

УДК 539.166:539.2:538.221

## Мессбауэровские исследования сверхтонких взаимодействий ядер $^{119}\text{Sn}$ 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  $^{119}\text{Sn}$  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  $\text{Sn}^{4+}$  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,  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР). Если в [1] объектом исследования служили ядра  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{KFeFPO}_4$  (KFP), то теперь наше внимание сосредоточено на состоянии ядер  $^{119}\text{Sn}$  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  $\text{KSnOPO}_4$  (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  $\text{XO}_4$ , где  $X = \text{P, As, Si}$  или  $\text{Ge}$ . 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 KFP исключают прямой перенос интерпретации спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$ , 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 KFP 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  $^{57}\text{Fe}$ . По-видимому, изменение ближнего порядка невозможно игнорировать и для мессбауэровских атомов в других соединениях семейства.

Следует особо отметить, что по физическим свойствам кристаллы KFP 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  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  относительно небольшое, но важное изменение в ближайшем кислородном окружении последних.

В настоящей работе впервые с помощью методов мессбауэровской спектроскопии проведены исследования сверхтонких взаимодействий ядер  $^{119}\text{Sn}$  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.<sup>1</sup> 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  $\text{BaSnO}_3$  активностью в несколько мКи. Калибровка спектрометра осуществлялась по спектрам эталонов  $\text{BaSnO}_3$ , нитропрусида 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  $^{119}\text{Sn}$  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  $\delta$  компонент спектра (рис. 2). Анализ функций  $p(\delta)$  показал, что спектры состоят из совокупности двух квадрупольных дублетов с близкими значениями сдвигов  $\delta$  и существенно разными квадрупольными смещениями  $\varepsilon$ , компоненты одного из которых расположены по оси доплеровских скоростей между компонентами другого. Восстановление функций распределения  $p(\varepsilon)$  квадрупольных смещений  $\varepsilon$  компонент спектра (рис. 2) в предположении о наличии симметричных квадрупольных дублетов подтвердило результат анализа функции  $p(\delta)$ .

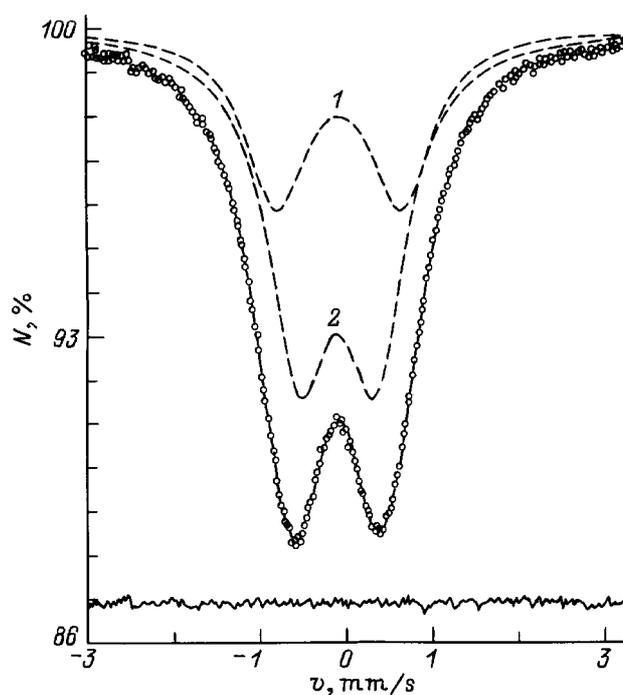


Рис. 1. Мессбауэровский спектр ядер  $^{119}\text{Sn}$  в  $\text{KTi}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{OPO}_4$  и его модельная расшифровка (кривые 1 и 2).

