

УДК 539.122:534.242+539.219.1

ВЛИЯНИЕ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ СУРЬМЫ НА ИХ СПИНОВУЮ ПОЛЯРИЗАЦИЮ КАТИОНАМИ ХРОМА НА ПОВЕРХНОСТИ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА Cr_2O_3

М.И. Афанасов, М.В. Короленко, М.А. Колотыркина, П.Б. Фабричный

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

Методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{121}Sb показано, что окисление находящихся на поверхности кристаллитов Cr_2O_3 ионов Sb(III) приводит примерно к двукратному увеличению сверхтонкого поля H (^{121}Sb). Это изменение происходит в том же направлении, что и наблюдавшееся ранее для поверхностных ионов олова. Возрастание H при удалении неподеленной электронной пары указывает на то, что спиновая поляризация диамагнитных катионов Sn(IV) и Sb(V) в ферродиелектрике определяется единым механизмом – переносом спиновой плотности $3d$ -электронов от соседних парамагнитных катионов в $5s$ -орбитали зондовых ионов.

Спиновая поляризация электронной оболочки мессбауэровских диамагнитных катионов, создаваемая их окружением в магнитно-упорядоченном веществе, позволяет наблюдать в их спектре магнитное сверхтонкое расщепление ядерных уровней. Благодаря проявлению внутренних магнитных полей спектр номинально «немагнитного» зондового иона становится зависящим от катионного окружения, позволяя контролировать его состав в различных физико-химических процессах [1]. Интерпретация наблюдающихся спектральных изменений существенно осложняется вследствие существования многих возможных

механизмов спиновой поляризации, относительная значимость которых не поддается надежной теоретической оценке [2]. Среди работ, посвященных экспериментальному изучению влияния структурно-химических факторов на величину H , следует упомянуть об исследовании [3], в котором был использован оригинальный прием, основанный на введении в изучаемые ферродиелектрики двух различных мессбауэровских «наблюдателей» – ^{119}Sn (IV) и ^{121}Sb (V). С одной стороны, «изоэлектронные» катионы обладают достаточно сходными кристаллохимическими параметрами. Это позволяет ожидать, что они будут

занимать одинаковые структурные позиции (иметь одинаковое катионное окружение). С другой стороны, эти катионы различаются степенью окисления и, соответственно, ковалентностью образуемых связей, по которым возможен перенос спиновой плотности, что позволяет проследить за влиянием эффектов ковалентности на величину H . На примере сравнительного исследования феррита никеля и иттриевого феррита граната, содержащих добавки указанных мессбауэровских диамагнитных катионов, в этой работе удалось продемонстрировать зависимость эффективности спиновой поляризации от остаточной заселенности валентной оболочки зондового катиона (степени отклонения его эффективного заряда от формальной степени окисления). Значение H оказалось выше для ионов Sb(V), образующих более ковалентные связи, чем ионы Sn(IV), при этом величина отношения $(H(\text{Sb}^{\text{V}})/H(\text{Sn}^{\text{IV}}) = 1,5)$ оказалась весьма существенной, несмотря на то, что речь шла об изоэлектронных катионах двух элементов, находящихся рядом в Периодической таблице. Это обстоятельство позволяет ожидать разные значения H для катионов одного и того же элемента, не являющихся изоэлектронными, например, для катионов Sn(II) (электронная конфигурация $5s^2 5p^0$) и Sn(IV) (конфигурация $5s^0 5p^0$). Однако при экспериментальной проверке этого предположения возникает ряд трудностей, главная из которых заключается в невозможности введения этих двух катионов со столь различной электронной структурой в позиции кристаллической решетки, где они могли бы иметь равноценное магнитное окружение. Это препятствие удалось преодолеть [4] при исследовании антиферромагнитного оксида Cr_2O_3 , содержащего добавки ^{119}Sn . Мессбауэровские измерения *in situ* при температуре ниже точки Нееля Cr_2O_3 ($T_N = 308 \text{ K}$) показали, что отжиг в водороде приводит к восстановлению ионов Sn(IV), находящихся в объеме кристаллитов, и к локализации образовавшихся на поверхности ионов Sn(II) в позициях, где они продолжают подвергаться спиновой поляризации. При извлечении образца на воздух ионы Sn(II) мгновенно окисляются до Sn(IV). В этих условиях замещение неподеленной электронной пары Sn(II) на анион кислорода не должно сопровождаться изменением числа магнитных соседей олова. Это позволяет сравнить значения H , приняв, что магнитно-активное окружение ионов Sn(II) и Sn(IV) в первом приближении является эквивалентным. Спектры, полученные в антиферромагнитной области, показали [1], что $H(\text{Sn}^{\text{IV}})/H(\text{Sn}^{\text{II}}) \approx 3$, т. е. удаление оставшихся у Sn(II) валентных электронов приводит к резкому усилению спиновой поляризации олова. Такое изменение H можно объяснить переносом плотности 3d-электронов хрома в 5s-орбиталь олова. Таким образом, в этом эксперименте наблюдается спиновая поляризация, протекающая по механизму, оказавшемуся основным при сравнении сверхтонких взаимодействий изоэлектронных катионов $^{121}\text{Sb(V)}$ и $^{119}\text{Sn(IV)}$ [3]. В [5] показано, что примесные ионы

