Fe для образцов $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$

х	позиция	δ , мм/с	Δ , мм/с	Н, кЭ	$\Gamma_{1/2}$, мм	S, %	
0.01	1	0.35(5)	0.10(4)	-	0.5(1)	100	В случа е образ ца с макси мальн ым содер
0.03	1	0.30(8)	1.80(2)	-	0.62(5)	13(7)	
	2	0.35(1)	1.02(4)	-	0.62(5)	87(7)	
0.05	1	0.35(1)	0.91(2)	-	0.52(3)	70(6)	
	2	0.24(2)	1.69(6)	-	0.54(8)	30(6)	
0.10	1	0.39(3)	-0.24(2)	515.2(7)	0.32(3)	27(2)	
	2	0.36(1)	0.86(3)	-	0.45(3)	46(7)	
	3	0.32(1)	1.46(8)	-	0.49(7)	26(7)	

жанием катионов железа ($x = 0.10$) в спектре ^{57}Fe присутствует третья компонента, соответствующая катионам железа в магнитоупорядоченном при комнатной температуре соединении (рис.15). По своим параметрам эту компоненту можно однозначно отнести к фазе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, сверхтонкие параметры которой (табл.3) соответствуют литературным данным [9]. Таким образом, часть атомов железа в данном образце не вошла в структуру и образовала собственную фазу. Из соотношения площадей парциальных спектров для этого образца было получено значение максимальной растворимости катионов Fe^{3+} близкое к 7.4%, что соответствует данным работы [7].

Появление почти во всех спектрах двух компонент означает, что атомы железа, попадая в структуру типа рутила занимают там две неэквивалентные позиции. Однако, исходя из кристаллического строения SnO_2 катионная позиция только одна.

Авторы работ [8] предположили, что при введении гетеровалентных катионов Fe^{3+} в такие матрицы, как SnO_2 и TiO_2 для соблюдения общей электронейтральности могут быть реализованы следующие механизмы зарядовой компенсации:



Кроме того, те же авторы считают, что таким образом примесные катионы железа в структуре SnO_2 в основном стабилизированы в октаэдрических позициях, которым

соответствует квадрупольный дублет Fe(1) с меньшим значением квадрупольного расщепления. Второй же дублет (Fe(2)) с большим значением квадрупольного расщепления может соответствовать менее симметричной позиции железа в кислородных тетраэдрах. Образование таких тетраэдров возможно в случае локализации сразу двух кислородных вакансий в ближайшем окружении примесных катионов железа.

Для независимой оценки возможности такой стабилизации катионов железа нами были проведены теоретические расчеты градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах ^{119}Sn и ^{57}Fe . Поскольку оба эти катиона обладают изотропными электронными конфигурациями, $4d^{10}5s^05p^0$ и $3d^5 (t_{2g}^3 e_g^2)$, соответственно, единственным вкладом в градиент электрического поля на этих ядрах будет решеточным, обусловленный симметрией кристаллической решетки. В случае отсутствия магнитных сверхтонких взаимодействий, квадрупольное расщепление Δ связано с ГЭП следующим выражением:

$$\Delta = \frac{e^2 q Q}{2} \sqrt{\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)}, \quad (6)$$

где eQ – квадрупольный момент ядра, eq – главная компонента тензора ГЭП (V_{zz}), η – параметр асимметрии тензора ГЭП ($V_{yy} - V_{xx}/V_{zz}$).

Расчёты проводились в рамках “ионной” модели с учётом монополярных и дипольных вкладов от каждого “сорта” ионов с варьируемыми эффективными зарядами. Использованные в расчетах кристаллографические параметры взяты из работы [1]. Монополярные (V_{ij}^m) и дипольные (V_{ij}^d) вклады в тензор ГЭП рассчитывались с помощью выражений [10]:

$$V_{ij}^m = \sum_k Z_k (3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2)r_k^{-5}; \quad (7)$$

$$V_{ij}^d = \sum_k -3 \cdot \left[(x_{ik}p_{ik})(5x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2)r_k^{-7} - (p_{ik}x_{ik} + p_{jk}x_{jk})r_k^{-5} \right], \quad (8)$$

где Z_k – эффективные заряды, x_{ik} и x_{jk} – декартовы координаты k -го иона, находящегося на расстоянии r_k от начала координат, δ_{ij} – символ Кронекера. Значение i -ой компоненты индуцированного дипольного момента k -го иона (p_{ik}) вычислялось методом последовательных итераций по формуле:

$$p_{ik} = \sum_j \alpha_{ij}^k E_j^k, \quad (9)$$

где α_{ij}^k и E_j^k - компоненты тензора поляризуемости и вектора напряжённости электрического поля, соответственно. Анализ локальной симметрии кристаллографических позиций ионов в решётке SnO_2 показал, что только анионы кислорода могут давать ненулевой вклад в V_{ij}^d . Значение поляризуемости $\alpha(\text{O}^{2-}) = 0.41 \text{ \AA}^3$ взято из работы [11].

