

04,07,16

## Изомерный сдвиг в BaSnO<sub>3</sub> под давлением до 15 GPa

© Г.Н. Степанов

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН,  
Москва, Троицк, Россия

E-mail: stgeorg@hppi.troitsk.ru

(Поступила в Редакцию 10 февраля 2014 г.)

Методом дифракции рентгеновского излучения исследована зависимость объема элементарной ячейки BaSnO<sub>3</sub> от давления до 15 GPa, получены константы уравнения состояния Мурнагана  $V_0 = 178.39 \pm 4.09$  GPa,  $V'_0 = 4.68 \pm 0.56$ . С помощью гамма-резонанса изучено изменение изомерного сдвига (IS) в BaSnO<sub>3</sub> с давлением  $P$ . Величина  $\partial IS(P)/\partial P = -(0.00474 \pm 0.0002) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ , или с учетом измерений параметра элементарной ячейки под давлением  $\partial IS/\partial L = 1.42 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Å}^{-1}$ , где  $L$  — расстояние олово–кислород.

Работа выполнена за счет бюджета РАН.

### 1. Введение

Измерения изомерного сдвига дают возможность прямой проверки гипотез о строении волновых функций электронов. Изомерный сдвиг (IS) определяется электронной плотностью (ЭП) на ядрах

$$IS = \alpha[\rho_{a,v}(0) - \rho_{s,v}(0)], \quad (1)$$

где  $\rho_{a,v}(0)$ ,  $\rho_{s,v}(0)$  — ЭП валентных электронов на ядрах поглотителя и источника соответственно,  $\alpha$  — калибровочная константа изомерного сдвига, которая зависит только от ядерных параметров мёссбауэровских изотопов [1]. Здесь полагается, что та часть  $\rho(0)$  рассматриваемого атома, которая своим происхождением обязана внутренним электронам (электронам „остова“), не зависит от его окружения, давления, температуры.

Основной характеристикой ЭП является то, что в общем случае ее локальные максимумы отвечают только положению ядер,  $\rho(0)$  значительно превосходит ЭП в любых других точках. В приближении Хартри–Фока для свободных атомов, обладающих зарядом  $1 < Z < 55$ , с погрешностью 2.6% справедливо соотношение  $\rho(0) \approx 0.4798 Z^{3.1027} a_0^{-3}$ , где  $a_0$  — радиус Бора,  $Z$  — заряд ядра [2]. Для атомов олова  $\rho(0) \approx 10^5 a_0^{-3}$ . Вблизи ядра ЭП изменяется согласно выражению  $\rho(r) \approx \rho(0) \exp(-2Zr)$  [3]. На больших расстояниях от ядра за пределами электронного „остова“  $\rho(r) \approx \exp[-(2\varepsilon_1)^{0.5}r]$ , где  $\varepsilon_1$  — первый ионизационный потенциал. В этой области в молекулах и твердых телах ЭП снижается до величин  $\sim 1.0 a_0^{-3}$ . Результатом мёссбауэровских исследований, если известна величина  $\alpha$  (см.(1)), является определение изменения величины  $\rho(0)$  с точностью не хуже чем  $\pm 0.01 a_0^{-3}$ , что составляет для атома олова  $\sim 10^{-7} \rho(0)$ .

Наибольшее влияние на изомерный сдвиг оказывают атомы ближайшего окружения мёссбауэровских изотопов источника и поглотителя. BaSnO<sub>3</sub> относится к сравнительно небольшому числу соединений олова, в которых атомы ближайшего окружения олова, в данном случае атомы кислорода, расположены в вершинах

правильного многогранника. BaSnO<sub>3</sub> имеет структуру перовскита, в нем атомы Sn располагаются в центрах правильных кислородных октаэдров, в октаэдрических пустотах, образованных атомами кислорода в кубически плотноупакованных слоях BaO<sub>3</sub>. Это обстоятельство может облегчить интерпретацию зависимости  $\rho(0)$  на ядрах олова от давления. Параметры линии резонансного поглощения (узкая линия, большая амплитуда и незначительный сдвиг относительно источника) таковы, что позволяют провести измерение изомерного сдвига под давлением с высокой точностью.

### 2. Эксперимент

2.1. Образец. Исследуемый образец представляет собой порошок желтого цвета, полученный спеканием на воздухе смеси окислов SnO<sub>2</sub> и BaO. Рентгеноструктурный анализ порошкообразного образца показал, что он является поликристаллом BaSnO<sub>3</sub>, его дебаграмма совпадает с приведенной в литературе [4]. Имеется примесь SnO<sub>2</sub> в количестве  $\leq 5$  wt.%.

2.2. Высокие давления. Рентгеноструктурные и мёссбауэровские исследования BaSnO<sub>3</sub> под давлением проводились при комнатных температурах при помощи алмазной ячейки. Диаметр рабочей площадки алмазных наковален  $\sim 550 \mu\text{m}$ . В качестве прокладки („гаскета“) использовалась пластина рения, ее исходная толщина  $250 \mu\text{m}$ . Толщина прокладки в области отпечатка наковален после ее предварительного деформирования  $\sim 80 \mu\text{m}$ . Исходный диаметр отверстия в центре отпечатка  $\sim 300 \mu\text{m}$ . В рабочий объем камеры высокого давления (высота  $80 \mu\text{m}$ , диаметр  $300 \mu\text{m}$ ) помещались слой порошкообразного BaSnO<sub>3</sub> и рубиновые зерна для измерения давления по сдвигу  $R_1$ -линии люминесценции рубина [5]. В качестве среды, передающей давление на образец, использовались гелий или полиэтилсилаксановая жидкость ПЭС-5. Наковальни изготавливались так, что их рабочая площадка и основание были параллельны с точностью не хуже  $\pm 1 \mu\text{m}$ , юстировка наковален

