

УДК 539.166:539.2:538.221

Мессбауэровские исследования сверхтонких взаимодействий ядер ^{119}Sn в системе $\text{KTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{OPO}_4$

© В.С. Русаков, С.Ю. Стефанович*, В.М. Черепанов**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
103064 Москва, Россия

**Российский научный центр "Курчатовский институт",
123182 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 23 июня 1997 г.)

Впервые проведены мессбауэровские исследования сверхтонких взаимодействий ядер $^{119}\text{Sn}_x\text{OPO}_4$. Установлено однозначное соответствие между параметрами сверхтонкого взаимодействия и положениями атомов олова в *cis*- и *trans*-позициях структуры. Показано, что определяющим вкладом в градиент электрического поля в области расположения ядер ^{119}Sn является вклад от валентных электронов, находящихся на гибридинизированных *p*- и *d*-орбиталях. Обнаружена линейная корреляция между квадрупольным смещением компонент спектра и средними расстояниями Sn–O. На основании данных по сдвигу мессбауэровской линии проведена оценка количества валентных *s*-электронов ионов Sn^{4+} в *cis*- и *trans*-позициях во всем диапазоне изменения *x*.

Настоящая работа продолжает начатые в [1] исследования ядерного гамма-резонанса в кристаллах семейства титанил-фосфата калия, KTiOPO_4 (КТР). Если в [1] объектом исследования служили ядра ^{57}Fe в KFeFPO_4 (КФР), то теперь наше внимание сосредоточено на состоянии ядер ^{119}Sn в системе $\text{KTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{OPO}_4$ (KTSP).

Повышенный интерес, наблюдавшийся в последние годы в отношении КТР и его аналогов, связан в первую очередь с сегнетоэлектрическими, ионно-проводящими и нелинейно-оптическими свойствами этих кристаллов, имеющих широкие перспективы практического использования [2]. Природа уникальных физических свойств кристаллов типа КТР до настоящего времени остается в недостаточной степени раскрытой. Пока не нашел исчерпывающего объяснения факт огромного различия в величине оптической нелинейности кристаллов семейства [3] и, в частности, двух его типичных представителей — КТР и KSnOPO_4 (KSP) — при большом сходстве их структурных [4] и диэлектрических характеристик [5,6].

Все изученные кристаллы семейства КТР являются сегнетоэлектриками с высокими температурами Кюри [5]. Присутствие в составе некоторых из них атомов железа, олова или сурьмы делает возможным применение мессбауэровской спектроскопии для изучения тонких особенностей химической связи в центрируемых этими атомами октаэдрических анионных группировках, выступающих в роли важнейших строительных элементов кристаллического каркаса и в наибольшей степени определяющих нелинейно-оптические характеристики. В качестве второго строительного элемента кристаллического каркаса в соединениях типа КТР выступают более жесткие, чем октаэдры, тетраэдрические группировки XO_4 , где $X = \text{P}, \text{As}, \text{Si}$ или Ge . Внутри образованного октаэдрами и тетраэдрами ажурного кристаллического каркаса существуют своеобразные пересекающиеся ка-

налы, заполненные высокоподвижными катионами щелочных металлов и таллия или различными водородсодержащими группировками [3]. Согласно [7,8], именно этим однозарядным частицам в кристаллах семейства КТР принадлежит ведущая роль в явлениях сегнетоэлектричества и ионной проводимости.

Сложное строение кристаллов семейства КТР в целом и отмеченные далее особенности структуры КФР исключают прямой перенос интерпретации спектров ядер ^{57}Fe , проведенной в [1], на мессбауэровские спектры для других представителей семейства. Вместе с тем общая для всех сегнетоэлектриков типа КТР ромбическая симметрия кристаллов, описываемая пространственной группой $Pna2_1$, и наличие двух структурно-неэквивалентных октаэдров предполагают суперпозицию в спектрах ядерного гамма-резонанса двух дублетов, различающихся как сдвигом, так и квадрупольным смещением компонент. Последнее соответствует существенному различию состояний двух соседних мессбауэровских атомов в цепочке октаэдров, реализующих в этой цепочке химическую связь анион–катион–анион двух видов: *cis* и *trans*. В случае КФР химическая связь октаэдров в цепочку осуществляется исключительно через анионы фтора, а в случаях КТР, KSP и других чисто оксидных соединений семейства — через анионы кислорода. Как показано в [1], ближайшее окружение атомов железа оказывает определяющее влияние на формирование мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe . По-видимому, изменение ближнего порядка невозможно игнорировать и для мессбауэровских атомов в других соединениях семейства.

Следует особо отметить, что по физическим свойствам кристаллы КФР и KSP весьма схожи: оба являются сегнетоэлектриками с близкими температурами Кюри (720 К для первого [9] и 706 К для второго [6]), величины

их оптической нелинейности тоже близки и значительно меньше, чем у КТР. Поэтому изучение системы КТСП представляет возможность сопоставить огромному изменению оптической нелинейности твердого раствора по мере изменения относительного содержания в нем ионов Ti^{4+} и Sn^{4+} относительно небольшое, но важное изменение в ближайшем кислородном окружении последних.

В настоящей работе впервые с помощью методов мессбауэровской спектроскопии проведены исследования сверхтонких взаимодействий ядер ^{119}Sn в сегнетоэлектрических сложных оксидах КТСП.