Sb(III) также могут быть локализованы на поверхности кристаллитов Cr_2O_3 . Это обстоятельство априори сделало возможным исследование зависимости спиновой поляризации от валентного состояния для новой пары мессбауэровских катионов $^{121}\text{Sb(III)}$ и $^{121}\text{Sb(V)}$.

Экспериментальная часть

Метод, по которому синтезированы использованные в работе образцы, аналогичен применявшемуся в работе [4] для поверхностного допирования Cr_2O_3 ионами $^{119}\text{Sn(II)}$. В качестве прекурсора использовали высушенный на воздухе гидратированный оксид Cr(III), содержащий соосажденные с хромом катионы $^{121}\text{Sb(V)}$ (атомное отношение Sb/Cr = 0,004). Прекурсор был помещен в кварцевый реактор и отожжен в токе водорода при 680° в течение 24 ч. Реактор имел отвод с тонкостенной измерительной ячейкой, позволяющей проводить съемку мессбауэровских спектров *in situ*. Для измерений использовали спектрометр электродинамического типа с источником $\text{Ca}^{121}\text{SnO}_3$ при 100 K.

Обработку спектров осуществляли с помощью стандартных программ. Приведенные в статье значения измеренных сдвигов даны относительно линии испускания источника.

Результаты и обсуждение

Спектр ^{121}Sb , измеренный в антиферромагнитной области *in situ* после завершения отжига прекурсора в водороде, представлен на рисунке. Расчет этого спектра, не имеющего разрешенной структуры, был выполнен в предположении, что он отвечает катионам сурьмы, занимающим идентичные структурные позиции. Это привело к получению следующего набора спектральных параметров:

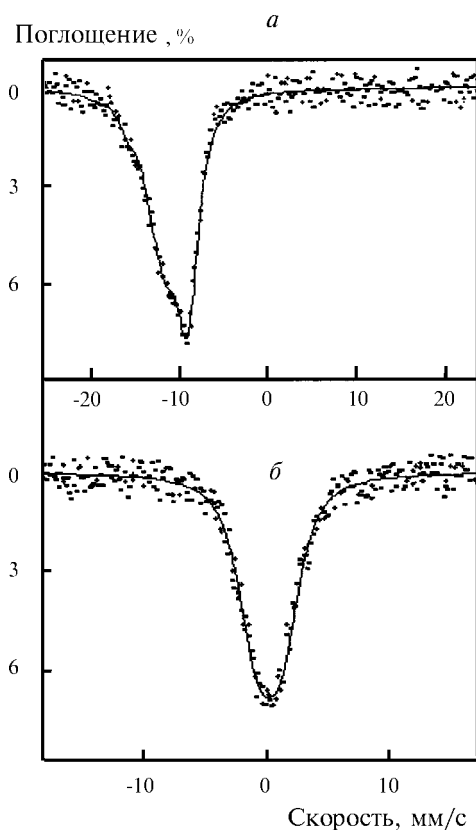
$$\delta = -10,81 \pm 0,05 \text{ мм/с}; e^2V_{zz}Q_{5/2} = 18,9 \pm 0,4 \text{ мм/с};$$

$$H = 28 \pm 5 \text{ кЭ};$$

$$\Theta = 23 \pm 11^\circ; \Gamma = 2,54 \pm 0,08 \text{ мм/с},$$

где $e^2V_{zz}Q_{5/2}$ – константа квадрупольного взаимодействия для основного состояния ^{121}Sb , Θ – угол между направлением сверхтонкого поля H и главной компонентой градиента электрического поля V_{zz} , Γ – полная ширина на полувысоте каждой отдельной компоненты структуры сверхтонкого расщепления мессбауэровского спектра.