в камере на их параллельность не требовалась. Параллельность алмазных наковален в процессе изменения давления и во время экспозиции обеспечивалась содержащимся в камере высокого давления устройством типа поршень—цилиндр. С более подробным описанием геометрии эксперимента можно познакомиться в [6]. Изменение давления производилось с помощью гидравлического пресса, его усилие измерялось пружинным динамометром. После изменения давления исследования начинались через  $\sim 12$  h. За это время при увеличении усилия, приложенного к наковальням, обычно происходило повышение давления на величину 5–10%. Повышение давления связано с медленными деформациями прокладки („гаскета“), что приводило к изменению радиального распределения напряжений в „гаскете“ при приблизительно постоянной нагрузке, приложенной к наковальням. Постоянство нагрузки обеспечивалось наличием в камере высокого давления прорезной пружины. Основное изменение давления в камере происходило в течение первого часа после повышения усилия, приложенного к наковальням. По истечении 12-часового интервала камера высокого давления закреплялась на ЯГР-спектрометре (ЯГР — ядерный гамма-резонанс) или рентгеновской установке. Линии люминесценции рубина  $R_1$  и  $R_2$  оставались хорошо разрешенными во всем интервале давлений как при использовании гелия в качестве среды, передающей давление, так и при использовании ПЭС-5. Однако в последнем случае величины давления в различных точках образца различались на 10–15%.

2.3. Эффект Мессбауэра. Мессбауэровские исследования проводились при помощи спектрометра Ms-1104Em (НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону). В качестве источника гамма-излучения для мессбауэровских исследований использовался изотоп  $^{119m}\text{Sn}$  в соединении  $\text{CaSnO}_3$  (изготовлен в ЗАО „Ритверц“). Активность источника  $\sim 0.06$  GBq, диаметр активного пятна  $\sim 5$  mm. Гамма-излучение источника проходит через наковальни вдоль их оси. Образец формирует в рабочем объеме камеры сплошной слой приблизительно одинаковой толщины. Расстояние от источника гамма-лучей до образца составляло  $\sim 8$  mm. Спектр ядерного гамма-резонанса  $\text{BaSnO}_3$ , находящегося под давлением  $P \approx 10$  GPa, состоял из одиночной линии поглощения, ее ширина 1.25 mm/s, амплитуда 6.7%. Под давлением происходит уменьшение диаметра рабочего объема камеры высокого давления примерно в 2 раза и деформация слоя  $\text{BaSnO}_3$ . Рабочий объем камеры высокого давления уменьшается приблизительно на порядок. Малая толщина образца, о чем свидетельствует малая амплитуда линии поглощения, выбрана для того, чтобы уменьшить уширение линии при деформации слоя образца. На ширину линии приходилось  $\sim 35$  каналов накопительного устройства спектрометра. Давление вблизи центра рабочего объема контролировалось в начале и в конце экспозиции с точностью не менее  $\pm 2\%$ . Разница давления в начале и конце экспозиции

не превышала ошибки измерения. Точность измерения изомерного сдвига зависит от стабильности работы спектрометра, амплитуды и ширины линии поглощения и числа зарегистрированных фотонов. Для проверки стабильности работы спектрометра проводились (до и после экспозиции) измерения мессбауэровского спектра образца  $\text{BaSnO}_3$ , находящегося при нормальных условиях. При этом образец имел амплитуду эффекта Мессбауэра 19%, ширину линии 1.12 mm/s, в канал набиралось  $10^6$  импульсов. Положение минимума линии поглощения этого образца  $\text{BaSnO}_3$  оставалось стабильным с точностью  $\pm 0.001$  mm/s в течение полугода. Для установления необходимой экспозиции образцов, находящихся в камере высокого давления, проводилось определение изомерного сдвига через каждый час в течение рабочего дня на образце, имеющем вероятность эффекта Мессбауэра 6.7%, ширину линии 1.25 mm/s, под давлением  $P \approx 10$  GPa. При наборе в канал  $\sim 2 \cdot 10^4$  импульсов изомерный сдвиг был стабилен с точностью  $\pm 0.003$  mm/s. В процессе экспериментов в канал набиралось  $\sim 2.5 \cdot 10^4$  импульсов, длительность экспозиций составляла до 15 суток.

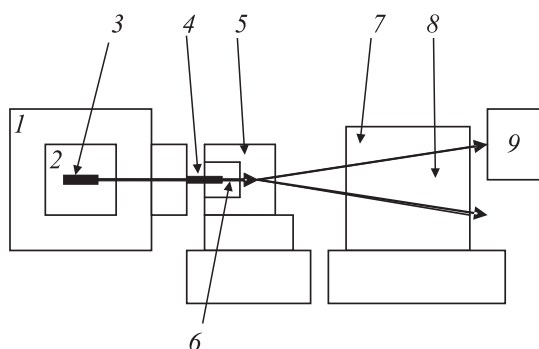
2.4. Рентгено-структурные измерения. Для исследования влияния давления на расстояние олово—кислород в  $\text{BaSnO}_3$  производились рентгено-структурные измерения. Дифракционные пики рассеянного поликристаллическим образцом излучения могут наблюдаться как под определенными углами при рассеянии монохроматического излучения, так и под фиксированным углом рассеянного „белого“ излучения. В настоящей работе использовался второй способ исследования дифракции.

Условия дифракции (условия Брэгга—Вульфа), записанные в удобных для анализа экспериментальных результатов единицах, имеют вид

$$U(\text{keV}) = 6.2/[d(\text{\AA}) \sin \theta^\circ], \quad (2)$$

где  $U(\text{keV})$  — энергия дифракционного пика,  $2\theta^\circ$  — угол между падающим на образец рентгеновским лучом и направлением наблюдения рассеянного излучения,  $d(\text{\AA})$  — величина межплоскостного расстояния в исследуемом образце.