1. Методика

Экспериментальные исследования в настоящей работе проводились на порошкообразных образцах твердых растворов $\text{KTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{OPO}_4$ ($0 < x \leq 1$). Образцы были получены путем высокотемпературных химических реакций в твердой фазе.¹ Поликристаллические образцы для мессбауэровских исследований готовились растиранием синтезированного вещества в агатовой ступке и осаждением в спирте на подложку из алюминиевой фольги.

Мессбауэровские исследования проводились при комнатной температуре в геометрии поглощения на ядерном гамма-резонансном спектрометре, работающем в режиме постоянного ускорения. Использовался источник $^{119\text{m}}\text{Sn}$ в BaSnO_3 активностью в несколько мСi. Калибровка спектрометра осуществлялась по спектрам эталонов BaSnO_3 , нитропруссиды натрия и $\alpha\text{-Fe}$. Модельная расшифровка и восстановление функций распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров, а также расчет тензора градиента электрического поля проводились с помощью программного комплекса MStools [10].

2. Результаты и обсуждение

Мессбауэровские спектры ядер ^{119}Sn в оксидах системы КТСП представляли собой несколько асимметричные и уширенные квадрупольные дублеты (рис. 1). Для выявления их тонкой структуры с помощью программы DISTRI [10,11] было повышено разрешение путем восстановления функции распределения $p(\delta)$ сдвигов δ компонент спектра (рис. 2). Анализ функций $p(\delta)$ показал, что спектры состоят из совокупности двух квадрупольных дублетов с близкими значениями сдвигов δ и существенно разными квадрупольными смещениями ε , компоненты одного из которых расположены по оси доплеровских скоростей между компонентами другого. Восстановление функций распределения $p(\varepsilon)$ квадрупольных смещений ε компонент спектра (рис. 2) в предположении о наличии симметричных квадрупольных дублетов подтвердило результат анализа функции $p(\delta)$.

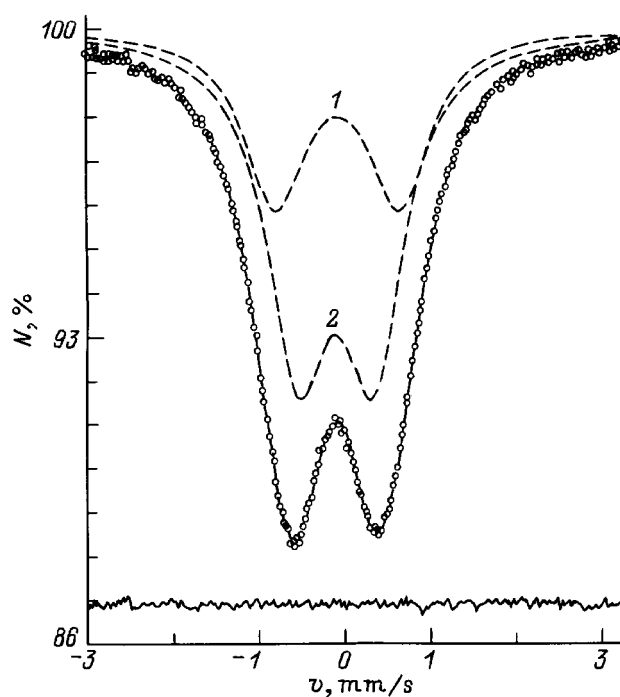


Рис. 1. Мессбауэровский спектр ядер ^{119}Sn в $\text{KTi}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{OPO}_4$ и его модельная расшифровка (кривые 1 и 2).

Для более надежного заключения об относительной интенсивности компонент каждого из квадрупольных дублетов были проведены контрольные эксперименты для определения наличия кристаллической текстуры в образцах. Поскольку в нашем случае способ приготовления допускает возникновение текстуры цилиндрической симметрии с осью вдоль нормали к поверхности образца, были получены спектры образцов, для которых нормаль составляла с направлением полета γ -кванта характерный угол $\vartheta \approx 54.7^\circ$, при котором в спектре не должна проявляться текстура [12]. Поворот образцов на угол ϑ не привел к изменению соотношения интенсивностей компонент, что указывает на отсутствие текстуры.

В соответствии с результатами контрольных экспериментов и анализа функции распределения $p(\delta)$ и $p(\varepsilon)$ все мессбауэровские спектры были расшифрованы с помощью программы SPECTR [10,13] в предположении о наличии двух квадрупольных дублетов с попарно равными амплитудами и ширинами.

В качестве примера на рис. 1, 2 представлены результаты модельной расшифровки мессбауэровского спектра ядер ^{119}Sn в $\text{KTi}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{OPO}_4$ и восстановления функций распределения сдвигов $p(\delta)$ и квадрупольных смещений $p(\varepsilon)$ компонент спектра. На этих рисунках хорошо видны особенности спектра и функций распределения, описанные выше.

Наличие двух парциальных спектров соответствует наличию в кристаллической структуре исследуемых оксидов двух кристаллографически неэквивалентных по-

¹ Синтез образцов выполнен В.Б. Калининым.