Полученная комбинация значений δ и $e^2V_{zz}Q_{5/2}$ свидетельствует о том, что ионы сурьмы находятся в состоянии окисления +3, причем неподеленная электронная пара этих ионов является стереохимически активной, что подразумевает нахождение Sb(III) в позициях с низким координационным числом. Такой же вывод был сделан ранее для находящихся на поверхности кристаллитов Cr_2O_3 ионов Sn(II), изоэлектронных сурьме Sb(III). Несмотря на то, что полученные значения $\delta = -10,81 \text{ мм/с}$ и $e^2V_{zz}Q_{5/2} = 18,9 \text{ мм/с}$ не слишком сильно отличаются от



Мессбауэровские спектры ^{121}Sb образца Cr_2O_3 с катионами сурьмы на поверхности кристаллитов ($T_{\text{изм}} = 100 \text{ K}$): *a* – спектр, полученный *in situ* после отжига прекурсора в водороде (680° , 24 ч); *b* – спектр образца, извлеченного на воздух и дополнительно нагретого при 130°

соответствующих величин для ^{121}Sb в Sb_2O_3 ($\delta = -11,80 \pm 0,03 \text{ мм/с}$, $e^2V_{zz}Q_{5/2} = 19,2 \pm 0,3 \text{ мм/с}$), возможность образования кластеров Sb_2O_3 в исследуемом образце однозначно исключается фактом существования на ядрах сурьмы магнитного поля H , указывающего на присутствие хрома в катионном окружении Sb(III) .

После завершения съемки спектра *in situ* образец на воздухе был пересыпан из реактора в измерительную кювету, в которой ионы сурьмы имели возможность взаимодействовать с кислородом. Измерения, начатые сразу после контакта образца с воздухом, позволили обнаружить появление в спектре ранее отсутствовавшего поглощения в области нулевой скорости, что свидетельствовало об окислении части ионов Sb(III) . Этот факт,

Настоящее исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант № 01-03-32872).

*Обнаружение этого различия позволяет предвидеть возможность ситуаций, в которых некоторые реакции, успешно применявшиеся в качестве химического теста на поверхностное состояние Sn(II) , в случае Sb(III) способны потерять свою чувствительность

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фабричный П.Б. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1985. **30**. С. 143.
2. Watson P., Friman A. // Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. М., 1970.
3. Evans B.J., Swartzendruber L.J. // Phys. Rev. 1972. **6 В**. Р. 223.
4. Фабричный П.Б., Процкий А.Н., Горьков В.П. и др. // ЖЭТФ. 1981. **81**. С. 1145.
5. Афанасов М.И., Рябчиков А.А., Короленко М.В. и др. // Изв. РАН, Сер. Физ. 2001. **65**. С. 1035.

Поступила в редакцию 25.02.02

продемонстрировавший легкую доступность Sb(III) для молекул кислорода, подтвердил, что эти ионы находятся на поверхности кристаллитов. Для полного перевода сурьмы в пятивалентное состояние потребовался нагрев образца на воздухе при 130° . Поскольку такое повышение температуры не могло существенно отразиться на скорости диффузии кислорода, наличие не прореагировавших при комнатной температуре ионов Sb(III) свидетельствовало не об их локализации в объеме, а о меньшей склонности к окислению по сравнению с ионами Sn(II) , полный перевод которых в состояние Sn(IV) обычно не требует нагревания образца [4]. Таким образом, это различие* отражает более высокую электроотрицательность сурьмы по сравнению с оловом.

Анализ спектра образца, нагретого при 130° (рисунок, *b*), показал, что содержащиеся в нем ионы сурьмы могут быть охарактеризованы следующим набором параметров:

$$\delta = 0,10 \pm 0,03 \text{ мм/с}, e^2V_{zz}Q_{5/2} \approx 0 \text{ мм/с},$$

$$H = 61 \pm 4 \text{ кЭ}, \Gamma = 2,50 \text{ мм/с}.$$

Их рассмотрение показывает, что удаление неподеленной электронной пары Sb(III) , проявляющееся в резком увеличении δ и фактическом исчезновении квадрупольных взаимодействий, сопровождается возрастанием значения H , свидетельствующим об усилении спиновой поляризации сурьмы. Такое, как и при окислении Sn(II) , изменение H было бы невозможно, если бы поляризация оболочки диамагнитного катиона происходила без делокализации спиновой плотности 3d-электронов соседних парамагнитных катионов. Действительно, в этом случае должно было, напротив, наблюдаться уменьшение поля, так как внешние 5s-электроны были бы наиболее восприимчивы к поляризующему воздействию соседних катионов хрома. Примечателен тот факт, что относительное увеличение H при окислении сурьмы оказалось меньше, чем при окислении олова. Можно предположить, что это различие отражает для катионов олова и сурьмы в низших степенях окисления проявление второстепенного по значимости механизма спиновой поляризации с участием 5p-электронов, более заметного для Sb(III) . Для проверки этого предположения необходимо, однако, располагать дополнительной информацией о катионном окружении $^{121}\text{Sb(III)}$.