После приведения тензора ГЭП к главным осям $\{V_{\alpha\alpha}\}_{\alpha=x,y,z}$ ($|V_{zz}| > |V_{xx}| > |V_{yy}|$) в качестве независимых параметров были выбраны $q = V_{zz}/|e|$ и $\eta = V_{xx}-V_{yy}/V_{zz}$ ($0 \leq \eta \leq 1$). В работе [12] было показано, что значение главной компоненты V_{zz} ГЭП зависит от числа включенных в расчет координационных сфер (n). Каждая сфера включает монослой элементарных ячеек, надстроенных на ячейку, содержащую реперный катион (Fe^{3+}). Анализ приведенных зависимостей показывает, что для достижения погрешности в значении V_{zz} , не превышающей заданную величину ($\xi_{\text{отн}} = 0.2\%$), достаточно ограничиться в расчетах первыми 30-ю координационными сферами.

Выбранные для расчета ГЭП величины зарядов ионов соответствовали как формальным, так и были рассчитаны с использованием модели Брауна [13]. В основе этой модели лежит предположение о зависимости эффективного заряда t -го иона от суммы его «связевых валентностей» s_i^t с его атомным окружением:

$$Z_t = \sum_i s_i^t = \sum_i \exp[(r_0 - r_i^t)/B], \quad (10)$$

где r_i^t - межатомные расстояния в полиэдрах t -го иона SnO_6 ; r_0 и B - константы, характеризующие отдельные связи Sn-O.

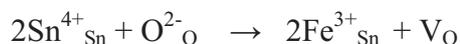
Рассчитанные и экспериментальные величины квадрупольных расщеплений на ядрах ^{119}Sn и ^{57}Fe приведены в табл. 4.

Табл. 4. Экспериментальные и рассчитанные значения квадрупольных расщеплений Δ в спектрах ^{119}Sn и ^{57}Fe в структуре $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$.

Изотоп	Модель	Заряд	$\Delta_{\text{расч}}$, мм/с	$\Delta_{\text{эксп}}$, мм/с
^{119}Sn	Формальные заряды	Sn^{+4} O^{2-}	0.45	0.54(2)
	Брауна	$\text{Sn}^{+4.01}$ $\text{O}^{1.99-}$	0.47	0.54(2)
^{57}Fe	Формальные заряды	Sn^{+4} O^{2-}	0.27	$\sim 0.9(1)$, $\sim 1.6(1)$
	Брауна	$\text{Sn}^{+4.01}$ $\text{O}^{1.99-}$	0.28	$\sim 0.9(1)$, $\sim 1.6(1)$

Наибольший вклад в отклонение экспериментальных и теоретических параметров в основном вызвано разбросом приводимых в литературе значений квадрупольных моментов ядер eQ . Однако в работах [7,8] для оксидных соединений было показано хорошее согласие экспериментальных и теоретически рассчитанных значений ГЭП. Кроме того, хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений ГЭП на ядрах ^{119}Sn позволяет предположить, что в случае катионов железа имеет место существенное искажение локального окружения этих ионов.

Для объяснения этого феномена мы обратились к возможному механизму зарядовой компенсации гетеровалентных катионов Fe^{3+} в структуре SnO_2 . В соответствии со схемой:



при введении в структуру железа, на каждые два его катиона образуется одна кислородная вакансия. Если считать, что для достижения электронейтральности вакансии локализуются вблизи примесных атомов железа, в ближайшем окружении железа кислородный полиэдр будет представлять собой тетрагональную пирамиду. Схематично этот процесс представлен на рисунке 16:

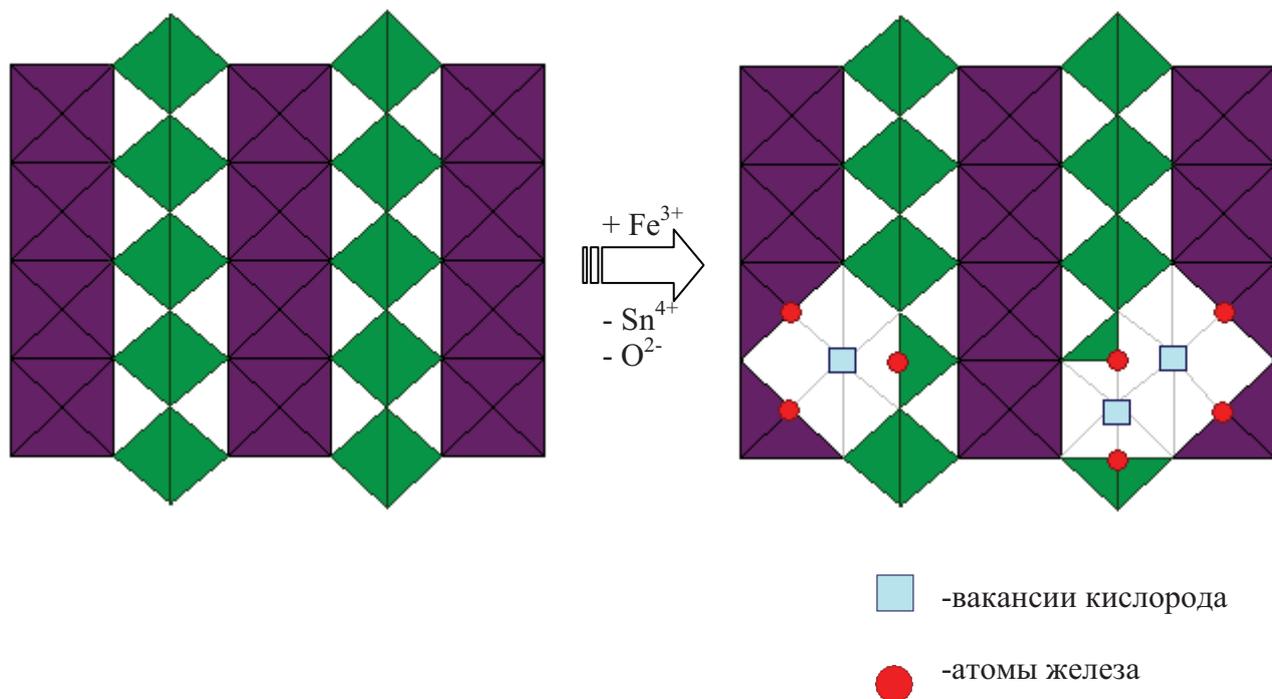


Рис. 16. Схема образования кислородных вакансий в структуре рутила.

Такое сильное понижение симметрии ближайшего окружения катионов железа отразится в спектрах существенных увеличением квадрупольного расщепления. В таком случае объяснение появления в спектре квадрупольного дублета с еще большим расщеплением Fe(2) может быть объяснено на основе приведенной схемы “встречами” таких тетрагональных пирамид в структуре с последующим образованием более низко координированного железа, например в кислородных тетраэдрах (рис.16). Косвенным доказательством применимости схемы может служить так же уменьшение вклада компоненты Fe(2) в общий спектр по мере уменьшения содержания железа, т.е. по мере уменьшения количества кислородных пирамид в структуре, вероятность их встреч также снижается.

Таким образом, гетеровалентные катионы железа внедряясь в структуру SnO_2 искажают свое локальное кислородное окружение до более низкокоординированных и низкосимметричных полиэдров. Поскольку общая концентрация таких полиэдров невелика (с учетом максимального содержания железа 7.4 мольн. %) и составляет не более 1.9 мольн. % от всех атомов кислорода, никакого существенного влияния на общую кристаллическую структуру и на мессбауэровские спектры на ядрах ^{119}Sn они не оказывают.

4. ВЫВОДЫ

1. В результате работы был синтезирован диоксид олова SnO_2 , допированный атомами ^{57}Fe , и охарактеризован методами рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119}Sn и ^{57}Fe .
2. На основании мессбауэровских спектров ^{57}Fe установлена растворимость Fe^{3+} в диоксиде олова $\text{SnO}_2 \sim 7.4\%$.
3. На основании мессбауэровских спектров показано, что примесные катионы железа находятся в формальной степени окисления «+3».
4. Доказано внедрение примесных атомов железа в виде катионов Fe^{3+} в октаэдрические позиции структуры рутила с образованием анионных вакансий и, следовательно, понижением симметрии исходной кристаллической решетки.
5. На основании мессбауэровских данных предложена схема образования кислородных вакансий в структуре рутила.
6. На основании рентгенофазового анализа и мессбауэровских спектров установлено, что введение примесных катионов Fe^{3+} в структуру рутила практически не оказывает влияния на значения параметров a и c кристаллической решетки.

5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McCarthy G., Welton J. // Powder Diffraction, 1989. 4 156
2. Вест А. Химия твердого тела. Т.1. М. : Мир, 1988. С. 262 – 267, 312 -315
3. Pari G., Mathi Jaya S., Subramoniam G., AsoKamani R. // Physical Review 1995. V.51. №23. P.576
4. Шпинель В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. М.: Наука. 1969. С.1-109
5. Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра. Принципы его применения. М.: Мир. 1966. С.1-109
6. Cassedanne Jeannine //An. Acad. bras. cienc. 1966, 38, №2, P.265-267
7. Nomura K., Barrero C.A., Sakuma J., Takeda M. // Physical Review 2007. B 75, 184411
8. Errico L.A., Renteria M., Weissmann M. // Physical Review 2005. B 72, 184425
9. Muir A.H., Ando K.J., Coogan H.M. // Mossbauer Effect Data Index 1958 - 1965. N. Y. – London – Sydney: Interscience Publ., 1966
10. Z.M. Stadnik. Electronic field gradient calculations in rare-earth iron garnets // J. Phys. Chem. Solids. 1984. V.45. N.3. P.311
11. Kirsch R., Gerard A., Wautelet M.. Local symmetry and hyperfine interactions in $A_2Fe_2O_5$ // J.Phys. C: Solid State Phys. 1974. V.7. P.3633
12. А.В. Соболев // Сверхтонкие взаимодействия, магнетизм и структура локального окружения ^{119}Sn и ^{57}Fe в анионодефицитных ферритах со структурой типа браунмиллерита // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Москва, МГУ, 2005
13. Brown I.D. Structure and Bonding in Crystals. Academic Press, New York, 1989