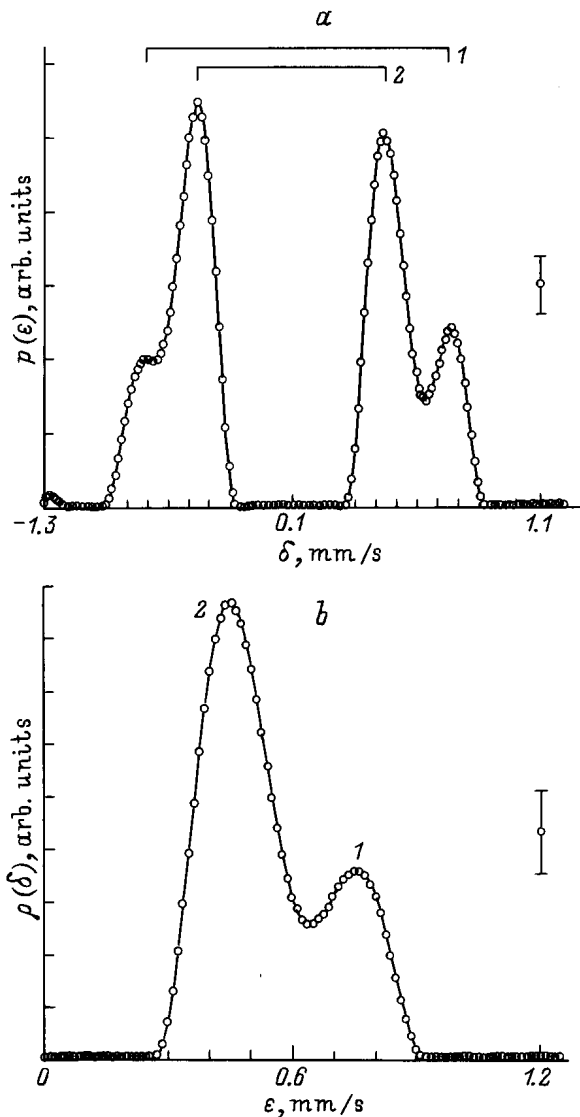


Рис. 2. Результаты восстановления функций распределения сдвигов $p(\delta)$ (а) и квадрупольных смещений $p(\varepsilon)$ (б) компонент мессбауэровского спектра ядер ^{119}Sn в $\text{KTi}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{OPO}_4$.

зиций: *cis* и *trans* [4,14], которые занимают атомы олова. Для идентификации парциальных спектров воспользуемся их относительной интенсивностью. На рис. 3 приведена концентрационная зависимость относительной интенсивности I_1 квадрупольного дублета (1) с большим квадрупольным смещением ε . Видно, что при малой концентрации атомов Sn относительная интенсивность I_1 равна $\sim 35\%$, а по мере увеличения концентрации она непрерывно возрастает, достигая $\sim 50\%$ при $x = 1$, как это и должно быть, если учесть одинаковую кратность *cis*- и *trans*-позиций в структуре [4,14]. При достаточно малой толщине образца и равенстве вероятностей эффекта Мессбауэра для различных позиций относительная интенсивность парциального спектра равна относительной заселенности мессбауэровскими атомами соответствующих этому

спектру позиций (см., например, [13]). Воспользуемся результатами работы [14], в которой благодаря совместному использованию рентгеновских и нейтронографических методов удалось установить относительную заселенность атомами Sn и Ti *cis*- и *trans*-позиций в соединении $\text{KTi}_{1/2}\text{Sn}_{1/2}\text{OPO}_4$. Авторы этой работы установили предпочтительное расположение атомов Sn ($64.1(5)\%$) в *trans*-позициях (соответственно *cis*-позициях $35.9(5)\%$). Сравнивая эти данные со значениями относительной интенсивности I_1 (рис. 3) квадрупольного дублета (1), приходим к выводу о том, что парциальный спектр с большим квадрупольным смещением ε и меньшей (для данной концентрации олова) относительной интенсивностью I (парциальный спектр (1)) относится к атомам Sn, занимающим *cis*-позиции, а парциальный спектр с меньшим квадрупольным смещением и большей относительной интенсивностью (парциальный спектр (2)) — к атомам Sn, занимающим *trans*-позиции.

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости сдвигов δ (относительно мессбауэровской линии ^{119}Sn в BaSnO_3) и квадрупольных смещений ε компонент парциальных спектров ядер ^{119}Sn в *cis*- и *trans*-позициях оксидов системы KTSP . Как видно из рис. 4, сдвиг δ_{cis} для *cis*-позиции больше сдвига δ_{trans} для *trans*-позиции во всем диапазоне концентраций x атомов олова. При увеличении концентрации x сдвиг δ_{cis} заметно возрастает, в то время как сдвиг δ_{trans} остается практически постоянным, демонстрируя большой статистический разброс в своих значениях. Значения сдвигов для обеих позиций укладываются в сравнительно узкий диапазон значений от -0.12 до -0.04 mm/s, характерный для четырехвалентных ионов олова (см., например, [15]). Для этого диапазона значений сдвига большой сдвиг соответствует большей степени ковалентности связи Sn–O. Это означает, что связь Sn–O для *cis*-позиций во всем диапазоне концентраций олова более ковалентна, чем связь Sn–O для *trans*-позиций, и ее степень ковалентности растет с увеличением концентрации атомов олова.