Генерирование „белого“ излучения производилось с помощью рентгеновской трубки БСВ-29 с вольфрамовым анодом (размер фокуса  $0.4 \times 8$  mm) при напряжении на аноде 60 kV и токе 16 mA. На рис. 1 приводится общая схема рентгеновской установки. Коллиматор 4 рентгеновской трубки 1 изготавливался из сплава  $\text{Vi}_{80}\text{Pb}_{20}$ . Выходное отверстие коллиматора 4 диаметром  $\sim 70$   $\mu\text{m}$  находится на расстоянии  $\sim 100$  mm от „светящегося пятна“ 3 на аноде 2 рентгеновской трубки 1. Расстояние от исследуемого образца 6, находящегося в камере высокого давления 5, до выходного отверстия коллиматора  $\sim 15$  mm. Рассеянное образцом 6 излучение проходило через алмазную наковальню и попадало на конический коллиматор. Конический коллиматор состоит из двух стальных деталей 7, 8, ограниченных



**Рис. 1.** Схема хода лучей в рентгеновской установке энергодисперсионного анализа. 1 — рентгеновская трубка, 2 — анод рентгеновской трубки, 3 — „светящееся пятно“ на аноде, 4 — коллиматор рентгеновской трубки, 5 — камера высокого давления, 6 — исследуемый образец, 7, 8 — детали конического коллиматора, выводящего рассеянное излучение под определенным углом к направлению падающего луча, 9 — датчик излучения, обладающий высоким энергетическим разрешением.

(одна внутри, другая снаружи) одинаковыми коническими поверхностями. Они вставлены одна в другую так, чтобы между ними оставался конический зазор шириной 0.5 mm. Пучок рентгеновского излучения, выходящий из коллиматора 4, направлялся по оси конического коллиматора 7, 8. Образец исследуемого вещества 6 располагался в вершине конуса коллиматора. Рассеянное излучение распространялось за коническим коллиматором под углом  $2\theta = 10^\circ$  относительно рентгеновского луча, падающего на образец. На пути прошедшего через конический коллиматор рассеянного излучения располагался датчик 9, обладающий высоким энергетическим разрешением. В настоящей работе использовался охлаждаемый жидким азотом германиевый датчик излучения GLP-16195/10-P фирмы ORTEC. Разрешение датчика составляло 195 eV при энергии фотонов  $\sim 5.9$  keV. Электропитание датчика и сбор информации производились при помощи устройства 2X-W3 Spectrum Master, связанного с ПК. С помощью датчика 9 регистрируется  $\sim 10\%$  рассеянного под углом  $2\theta = 10^\circ$  излучения, так как диаметр окна датчика составляет 16 mm, а длина окружности выходной щели конического коллиматора  $\sim 180$  mm. Градуировка шкалы энергии производилась при помощи радиоактивного источника на основе изотопа  $^{57}Co$ . В интервале от 0 до 60 keV информация накапливалась в 260 каналах.

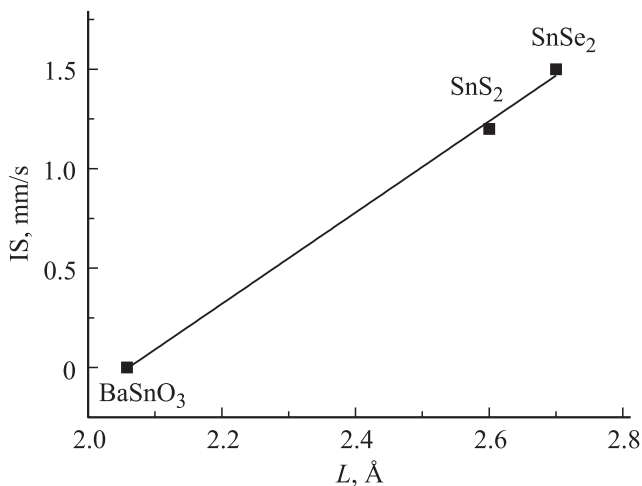
Образец  $BaSnO_3$  занимал в начале эксперимента приблизительно половину площади отверстия в „гаскете“. Толщина рыхлого слоя образца  $\sim 20$   $\mu m$ . В качестве среды, передающей давление на образец при рентгеноструктурных исследованиях, применялся гелий. Пики на энергодисперсионном спектре, т.е. зависимости интенсивности излучения от энергии, соответствуют выполнению условий дифракции (2). Кроме них энергодисперсионный спектр будет содержать пики, соответствующие

рентгеновской люминесценции образца под действием падающего излучения, люминесценции материала „гаскета“, дифракции от „гаскета“. Определение положения пиков на энергодисперсионном спектре производилось для каждого пика в отдельности при помощи программы Maestro, которая также управляет процессом накопления информации в устройстве 92X-W3 Spectrum Master. Полуширина дифракционного пика (110) в 1.5 раза превышала полуширину близкого по энергии пика люминесценции олова, которая в основном определяется разрешающей способностью датчика излучения 9. При нулевом давлении положение наиболее интенсивного дифракционного пика (110) с энергией  $\sim 27$  keV, отвечающего межплоскостному расстоянию  $d = 2.911$   $\text{\AA}$ , оставалось неизменным с точностью  $\pm 0.01$  keV в течение трех месяцев. Это наблюдение позволяет утверждать, что межплоскостные расстояния (110) измерялись с точностью  $\pm 0.001$   $\text{\AA}$ . Длительность экспозиции при исследовании образца  $BaSnO_3$ , находящегося в камере высокого давления, не превышала 10 h. Под давлением заметного уширения дифракционных пиков не наблюдалось.