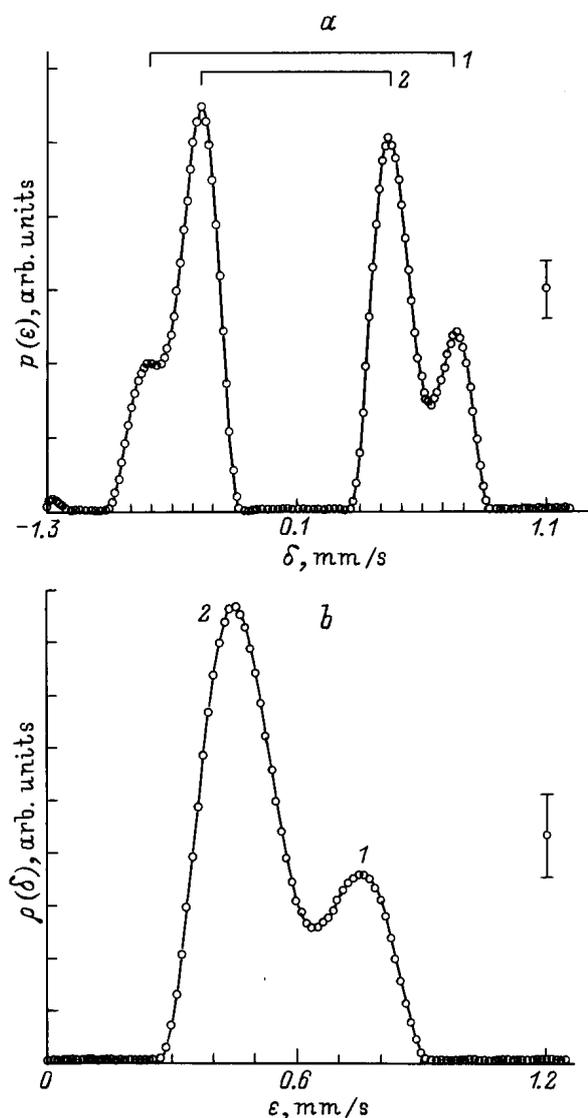
Для более надежного заключения об относительной интенсивности компонент каждого из квадрупольных дублетов были проведены контрольные эксперименты для определения наличия кристаллической текстуры в образцах. Поскольку в нашем случае способ приготовления допускает возникновение текстуры цилиндрической симметрии с осью вдоль нормали к поверхности образца, были получены спектры образцов, для которых нормаль составляла с направлением пролета  $\gamma$ -кванта характерный угол  $\vartheta \approx 54.7^\circ$ , при котором в спектре не должна проявляться текстура [12]. Поворот образцов на угол  $\vartheta$  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  $^{119}\text{Sn}$  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-

<sup>1</sup> Синтез образцов выполнен В.Б. Калининым.



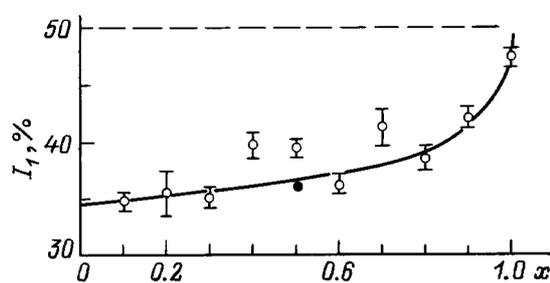
**Рис. 2.** Результаты восстановления функций распределения сдвигов  $p(\delta)$  (а) и квадрупольных смещений  $p(\epsilon)$  (б) компонент мессбауэровского спектра ядер  $^{119}\text{Sn}$  в  $\text{KTi}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{OPO}_4$ .

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  $\epsilon$ . 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