В соответствии с феноменологическим описанием взаимосвязи зарядовой электронной плотности $\rho(n_{5s}, n_{5p})$ в

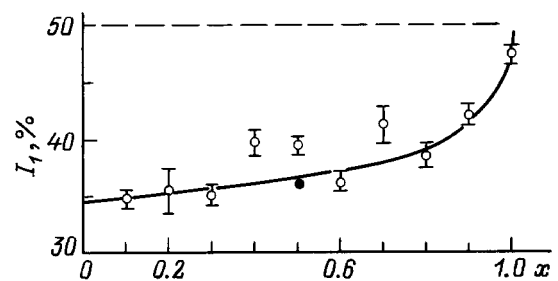


Рис. 3. Концентрационная зависимость относительной интенсивности I_1 парциального спектра $\text{KTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{OPO}_4$ с большим квадрупольным смещением ε . Темным кружком показана относительная заселенность *cis*-позиций атомами Sn [14].

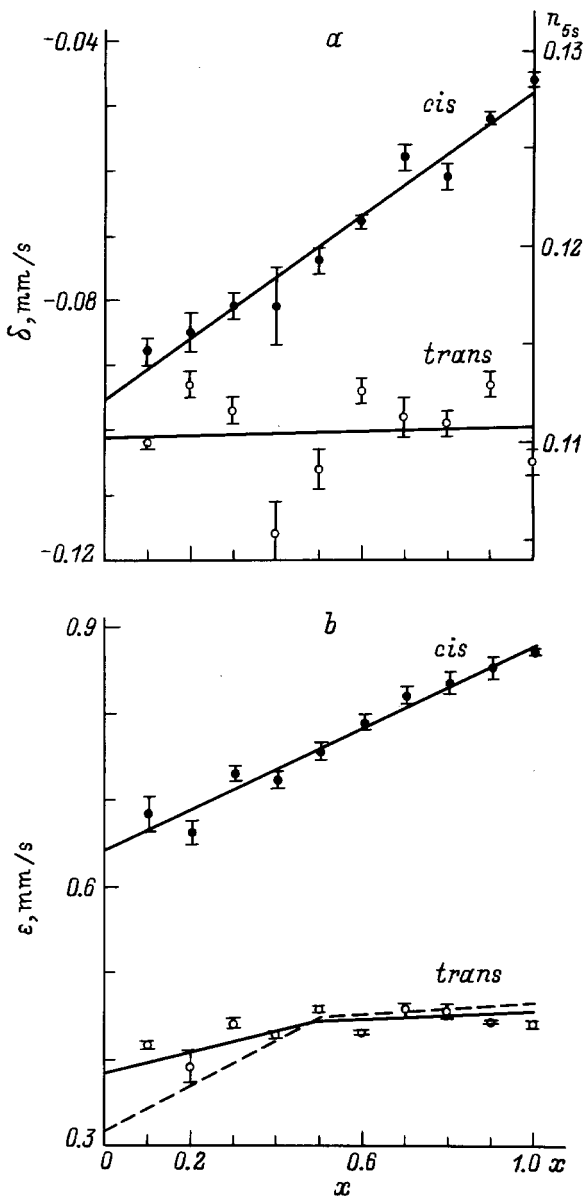


Рис. 4. Концентрационные зависимости сдвигов δ (a) и квадрупольных смещений ϵ (b) компонент парциальных спектров ядер ^{119}Sn в *cis*- и *trans*-позициях структуры оксидов системы $\text{KTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{OPO}_4$.

области расположения ядра ^{119}Sn и электронной конфигурации иона олова [16] можно записать

$$\rho(n_{5s}, n_{5p}) = \rho(0, 0) + \rho_s n_{5s} + S_s n_{5s} + S_{ss} n_{5s}^2 + 2S_{sp} n_{5s} n_{5p}, \quad (1)$$

где n_{5s} и n_{5p} — количество валентных электронов в состояниях s и p соответственно, ρ_s — зарядовая плотность, создаваемая непосредственно одним $5s$ -электроном, S_s — результат экранирования внутренних электронов одним $5s$ -электроном, S_{ss} и S_{sp} — результаты экранирования $5s$ -электрона, обусловленного

$5s$ - и $5p$ -электроном соответственно. Авторы работы [17] в результате сопоставления теоретически вычисленных изменений зарядовой плотности на ядре ^{119}Sn [18] и экспериментально определенных значений сдвигов δ для ионных соединений олова получили калибровочное уравнение, связывающее сдвиг δ относительно BaSnO_3 с количеством валентных $5s$ - и $5p$ -электронов,

$$\delta(n_{5s}, n_{5p}) = -0.433 + 3.01n_{5s} - 0.2n_{5s}^2 - 0.17n_{5s}n_{5p}. \quad (2)$$

Воспользуемся этим уравнением для оценки заселенности валентной оболочки иона олова. Из (2) видно, что в случае иона Sn^{4+} со слабыми ковалентными связями, когда мала заселенность $5s$ - и $5p$ -орбиталей, сдвиг мессбауэровской линии определяется практически полностью числом $5s$ -электронов

$$\delta(n_{5s}, n_{5p}) \cong -0.433 + 3.01n_{5s}. \quad (3)$$

В этом случае непосредственно из сдвига мессбауэровской линии можно с точностью до $\sim 5\%$ оценить количество валентных электронов n_{5s} в состоянии $5s$. Оказалось, что в *trans*-позиции количество валентных $5s$ -электронов равно ~ 0.11 при любой концентрации атомов олова, а в *cis*-позиции n_{5s} возрастает с ~ 0.112 до ~ 0.128 при полном замещении атомов Ti атомами Sn (рис. 4).