Камера высокого давления 5, имеющая цилиндрическую боковую поверхность, закреплялась на рентгеновской установке с помощью „инструментальной прямоугольной призмы“. Ошибка измерения энергии дифракционного пика, связанная с переустановкой камеры высокого давления при изменении усилия, приложенного к наковальням, была меньше ошибки измерений, связанной со статистическим разбросом интенсивности падающего и рассеянного излучения. Угол при вершине конического коллиматора и спектральный интервал „белого“ излучения определяют диапазон, в котором производится измерение межплоскостных расстояний. Спектр „белого“ излучения в данной установке ограничен сверху величиной 60 keV. Поэтому при  $\theta = 5^\circ$  ( $10^\circ$  между направлением рассеянного и падающего луча) можно измерять межплоскостные расстояния  $d \geq 1.2$   $\text{\AA}$  (см. (2)). Верхняя граница измерений межплоскостных расстояний определяется поглощением рентгеновского излучения алмазной наковальней. При энергии фотонов более 20 keV, пик с такой энергией соответствует  $d \leq 3.5$   $\text{\AA}$ , поглощение в наковальне не превышает 30%. Таким образом, верхняя граница измеряемых величин  $d$  составляет 3.5  $\text{\AA}$ .

### 3. Результаты эксперимента и обсуждение

Рассмотрим изомерные сдвиги в соединениях  $BaSnO_3$ ,  $SnS_2$  и  $SnSe_2$ , в которых олово находится в октаэдрическом окружении халькогенов (в  $SnS_2$  и  $SnSe_2$  октаэдры искажены). На рис. 2 представлена зависимость изомерных сдвигов от расстояния олово–халькоген  $L$ . Она близка к линейной с наклоном  $2.3$   $mm \cdot s^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ . Приведенная на рис. 2 зависимость носит сложный характер: наряду с изменением расстояния олово–халькоген про-



**Рис. 2.** Зависимость изомерного сдвига от расстояния  $L$  олово—халькоген в соединениях BaSnO<sub>3</sub>, SnS<sub>2</sub>, SnSe<sub>2</sub>.

исходит смена атомов, окружающих олово. По-видимому, изменение изомерного сдвига происходило бы и в том случае, если бы величины  $L$  оставались неизменными в этом ряду. Тем не менее данная зависимость дает основания предполагать, что изомерный сдвиг под давлением будет уменьшаться во всех этих соединениях, в том числе и в BaSnO<sub>3</sub>.

BaSnO<sub>3</sub> имеет структуру перовскита, элементарная ячейка — куб со стороной  $a = 4.116 \text{ \AA}$  [4]. В перовскитах  $ABX_3$  для ионных радиусов должно выполняться условие  $R_A = R_X$ , длины химических связей  $B-X = L = a/2$ ,  $A-X = a/\sqrt{2}$ , где  $a$  — параметр ячейки. Радиус октаэдрических пустот, в центрах которых расположены ионы В, составляет  $r_B = 0.414R_X$ . Радиусы ионов, входящих в состав BaSnO<sub>3</sub>, равны  $R_{Ba^{2+}} = 1.34 \text{ \AA}$ ,  $R_{O^{2-}} = 1.36 \text{ \AA}$ ,  $R_{Sn^{4+}} = 0.74 \text{ \AA}$  (см., например, [7]). Таким образом,  $R_{Ba^{2+}} \approx R_{O^{2-}}$ ,  $r_B = 0.56 \text{ \AA}$ ,  $r_B < R_{Sn^{4+}}$ . Если размер элементарной ячейки  $a = 4.116 \text{ \AA}$ , то радиус сферы, занимаемой ионом кислорода  $R'_{O^{2-}} = 1.455 \text{ \AA}$  превышает „табличное“ значение  $R_{O^{2-}} = 1.36 \text{ \AA}$ . Радиус октаэдрических пустот плотноупакованных сфер с радиусом  $R'_{O^{2-}} = 1.455 \text{ \AA}$  равен  $r'_B = 0.602 \text{ \AA}$ . Радиус октаэдрических пустот  $r_B$  и в этом случае меньше „табличного“  $R_{Sn^{4+}} = 0.74 \text{ \AA}$ . Отметим также, что валентная оболочка олова в BaSnO<sub>3</sub> не пуста. По разным оценкам валентная оболочка олова содержит от 1.2 электрона (расчет методом функционала плотности [8]) до двух электронов (модель сильной связи [9]). Соответственно и радиус иона олова будет больше  $R_{Sn^{4+}} = 0.74 \text{ \AA}$  („табличное“ значение  $R_{Sn^{4+}} = 0.93 \text{ \AA}$ ). Приходим к выводу, что в BaSnO<sub>3</sub> связи кислородного октаэдра напряжены: ион олова сжат между ионами кислорода, слои BaO<sub>3</sub> раздвинуты ионами олова. Напряжения связей приводят к повышению энергии решетки и неустойчивости по отношению к искажениям [10].

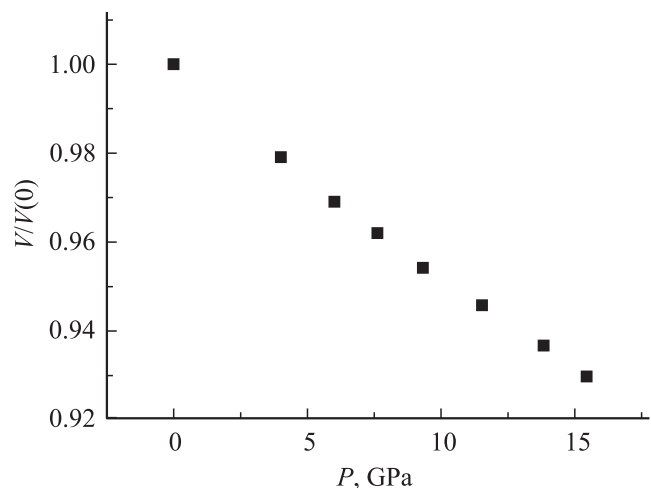
При рентгеноструктурных исследованиях BaSnO<sub>3</sub> под давлением в качестве среды для передачи давления