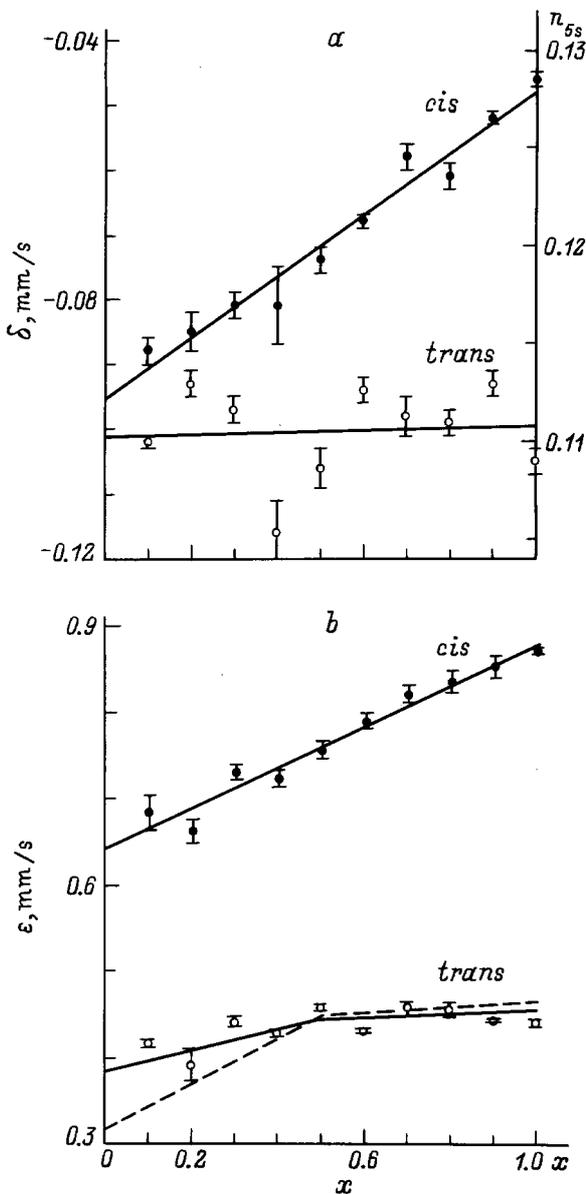
спектру позиций (см., например, [13]). Воспользуемся результатами работы [14], в которой благодаря совместному использованию рентгеновских и нейтронографических методов удалось установить относительную заселенность атомами Sn и Ti *cis*- и *trans*-позиций в соединении  $\text{KTi}_{1/2}\text{Sn}_{1/2}\text{OPO}_4$ . 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  $\epsilon$  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  $\delta$  (относительно мессбауэровской линии  $^{119}\text{Sn}$  в  $\text{BaSnO}_3$ ) и квадрупольных смещений  $\epsilon$  компонент парциальных спектров ядер  $^{119}\text{Sn}$  в *cis*- и *trans*-позициях оксидов системы KTSP. Как видно из рис. 4, сдвиг  $\delta_{cis}$  для *cis*-позиции больше сдвига  $\delta_{trans}$  для *trans*-позиции во всем диапазоне концентраций  $x$  атомов олова. При увеличении концентрации  $x$  сдвиг  $\delta_{cis}$  заметно возрастает, в то время как сдвиг  $\delta_{trans}$  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  $\epsilon$ . Темным кружком показана относительная заселенность *cis*-позиций атомами Sn [14].



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

области расположения ядра  $^{119}\text{Sn}$  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,  $\rho_s$  — 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  $^{119}\text{Sn}$  [18] и экспериментально определенных значений сдвигов  $\delta$  для ионных соединений олова получили калибровочное уравнение, связывающее сдвиг  $\delta$  относительно  $\text{BaSnO}_3$  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  $\text{Sn}^{4+}$  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  $\sim 0.11$  при любой концентрации атомов олова, а в *cis*-позиции  $n_{5s}$  возрастает с  $\sim 0.112$  до  $\sim 0.128$  при полном замещении атомов Ti атомами Sn (рис. 4).

Квадрупольные смещения  $\epsilon$  компонент парциальных спектров ядер  $^{119}\text{Sn}$  в *cis*- и *trans*-позициях оксидов системы  $\text{KTSP}$  оказались достаточно большими (0.4–0.9 mm/s) и существенно различными. Для *cis*-позиций величина  $\epsilon$  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  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{KFeFPO}_4$  [1], изоструктурном исследуемом оксиде. Квадрупольное смещение  $\epsilon$  компонент спектра для *trans*-позиций оказалось вдвое больше, чем для *cis*-позиций. Как было показано нами в [1], такое соотношение квадрупольных смещений для ядер  $^{57}\text{Fe}$  связано с механизмом формирования градиента электрического поля в области расположения ядра, основной вклад в который вносят локализованные заряды матрицы, и с характером расположения ионов  $\text{F}^{1-}$  и  $\text{O}^{2-}$  вокруг ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в *cis*- и *trans*-позициях. В отличие от  $\text{KFeFPO}_4$ , в исследуемых оксидах системы  $\text{KTSP}$  в качестве мессбауэровского иона выступают ионы  $\text{Sn}^{4+}$ , а на месте связующих ионов  $\text{F}^-$  находятся ионы  $\text{O}^{2-}$ .