Квадрупольные смещения ϵ компонент парциальных спектров ядер ^{119}Sn в *cis*- и *trans*-позициях оксидов системы KTSP оказались достаточно большими (0.4–0.9 mm/s) и существенно различными. Для *cis*-позиций величина ϵ в 1.5–2.0 раза превышает квадрупольное смещение для *trans*-позиций (рис. 4).

Заметим, что этот результат является прямо противоположным полученному нами для ядер ^{57}Fe в KFeFPO_4 [1], изоструктурном исследуемом оксиде. Квадрупольное смещение ϵ компонент спектра для *trans*-позиций оказалось вдвое больше, чем для *cis*-позиций. Как было показано нами в [1], такое соотношение квадрупольных смещений для ядер ^{57}Fe связано с механизмом формирования градиента электрического поля в области расположения ядра, основной вклад в который вносят локализованные заряды матрицы, и с характером расположения ионов F^{1-} и O^{2-} вокруг ионов Fe^{3+} в *cis*- и *trans*-позициях. В отличие от KFeFPO_4 , в исследуемых оксидах системы KTSP в качестве мессбауэровского иона выступают ионы Sn^{4+} , а на месте связующих ионов F^- находятся ионы O^{2-} .

Концентрационные зависимости квадрупольных смещений ϵ компонент парциальных спектров ядер ^{119}Sn в *cis*- и *trans*-позициях оксидов системы KTSP , изображенные на рис. 4, имеют тот же характер, что и зависимости сдвигов δ . Наблюдается сильное увеличение ϵ (на ~ 0.23 mm/s) для *cis*-позиций и слабое изменение (на ~ 0.05 mm/s) для *trans*-позиций.

Для выявления механизма формирования квадрупольного взаимодействия ядра с неоднородным электрическим полем мы провели с помощью программы

Значения константы квадрупольного взаимодействия e^2qQ , параметра асимметрии η и квадрупольного смещения ε для ядер ^{119}Sn в *cis*- и *trans*-позициях структуры оксидов системы KTSP, рассчитанные для вклада от локализованных зарядов атомов решетки

Заряды	Параметр	KTiOPO ₄		KTi _{0.5} Sn _{0.5} OPO ₄		KSnOPO ₄	
		<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
Формальные	e^2qQ , mm/s	+0.687	+0.842	-0.655	-0.747	-0.632	+0.911
	η	-0.894	+0.374	+0.399	+0.536	+0.383	+0.531
	ε , mm/s	+0.193	+0.216	-0.168	+0.195	-0.162	+0.238
Эффективные	e^2qQ , mm/s	+0.280	+0.197	-0.200	+0.193	-0.196	+0.288
	η	-0.476	+0.368	+0.407	+0.691	+0.321	+0.606
	ε , mm/s	+0.073	+0.050	-0.051	+0.052	-0.050	+0.076

LATTICE [10] расчет градиента электрического поля, создаваемого локализованными зарядами матрицы, и параметров сверхтонкого взаимодействия ядер ^{119}Sn в *cis*- и *trans*-позициях структуры оксидов системы KTSP.

Известно (см., например, [15,19]), что для ионных и ковалентных соединений тензор градиента электрического поля G можно представить в виде суммы вкладов от зарядов, внешних по отношению к мессбауэровскому атому G_{lat} , и от валентных электронов G_{val} , как участвующих G_b , так и не участвующих G_{nb} в связи с лигандами. С учетом эффекта экранирования и антиэкранирования со стороны внутренних замкнутых электронных оболочек тензор G равен

$$G = (1 - \gamma)G_{\text{lat}} + (1 - R)G_{\text{val}} \\ \equiv (1 - \gamma)G_{\text{lat}} + (1 - R)G_{nb} + (1 - R)G_b, \quad (4)$$

где R и γ — факторы экранирования и антиэкранирования Штернхеймера [15].

В отсутствие магнитного сверхтонкого взаимодействия для квадрупольного смещения ε компонент спектра ядер ^{119}Sn можно записать (см., например, [15])

$$\varepsilon = \frac{e^2qQ}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

где eQ — квадрупольный момент ядра в возбужденном состоянии, $eq \equiv G_{zz}$ — главная компонента тензора градиента электрического поля G в области расположения ядра, $\eta \equiv (G_{xx} - G_{yy})/G_{zz}$ — параметр асимметрии тензора G (здесь оси x , y и z образуют правовинтовую тройку векторов и $|G_{xx}|, |G_{yy}| \leq |G_{zz}|$).