на исследуемый образец применялся гелий. В энергодисперсионном спектре рассеянного излучения при высоком давлении наблюдалось три максимума, соответствующих выполнению условий Брэгга—Вульфа (2). При нулевом давлении они соответствуют межплоскостным расстояниям  $d_1 = 2.911 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 2.058 \text{ \AA}$ ,  $d_3 = 1.6805 \text{ \AA}$  с индексами (110), (200) и (211) [4]. На основании измерений положения этих пиков при различных давлениях были рассчитаны величины межплоскостных расстояний и величины параметров кубической решетки. Значение параметра решетки при каждом давлении усреднялось по трем значениям. Объем элементарной ячейки  $V$  приравнивался к кубу усредненного параметра решетки. На рис. 3 приводятся результаты измерения зависимости объема элементарной ячейки BaSnO<sub>3</sub> от давления  $V(P)$ . Значения  $V$  при различных давлениях подгонялись к зависимости с  $V(P)$ , описываемой уравнением Мурнагана

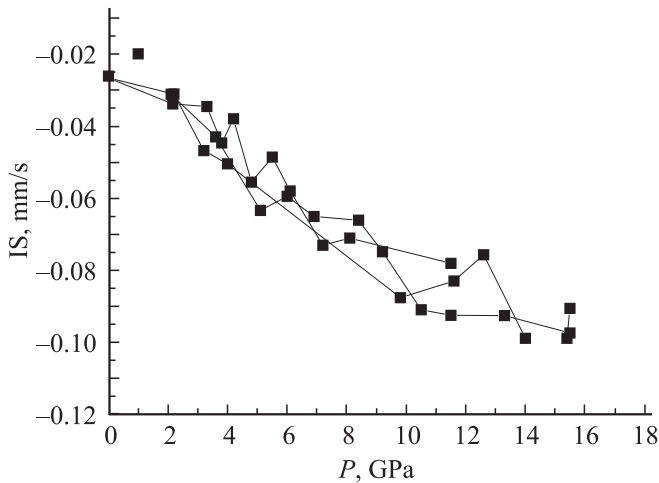
$$V(P) = V(0)(1 + (B'_0/B_0)P)^{(-1/B'_0)}, \quad (3)$$

в котором предполагается, что упругий модуль линейно зависит от давления  $B(P) = B_0 + B'_0P$ . Для BaSnO<sub>3</sub> получены  $B_0 = 178.39 \pm 4.09 \text{ GPa}$ ,  $B'_0 = 4.68 \pm 0.56$ , объем элементарной ячейки при нулевом давлении  $V(0) = 69.729 \text{ \AA}^3$ .

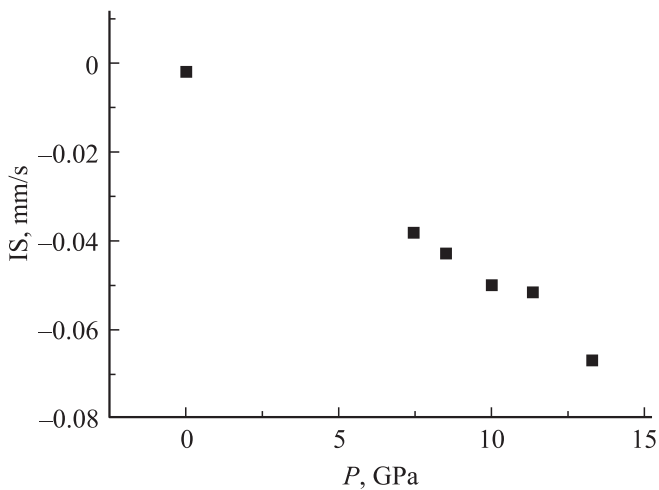
При исследованиях влияния давления на изомерный сдвиг в BaSnO<sub>3</sub> в качестве среды, передающей давление на образец, использовались либо жидкость ПЭС-5, либо гелий. Со средой ПЭС-5 изменение давления производилось как в сторону повышения (два прохода), так и в сторону понижения (один проход). Результаты измерений при использовании ПЭС-5 приведены на рис. 4. Они были подогнаны к линейной зависимости  $IS(P)$ , уменьшение изомерного сдвига происходит со скоростью  $\partial IS/\partial P = -(0.00490 \pm 0.0004 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1})$ . На рис. 5 приводятся результаты измерений изомерного сдвига под давлением с использованием гелия в качестве среды,



**Рис. 3.** Изменение объема элементарной ячейки BaSnO<sub>3</sub> под давлением.



**Рис. 4.** Зависимость изомерного сдвига  $BaSnO_3$  от давления. В качестве среды для передачи давления используется жидкость ПЭС-5. Результаты, полученные при двух проходах в сторону повышения давления и одном проходе при понижении давления.



**Рис. 5.** Зависимость изомерного сдвига  $BaSnO_3$  от давления. В качестве среды для передачи давления используется гелий.

передающей давление на образец (один проход при повышении давления). В этом случае уменьшение изомерного сдвига происходит со скоростью  $\partial IS(P)/\partial P = -(0.00474 \pm 0.0002) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ , или с учетом приведенных выше измерений параметра элементарной ячейки под давлением  $\partial IS/\partial L = 1.42 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ . Изменения изомерных сдвигов в ряде соединений в зависимости от  $L$ , приведенные на рис. 2 ( $\partial IS/\partial L = 2.3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ ), немного больше изменения изомерного сдвига в  $BaSnO_3$  под давлением ( $\partial IS/\partial L = 1.42 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ ). Эту разницу можно связать сменой атомов ближайшего окружения олова. Уменьшение изомерного сдвига под давлением соответствует снижению ЭП на ядре олова, если в соотношении (1)  $\alpha > 0$ . Согласно [9],  $\alpha = 0.0778 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot a_0^3$ , где

$a_0$  — радиус Бора. Поэтому можно утверждать, что в  $BaSnO_3$  при  $P = 15 \text{ GPa}$  происходит уменьшение  $\rho(0)$  на величину  $0.906 a_0^{-3}$ .