Концентрационные зависимости квадрупольных смещений  $\epsilon$  компонент парциальных спектров ядер  $^{119}\text{Sn}$  в *cis*- и *trans*-позициях оксидов системы  $\text{KTSP}$ , изображенные на рис. 4, имеют тот же характер, что и зависимости сдвигов  $\delta$ . Наблюдается сильное увеличение  $\epsilon$  (на  $\sim 0.23$  mm/s) для *cis*-позиций и слабое изменение (на  $\sim 0.05$  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  $\eta$  и квадрупольного смещения  $\varepsilon$  для ядер  $^{119}\text{Sn}$  в *cis*- и *trans*-позициях структуры оксидов системы KTSP, рассчитанные для вклада от локализованных зарядов атомов решетки

| Заряды      | Параметр             | KTiOPO <sub>4</sub> |              | KTi <sub>0.5</sub> Sn <sub>0.5</sub> OPO <sub>4</sub> |              | KSnOPO <sub>4</sub> |              |
|-------------|----------------------|---------------------|--------------|---|--------------|---------------------|--------------|
|             |                      | <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       |
|             | $\eta$               | -0.894              | +0.374       | +0.399  | +0.536       | +0.383              | +0.531       |
|             | $\varepsilon$ , 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       |
|             | $\eta$               | -0.476              | +0.368       | +0.407  | +0.691       | +0.321              | +0.606       |
|             | $\varepsilon$ , 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  $^{119}\text{Sn}$  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  $G_{\text{lat}}$ , и от валентных электронов  $G_{\text{val}}$ , 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  $\gamma$  — факторы экранирования и антиэкранирования Штернхеймера [15].

В отсутствие магнитного сверхтонкого взаимодействия для квадрупольного смещения  $\varepsilon$  компонент спектра ядер  $^{119}\text{Sn}$  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  $|G_{xx}|, |G_{yy}| \leq |G_{zz}|$ ).

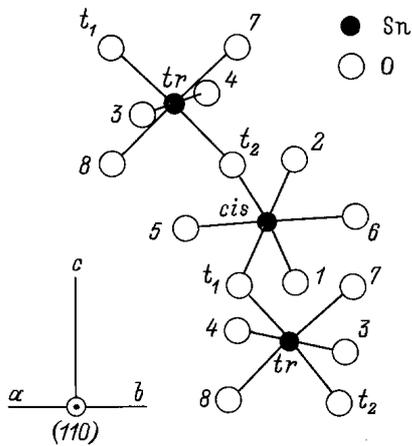
Воспользовавшись рентгеновскими данными о координатах атомов [4,14], в приближении точечной локализации из зарядов мы рассчитали для ядер  $^{119}\text{Sn}$  вклад в тензор  $G$  от зарядов атомов решетки с учетом фактора антиэкранирования Штернхеймера  $\gamma = -10$  [20]. В расчет было вовлечено около 40 000 атомов, находящихся внутри сферы радиуса  $\sim 40 \text{ \AA}$ . При этом использовались значения квадрупольного момента ядра  $Q = -0.109 \text{ barn}$  [21] и энергии мессбауэровского перехода  $E_g = 23.871 \text{ keV}$  [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 получены<sup>2</sup> путем теоретического моделирования кристаллической структуры соединения с помощью программы METAPOCS [23].

Результаты расчета константы квадрупольного взаимодействия  $e^2qQ$ , параметра асимметрии  $\eta$  и квадрупольного смещения  $\varepsilon$  для ядер  $^{119}\text{Sn}$  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  $^{119}\text{Sn}$  в *cis*- и *trans*-позициях структуры оксидов системы KTSP является вклад от валентных электронов  $G_{\text{val}}$  (4), в первую очередь, если учесть электронную конфигурацию иона  $\text{Sn}^{4+}$ , вклад от валентных электронов, участвующих в связях с лигандами  $G_b$ .

В связи с этим рассмотрим корреляцию между квадрупольными смещениями  $\varepsilon$  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 PO<sub>4</sub> и октаэдры олова SnO<sub>6</sub>, 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 SnO<sub>6</sub> соединяются вершинами через связующие атомы кислорода (O<sub>t1</sub> и O<sub>t2</sub>), которые находятся поочередно по разные (*trans*-позиции Sn) и по одну сторону

<sup>2</sup> 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.