Воспользовавшись рентгеновскими данными о координатах атомов [4,14], в приближении точечной локализации из зарядов мы рассчитали для ядер ^{119}Sn вклад в тензор G от зарядов атомов решетки с учетом фактора антиэкранирования Штернхеймера $\gamma = -10$ [20]. В расчет было вовлечено около 40 000 атомов, находящихся внутри сферы радиуса ~ 40 Å. При этом использовались значения квадрупольного момента ядра $Q = -0.109$ barn [21] и энергии мессбауэровского перехода $E_g = 23.871$ keV [22]. Расчеты проводились как для формальных ($q(\text{K}) = +1$, $q(\text{Ti}) = +4$, $q(\text{Sn}) = +4$,

$q(\text{P}) = +5$, $q(\text{O}) = -2$), так и для эффективных ($q(\text{K}) = +0.98$, $q(\text{Ti}) = q(\text{Sn}) = +2.9$, $q(\text{P}) = +1.8$, $q(\text{O}) = -1.136$) зарядов атомов. Величины эффективных зарядов атомов в кристалле KSP были получены² путем теоретического моделирования кристаллической структуры соединения с помощью программы METAPOCS [23].

Результаты расчета константы квадрупольного взаимодействия e^2qQ , параметра асимметрии η и квадрупольного смещения ε для ядер ^{119}Sn в оксидах системы KTSP представлены в таблице. Как видно (ср. данные таблицы и рис. 4), рассчитанные величины квадрупольных смещений оказались существенно меньше наблюдаемых в эксперименте, особенно при попытке учесть эффективные значения локализованных на атомах зарядов. Это означает, что основным вкладом в градиент электрического поля на ядрах ^{119}Sn в *cis*- и *trans*-позициях структуры оксидов системы KTSP является вклад от валентных электронов G_{val} (4), в первую очередь, если учесть электронную конфигурацию иона Sn^{4+} , вклад от валентных электронов, участвующих в связях с лигандами G_b .

В связи с этим рассмотрим корреляцию между квадрупольными смещениями ε компонент спектра для *cis*- и *trans*-позиций и особенностями взаимного расположения атомов олова и кислорода в структуре исследуемых оксидов. Оксиды системы KTSP кристаллизуются в орторомбической пространственной группе $Pna2_1(C_{2v}^9)$ [4,14]. Основными структурными элементами являются тетраэдры фосфора PO₄ и октаэдры олова SnO₆, образующие смешанный Sn, P-каркас. В структуре формируются широкие винтообразные каналы, в которых локализованы слабо связанные с каркасом атомы калия. Октаэдры олова, составленные из центрального атома Sn и окружающих его шести атомов O, соединены в цепочки -O-Sn-O-Sn-O- вдоль направлений [011] и [011]. На рис. 5 приведен фрагмент цепочки октаэдров олова (плоскость рисунка перпендикулярна кристаллографическому направлению (110)). В цепочках октаэдры SnO₆ соединяются вершинами через связующие атомы кислорода (O_{t1} и O_{t2}), которые находятся поочередно по разные (*trans*-позиции Sn) и по одну сторону

² Расчеты проведены сотрудниками кафедры кристаллографии геологического факультета МГУ Н.Н. Ереминым.

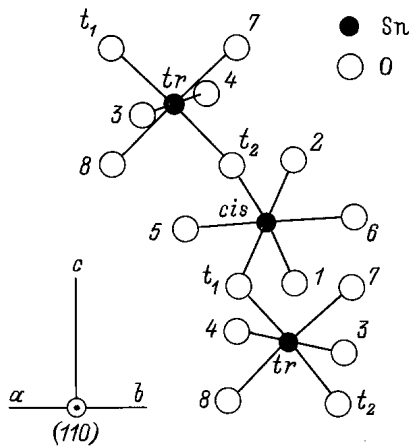


Рис. 5. Пространственное расположение атомов ближайшего кислородного окружения олова в *cis*- и *trans*-позициях структуры оксидов системы $\text{KTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{OPO}_4$.

(*cis*-позиции Sn) относительно центрального атома олова. Таким образом, половина структурно-независимых атомов олова находится в *cis*-, а другая половина — в *trans*-позициях структуры.

Учитывая возможную пространственную конфигурацию *s*-, *p*- и *d*-орбиталей атома олова в *cis*- и *trans*-позициях структуры, рассмотрим концентрационные зависимости средних расстояний $r_{\text{Sn-O}}$ от атома Sn до шести атомов O, расположенных в первой координационной сфере позиций, до четырех атомов O, расположенных в плоскостях октаэдров ближайшего окружения, и до двух атомов O, расположенных по разные стороны атома Sn (рис. 6). Сравнивая друг с другом зависимости квадрупольных смещений ϵ и средних расстояний $r_{\text{Sn-O}}$ от концентрации атомов олова (ср. рис. 4 и 6), можно заметить, что квадрупольное смещение для *trans*-позиций ведет себя с изменением концентрации подобно среднему расстоянию от атома Sn в *trans*-позиции до связующих атомов кислорода O_{t1} и O_{t2} (рис. 5), а квадрупольное смещение для *cis*-позиций — подобно среднему расстоянию от атома Sn в *cis*-позиции до пары атомов кислорода O_5 и O_6 , лежащих по обе стороны от плоскости цепочки (рис. 5). Таким образом, можно сделать вывод о направленности наиболее сильных связей Sn–O для *cis*- и *trans*-позиций атомов Sn. Для *trans*-позиций это связь $\text{O}_{t1}\text{--Sn--O}_{t2}$, лежащая в плоскости цепочки $\text{--O--Sn--O--Sn--O--}$, а для *cis*-позиций — связь $\text{O}_5\text{--Sn--O}_6$, лежащая практически перпендикулярно этой плоскости.