В работе [6] была исследована зависимость изомерного сдвига олова от давления в  $CaSnO_3$ . Под давлением также происходит уменьшение плотности электронов на ядрах олова, оно составляет  $0.654 a_0^{-3}$  при давлении 15 GPa [6]. Структура соединения  $CaSnO_3$ , по свойствам близкого  $BaSnO_3$ , имеет структуру семейства перовскитов, кислородные октаэдры имеют наклон. В работе [11] обнаружены искажения кислородных октаэдров в  $CaSnO_3$ , которые увеличиваются под давлением, исследования проведены при давлении до 7 GPa. Изменения параметров элементарной ячейки  $CaSnO_3$  под давлением до 9 GPa исследовались в [12]. Результаты работы [12] были использованы в [6] для оценки изменения под давлением расстояния олово–кислород  $L$  и угла наклона кислородных октаэдров. При этом использовалась модель структуры  $CaSnO_3$ , состоящей из правильных октаэдров, у которых под давлением меняются размер и угол наклона. Изменение под давлением до 7 GPa среднего расстояния олово–кислород, полученного в [11], практически совпадает с оценкой изменения этого расстояния, сделанной в работе [6]. В данном исследовании рассматривается качественная картина изменения изомерного сдвига под давлением, поэтому используются оценки изменения расстояния олово–кислород в  $CaSnO_3$  под давлением, полученные в [6]. Согласно [6], при  $P = 9 \text{ GPa}$  расстояние олово–кислород  $L$  в  $CaSnO_3$  уменьшается на 1.18%. Из результатов нашего исследования следует, что в  $BaSnO_3$  при том же давлении 9 GPa расстояние  $L$  уменьшается на большую величину (на 1.55%), хотя упругий модуль  $CaSnO_3$  ( $B_0 = 162 \pm 1 \text{ GPa}$ ,  $B'_0 = 5.6 \pm 0.3$  [12]) меньше модуля  $BaSnO_3$ , полученного в данной работе ( $B_0 = 178.39 \pm 4.09 \text{ GPa}$ ,  $B'_0 = 4.68 \pm 0.56$ ). Это можно объяснить тем, что значительная часть уменьшения объема элементарной ячейки  $CaSnO_3$  при высоком давлении (согласно оценке [6], около 30%) происходит за счет увеличения угла наклона кислородных октаэдров. Поскольку в  $BaSnO_3$  при высоком давлении до 15 GPa не возникает наклона кислородных октаэдров, уменьшение объема ячейки в нем происходит только за счет уменьшения  $L$ . Скорость уменьшения  $\rho(0)$  в  $BaSnO_3$  больше, чем в  $CaSnO_3$ , приблизительно в 1.38 раза. Примерно во столько же раз (в 1.32 раза) скорость уменьшения расстояния олово–кислород  $L$  под давлением в  $BaSnO_3$  больше, чем в  $CaSnO_3$ . На основании результатов исследований изомерного сдвига под давлением в  $BaSnO_3$  и  $CaSnO_3$  может быть сделано предположение, что изменение изомерного сдвига олова под давлением определяется изменением расстояния олово–кислород. Величины  $\partial IS/\partial L \approx 1.4 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$  или  $\partial \rho(0)/\partial L \approx 0.1 a_0^{-3}/\text{\AA}$  являются характерными в интервале давлений 0–50 GPa для соединений, в которых олово находится в октаэдрическом кислородном окружении.



Основой для интерпретации изомерного сдвига олова являются выражения для плотности валентных электронов на ядрах свободных ионов олова различной конфигурации в зависимости от  $N_s$  и  $N_p$  — эффективных чисел валентных  $s$ - и  $p$ -электронов олова, рассчитанные в приближении Хартри–Фока [13],

$$\rho_v(0) = 0.76 + 53.80N_s - 0.94N_p - 5.00N_s^2 - 2.80N_sN_p. \quad (4)$$

Из соотношения (4) следует, что главный вклад в  $\rho_v(0)$  вносят числа  $N_s$ .

В перовскитах  $ABO_3$  связь  $B-O$  приблизительно в 1.4 раза короче, чем связь  $A-O$ , поэтому принимается, что  $ABO_3$  состоит из отрицательно заряженных октаэдров  $(BO_6)^{8-}$ , в которых атомы  $B$  и  $O$  связаны ионно-ковалентными связями, и изолированных катионов  $A^{2+}$  [10]. Для оценки изменения  $N_s$  и  $N_p$  под давлением будем рассматривать схематическую модель электронной структуры простейшего „кластера“, состоящего из октаэдра  $(SnO_6)^{8-}$ , методом МО ЛКАО [6,9]. Считаем, что  $2s$ -электроны кислорода являются электронами „остова“, в связи не вступают. Пренебрегаем  $\pi$ -связями по сравнению с  $\sigma$ -связями. На атомах кислорода имеется неподеленная пара  $2p$ -электронов. Простейший гамильтониан валентного электрона „молекулы“  $(SnO_6)^{8-}$ , инвариантный относительно преобразований группы октаэдра, имеет вид  $H = T + V_{Sn} + \sum_i V_{iO}$ , где  $T$  — кинетическая энергия,  $V_{Sn}$  и  $V_{iO}$  — кулоновские потенциалы ионов олова и кислорода, суммирование распространяется на все атомы кислородного октаэдра. В качестве приближенного решения стационарного уравнения Шредингера выбираем молекулярные орбитали  $\Psi_{i\sigma} = C_{1i}\Psi_{i,Sn} + C_{2i}\Psi_{i,O}$ ,  $i = s, p$ . Молекулярные орбитали  $\Psi_{s\sigma}$  (а также  $\Psi_{s,Sn}$  и  $\Psi_{s,O}$ ) преобразуются по тождественному  $\Gamma(1)$ , а  $\Psi_{p\sigma}$  (также  $\Psi_{p,Sn}$  и  $\Psi_{p,O}$ ) по трехмерному  $\Gamma(5)(x, y, z)$  неприводимому представлению группы октаэдра.  $\Psi_{s,Sn}$ ,  $\Psi_{p,Sn}$  — функции валентной оболочки олова,  $\Psi_{i,O}$  — „групповые орбитали“, т.е. симметричные линейные комбинации валентных  $p$ -функций шести атомов кислорода. Минимизируя ожидаемое значение энергии  $E_i = (\Psi_{i\sigma}, H\Psi_{i\sigma}) / (\Psi_{i\sigma}, \Psi_{i\sigma})$  по  $C_{1i}$  и  $C_{2i}$  и предполагая ортонормированность базисных функций  $\psi_{i,Sn}$ ,  $\psi_{p,O}$ , получим систему уравнений для  $E_i$ ,  $C_{1i}$ ,  $C_{2i}$