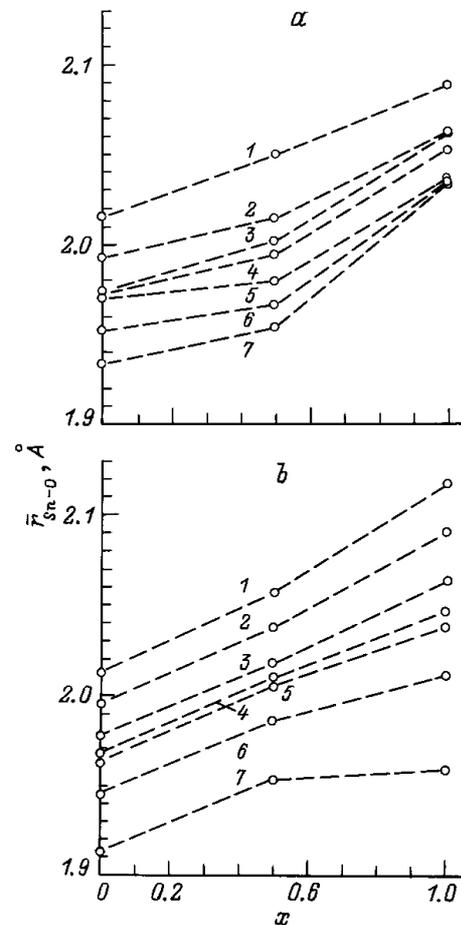
Учитывая возможную пространственную конфигурацию *s*-, *p*- и *d*-орбиталей атома олова в *cis*- и *trans*-позициях структуры, рассмотрим концентрационные зависимости средних расстояний  $r_{\text{Sn-O}}$  от атома Sn до шести атомов O, расположенных в первой координационной сфере позиций, до четырех 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  $\epsilon$  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  $\text{O}_{i1}$  и  $\text{O}_{i2}$  (рис. 5), а квадрупольное смещение для *cis*-позиций — подобно среднему расстоянию от атома Sn в *cis*-позиции до пары атомов кислорода  $\text{O}_5$  и  $\text{O}_6$ , 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  $\text{O}_{i1}\text{--Sn--O}_{i2}$ , 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  $\epsilon$

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

Наиболее четкая корреляция между квадрупольным смещением  $\epsilon$  для *cis*-позиций и средним расстоянием до пары атомов кислорода  $\text{O}_5$  и  $\text{O}_6$  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  $\text{O}_{i1}$  и  $\text{O}_{i2}$  (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*- (a) и *trans*-позициях (b) до соответствующих атомов кислорода первой координационной сферы в оксидах системы  $\text{KTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{OPO}_4$ . a) 1 —  $\text{O}_5, \text{O}_6$ , 2 —  $\text{O}_2, \text{O}_{i1}, \text{O}_5, \text{O}_6$ , 3 —  $\text{O}_1, \text{O}_5, \text{O}_6, \text{O}_{i2}$ , 4 —  $\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_5, \text{O}_6, \text{O}_{i1}, \text{O}_{i2}$ , 5 —  $\text{O}_{i1}, \text{O}_2$ , 6 —  $\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_{i1}, \text{O}_{i2}$ , 7 —  $\text{O}_{i2}, \text{O}_1$ . b) 1 —  $\text{O}_3, \text{O}_4$ , 2 —  $\text{O}_3, \text{O}_4, \text{O}_7, \text{O}_8$ , 3 —  $\text{O}_7, \text{O}_8$ , 4 —  $\text{O}_3, \text{O}_4, \text{O}_7, \text{O}_8, \text{O}_{i1}, \text{O}_{i2}$ , 5 —  $\text{O}_3, \text{O}_4, \text{O}_{i1}, \text{O}_{i2}$ , 6 —  $\text{O}_7, \text{O}_8, \text{O}_{i1}, \text{O}_{i2}$ , 7 —  $\text{O}_{i1}, \text{O}_{i2}$ .

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  $^{119}\text{Sn}$  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  $\text{SnO}_6$  имеет отличную от вкладов *p*- и *d*-электронов зависимость от относительной заселенности кислородных октаэдров ионами олова и титана. Это представляется довольно естественным, поскольку ионы  $\text{Ti}^{4+}$  в отличие от  $\text{Sn}^{4+}$  вообще не имеют участвующих в химической связи *s*-электронов. Для количественного объяснения сдвига  $\delta$  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  $\text{K}^+$  и  $\text{Ti}^+$ , находящихся во второй координационной сфере.

Таким образом, в работе получены следующие результаты.

1) Впервые проведены исследования сверхтонких взаимодействий ядер  $^{119}\text{Sn}$  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  $^{119}\text{Sn}$  и положениями атомов олова в *cis*- и *trans*-позициях структуры.

2) Показано, что определяющим вкладом в градиент электрического поля в области расположения ядер  $^{119}\text{Sn}$  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  $^{119}\text{Sn}$  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).