При сравнительно небольших (до $\sim 5\%$) (рис. 6) относительных изменениях расстояний от атома Sn до ближайших атомов O с изменением концентрации атомов олова можно ожидать, что заселенность орбиталей атома Sn будет меняться в первом приближении линейно с изменением расстояний. В свою очередь это приведет к изменению количества не скомпенсированных электронов на *5p*- и *4d*-орбиталях и линейному по отношению к

соответствующим расстояниям $r_{\text{Sn-O}}$ изменению квадрупольного смещения ϵ

$$\epsilon(x) = a + br_{\text{Sn-O}}(x). \quad (6)$$

Наиболее четкая корреляция между квадрупольным смещением ϵ для *cis*-позиций и средним расстоянием до пары атомов кислорода O_5 и O_6 из ближайшего окружения (рис. 4, 6) позволяет найти значения коэффициентов *a* и *b* из (6): $a = -5.8(4) \text{ mm/s}$, $b = 3.2(2) \text{ mm/s}$. Воспользовавшись этими значениями и зависимостью среднего расстояния $r_{\text{Sn-O}}$ от атома Sn в *trans*-позиции до связующих атомов кислорода O_{t1} и O_{t2} (рис. 6), получим в свою очередь концентрационную зависимость квадрупольного смещения $\epsilon(x)$ для *trans*-позиций (см. штриховую линию на рис. 4). Из данных рис. 4 следует, что результаты расчета, сделанные в предположении о наличии линейной связи (6) между величинами квадрупольного смещения и соответствующими средними

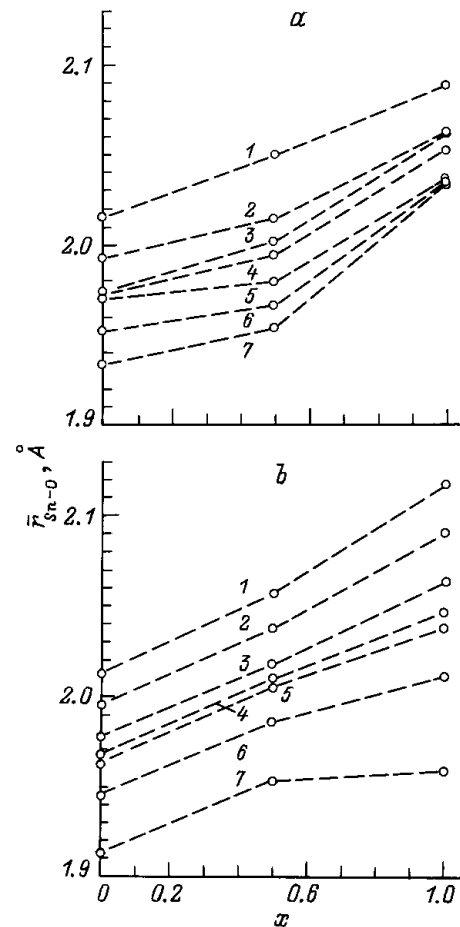


Рис. 6. Концентрационные зависимости средних расстояний $r_{\text{Sn-O}}$ от атома олова в *cis*- (а) и *trans*-позициях (б) до соответствующих атомов кислорода первой координационной сферы в оксидах системы $\text{KTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{OPO}_4$. а) 1 — O_5, O_6 , 2 — $\text{O}_2, \text{O}_{t1}, \text{O}_5, \text{O}_6$, 3 — $\text{O}_1, \text{O}_5, \text{O}_6, \text{O}_{t2}$, 4 — $\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_5, \text{O}_6, \text{O}_{t1}, \text{O}_{t2}$, 5 — $\text{O}_{t1}, \text{O}_2$, 6 — $\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_{t1}, \text{O}_{t2}$, 7 — $\text{O}_{t2}, \text{O}_1$. б) 1 — O_3, O_4 , 2 — $\text{O}_3, \text{O}_4, \text{O}_7, \text{O}_8$, 3 — O_7, O_8 , 4 — $\text{O}_3, \text{O}_4, \text{O}_7, \text{O}_8, \text{O}_{t1}, \text{O}_{t2}$, 5 — $\text{O}_3, \text{O}_4, \text{O}_{t1}, \text{O}_{t2}$, 6 — $\text{O}_7, \text{O}_8, \text{O}_{t1}, \text{O}_{t2}$, 7 — $\text{O}_{t1}, \text{O}_{t2}$.

значениями расстояний $r_{\text{Sn-O}}$, хорошо совпадают с экспериментально найденными значениями $\varepsilon_{\text{trans}}(x)$. Это означает, что определяющим вкладом в градиент электрического поля на ядрах ^{119}Sn в *cis*- и *trans*-позициях структуры оксидов системы KTSP является вклад от валентных электронов, участвующих в связях с лигандами. Кроме того, найденные направления связей Sn–O для *cis*- и *trans*-позиций являются направлениями, вдоль которых изменение расстояний между атомами Sn и O является определяющим для заселенностей *5p*- и *4d*-орбиталей атома Sn.