$$\begin{cases} C_{1i}\varepsilon_{5i,Sn} + C_{2i}V_{2,i} = E_iC_{1i}, \\ C_{1i}V_{2,i} + C_{2i}\varepsilon_{2p,O} = E_iC_{2i}, \end{cases} \quad (5)$$

где  $\varepsilon_{5i,Sn}$  и  $\varepsilon_{2p,O}$  — уровни энергии валентных  $5s$ - и  $5p$ -электронов олова и  $2p$ -электронов кислорода,  $V_{2,i} = (\Psi_{i,Sn}, H\Psi_{iO})$  — матричные элементы. Вероятность обнаружения электрона, обладающего молекулярной орбиталью  $\Psi_{s\sigma} = C_{1s}\Psi_{s,Sn} + C_{2s}\Psi_{s,O}$  вблизи атома олова, определяется числом  $N_s = C_{1s}^2 / (C_{1s}^2 + C_{2s}^2)$ . Аналогично определяется  $N_p$ . Решая систему (5), получим  $N_s = 1 - \alpha_s$ ,  $N_p = 3(1 - \alpha_p)$ . Здесь  $\alpha_i = V_{3,i} / (V_{3,i}^2 + V_{2,i}^2)^{1/2}$  — коэффициенты степени ион-

ности,  $V_{3,i} = (\varepsilon_{5i,Sn} - \varepsilon_{2p,O})/2$  — энергия ионной связи. Ключевым для последующих рассуждений является предположение, что  $V_{2,i} \propto L^{-2}$ , где  $L$  — расстояние  $Sn-O$  [14]. Поведение плотности электронов на ядре олова под давлением в рамках данной модели качественно определяется знаком коэффициентов  $V_{3,i}$ , т.е. величинами энергий валентных электронов атома олова и атомов халькогенов ближайшего окружения. Если  $V_{3,i} > 0$ , то соответствующий коэффициент  $\alpha_i > 0$ . В этом случае электрон, описываемый волновой функцией  $\Psi_{s\sigma}$ , располагается в основном вблизи атомов халькогенов ближайшего окружения олова,  $N_s < 1$ . Под давлением  $\alpha_s$  уменьшается,  $N_s$  растет, электрон смещается к атому олова. Оценка возможного изменения  $\rho_v(0)$  на ядрах олова при высоком давлении производилась по следующей схеме: 1) значения  $N_i$  при нулевом давлении выбирались из работ, в которых проведены более точные расчеты [8,9]; 2) при помощи выражения  $\alpha_i = V_{3,i} / (V_{3,i}^2 + V_{2,i}^2)^{1/2} = V_{3,i} / (V_{3,i}^2 + A_i^2/L^4)^{1/2}$  определяем  $A_i$ ; 3) оцениваем  $N_i(P)$  на основе экспериментальной зависимости  $L(P)$  и вычисленного значения  $A_i$ ; 4) оценка  $N_i(P)$  позволяет при помощи формулы (4) вычислить  $\rho_v(0)$  и IS под давлением. Полученная оценка зависимости IS(P) сравнивалась с результатами экспериментов.

В соединениях  $SnS_2$  и  $SnSe_2$  олово находится в окружении искаженного октаэдра халькогенов. Пренебрегая искажениями октаэдров, оценим возможное изменение изомерного сдвига под давлением описанным выше способом. Энергия валентных электронов свободных атомов олова  $\varepsilon(5p) = -5.94$  eV,  $\varepsilon(5s) = -12.5$  eV, атомов кислорода  $\varepsilon(2p) = -14.13$  eV, атомов серы  $\varepsilon(3p) = -10.27$  eV, атомов селена  $\varepsilon(4p) = -9.53$  eV [14,15]. Поэтому в  $SnS_2$  энергии ионной связи  $V_{3s} = -1.115$  eV,  $V_{3p} = +2.165$  eV, в  $SnSe_2$  энергии ионной связи  $V_{3s} = -1.485$  eV,  $V_{3p} = +1.795$  eV. Поскольку в  $SnS_2$  и  $SnSe_2$  величина  $V_{3s} < 0$ , следует ожидать, что электроны, волновые функции которых являются молекулярными орбиталями (МО)  $\Psi_{s\sigma}$ , располагаются преимущественно вблизи иона олова (для них  $N_s > 1$  [7]). Под давлением молекулярные орбитали  $\Psi_{s\sigma}$  (для них  $V_{3s} < 0$ ) и  $\Psi_{p\sigma}$  (для них  $V_{3p} > 0$ ) будут деформироваться разнонаправленно: будет происходить уменьшение  $N_s$  и увеличение  $N_p$ . В  $SnS_2$  и  $SnSe_2$  изомерный сдвиг олова под давлением будет уменьшаться как за счет уменьшения  $N_s$ , так и за счет увеличения  $N_p$  (см. (4)). Оценка изменения изомерного сдвига при высоком давлении по описанной выше схеме для  $SnS_2$  дает  $\partial IS / \partial L = 0.79$  mm · s<sup>-1</sup> · Å<sup>-1</sup>, а для  $SnSe_2$  приводит к  $\partial IS / \partial L = 0.59$  mm · s<sup>-1</sup> · Å<sup>-1</sup>. Для  $SnS_2$  и  $SnSe_2$  имеется качественное согласие рассчитанного изменения изомерного сдвига и изменения изомерного сдвига, приведенного на рис. 2. В  $BaSnO_3$  ситуация иная: обе величины  $V_{3s} = 0.815$  eV и  $V_{3p} = 4.27$  eV положительны. Поэтому  $N_s < 1$ , электроны, волновая функция которых является МО  $\Psi_{s\sigma}$ , преимущественно располагаются вблизи ионов кислородного октаэдра. Под давлением будет