Попытка установления линейной корреляции сдвига компонент спектра $\delta(x)$ для *cis*- и *trans*-позиций с изменением расстояний Sn–O выявила, что изменение заселенности значимой для сдвига *5s*-орбитали с изменением концентрации x не происходит пропорционально изменению заселенностей *5p*- и *4d*-орбиталей атомов Sn. Другими словами, вклад *5s*-электронов олова в гибридные электронные состояния октаэдров SnO_6 имеет отличную от вкладов *p*- и *d*-электронов зависимость от относительной заселенности кислородных октаэдров ионами олова и титана. Это представляется довольно естественным, поскольку ионы Ti^{4+} в отличие от Sn^{4+} вообще не имеют участвующих в химической связи *s*-электронов. Для количественного объяснения сдвига δ в твердом растворе $\text{KT}_{1-x}\text{Sn}_x\text{OPO}_4$ приходится допустить наличие трансляции на *s*-электронные состояния олова со стороны катионов K^+ и Ti^+ , находящихся во второй координационной сфере.

Таким образом, в работе получены следующие результаты.

1) Впервые проведены исследования сверхтонких взаимодействий ядер ^{119}Sn в сегнетоэлектрических сложных оксидах $\text{KT}_{1-x}\text{Sn}_x\text{OPO}_4$ с помощью методов мессбауэровской спектроскопии и установлено однозначное соответствие между параметрами сверхтонких взаимодействий ядер ^{119}Sn и положениями атомов олова в *cis*- и *trans*-позициях структуры.

2) Показано, что определяющим вкладом в градиент электрического поля в области расположения ядер ^{119}Sn является вклад от валентных электронов, находящихся на гибридных *p*- и *d*-орбиталях.

3) Установлено различие в направленности связей Sn–O: в *trans*-позициях — вдоль линии, соединяющей ионы кислорода в цепочке $-\text{O}-\text{Sn}_{\text{trans}}-\text{O}-\text{Sn}_{\text{cis}}-\text{O}$; в *cis*-позициях — перпендикулярно плоскости, в которой расположены эти цепочки.

4) Обнаружена линейная корреляция между квадратурным смещением компонент мессбауэровского спектра ядер ^{119}Sn и средними расстояниями Sn–O.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-17723а).

Список литературы

- [1] В.С. Русаков, С.Ю. Стефанович, В.М. Черепанов. ФТТ **38**, 9, 2851 (1996).
- [2] M.E. Hagerman, K.R. Poeppelmeier. Chem. Mater. **7**, 4, 602 (1995).
- [3] G.D. Stucky, M.L.F. Phillips, Th.E. Gier. Chem. Mater. **1**, 5, 492 (1989).
- [4] P.A. Thomas, A.M. Glazer, B.E. Watts. Acta Cryst. **B46**, 3, 333 (1990).
- [5] В.Б. Калинин, С.Ю. Стефанович. Итоги науки и техники. Сер.: Химия тверд. тела. ВИНТИ, М. (1992). Т. 8. 130 с.
- [6] S. Furusawa, H. Hanagisava, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jap. **62**, 11, 4152 (1993).
- [7] S.Yu. Stefanovich, B.V. Mill, A.V. Butashin. Ferroelectrics **144**, 1/2, 237 (1993).
- [8] S.Yu. Stefanovich, B.V. Mill, E.L. Belokoneva. Ferroelectrics **185**, 1–4, 63 (1996).
- [9] С.Ю. Стефанович, А.В. Мосунов, В.Б. Калинин. ФТТ **38**, 9, 2845 (1996).
- [10] V.S. Rusakov, N.I. Chistyakova. LACAME'92. Buenos Aires, Argentina (1992). Abstract. N 7–3.
- [11] Л.К. Жетбаев, К.К. Кадыржанов, Т.Э. Туркебаев, В.С. Русаков, М.Ш. Айманов. Фазовые преобразования в имплантированных системах металл–металлоид. Гылым, Алматы (1995). 178 с.
- [12] J.M. Greneche, F. Varret. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **15**, 5333 (1982).
- [13] В.И. Николаев, В.С. Русаков. Мессбауэровские исследования ферритов. Изд-во МГУ, М. (1985). 224 с.
- [14] S.J. Crennell, J.J. Owen, A.K. Cheetham, J.A. Kaduk, R.H. Jarman. Eur. J. Sol. Stat. Inorg. Chem. **28**, 2, 397 (1991).
- [15] В.С. Шпинель. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. Наука, М. (1969). 407 с.
- [16] J.K. Lees, P.A. Flinn. J. Chem. Phys. **48**, 2, 882 (1968).
- [17] О.А. Баюков, А.Ф. Савицкий. Препринт Института физики им Л.В. Киренского № 568Ф. Красноярск (1989).
- [18] T. Okada, H. Sekizawa, T. Yamadaya. J. de Phys. **40**, C2, 299 (1979).
- [19] Mossbauer Spectroscopy / Ed. D.P.E. Dickson and F.J. Berry. Cambridge University Press (1986). 274 p.
- [20] F. Borsa, R.G. Barnes. Phys. Rev. Lett. **12**, 281 (1964).
- [21] H. Haas, M. Menninger, H. Andreasen, S. Damgaard, H. Grann, F.T. Pedersen, J.W. Petersen, G. Weyer. Hyp. Int., **15–16**, 215 (1983).
- [22] J.G. Stevens, V.E. Stevens. Mossbauer Effect Data Index. Covering the 1976 literature. Plenum Press, N. Y. (1978).
- [23] S.C. Parker, C.R.A. Catlow, A.N. Cormack. Acta Cryst. **40**, 200 (1984).