происходить рост обоих чисел заполнения  $N_s$  и  $N_p$  (электронные облака  $\Psi_{s\sigma}$  и  $\Psi_{p\sigma}$  смещаются к иону олова). Расчет показывает, что  $\partial IS/\partial L = -0.415 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ , т. е. под давлением  $\rho_{a,v}(0)$  и изомерный сдвиг будут увеличиваться благодаря доминирующей роли  $N_s$  в  $\rho_{a,v}(0)$  (см. (4)). Знак этой оценки противоречит результатам измерений. Отметим, что в проводимых выше оценочных расчетах с целью их упрощения предполагалось, что базовые функции ортогональны, что, конечно, не является корректным. Если ортогонализировать атомные функции  $\Psi_{i,SnO}$  к атомным функциям кислорода  $\Psi_{i,O}$  (они являются базовыми при построении МО), то возникнет поправка к уровню энергии  $\varepsilon_{5i,Sn}$ , которая имеет вид  $(-\sum S_{ij}H_{ij})$ , где  $S_{ij}$  — интегралы перекрытия неортогональных исходных базовых функций,  $H_{ij}$  — матричные элементы „молекулярного“ гамильтониана [14]. Для интегралов перекрытия функций  $\Psi_{i,SnO}$  и  $\Psi_{i,O}$  в [14] принимается  $S_{ij} \approx 0.5$ , в работе [16] полученные в результате расчета  $S_{ij} \approx 0.18$ . Если предположить, что в результате поправок к уровню энергии  $\varepsilon_{5i,Sn}$  величины  $V_{3s}$  и  $\alpha_s$  стали равными нулю (это означает, что электроны, занимающие  $\Psi_{s\sigma}$ , с равной вероятностью находятся на ионе олова и кислородном октаэдре), то  $N_s$  не будет зависеть от расстояния олово–кислород. Изменение изомерного сдвига под давлением будет происходить только благодаря увеличивающемуся экранированию валентных  $s$ -электронов  $p$ -электронами. Оценка изменения изомерного сдвига в  $BaSnO_3$  под давлением в предположении  $N_s = \text{const}$  приводит к  $\partial IS/\partial L = 0.27 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ , что по знаку качественно совпадает с результатами измерений. Однако соответствующий этому предположению изомерный сдвиг будет гораздо больше изомерного сдвига, который наблюдается в  $BaSnO_3$ . Если в результате „перенормировки“ уровня  $\varepsilon_{5s,Sn}$  величина  $V_{3s}$  меняет знак, а  $N_s$  станет больше единицы, то  $\partial IS/\partial L$  увеличится и может приблизиться к экспериментальному значению. При помощи довольно произвольной „перенормировки“  $\varepsilon_{5i,Sn}$  в соединениях  $SnS_2$  и  $SnSe_2$  сдвиг линий между  $SnS_2$ ,  $SnSe_2$  и  $BaSnO_3$  можно подогнать под эксперимент. Однако величины  $N_s$  во всех этих соединениях будут существенно выше тех, которые были получены при более точных расчетах [8,9]. Данное противоречие, по-видимому, непреодолимо в используемой упрощенной модели электронной структуры, где рассматривается только „кластер“ ( $SnO_6$ ).

## Список литературы

- [1] B.B. Dunlop, G.M. Kalvius. In: Mossbauer Isomer Shifts / Eds by G.J. Shenoy, F.E. Wagner. North-Holland, Amsterdam (1978). Ch.6b. P. 15.
- [2] Р. Бейдер. Атомы в молекулах. Квантовая теория. Мир, М. (2001). 435 с.
- [3] W.A. Kato. Commun. Pure Appl. Math. **10**, 151 (1957).
- [4] H.D. Megow. Proc. Phys. Soc. **58**, 133 (1946).
- [5] H.K. Mao, P.M. Bell, J.W. Shaner, D.J. Steinberg. J. Appl. Phys. **49**, 3276 (1978).
- [6] Г.Н. Степанов. ФТТ **48**, 7, 1216 (2006).
- [7] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. Госатомиздат, М. (1976). 1007 с.
- [8] J. Terra, D. Guenzburger. J. Phys.: Cond. Matter **3**, 6763 (1991).
- [9] P.E. Lippens. Phys. Rev. B **60**, 4576 (1999).
- [10] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 257 с.
- [11] J. Zhao, N.L. Ross, R.J. Angel. Phys. Chem. Miner. **31**, 299 (2004).
- [12] J. Kung, R.J. Angel, N.L. Ross. Phys. Chem. Miner. **28**, 35 (2001).
- [13] P.A. Flinn. In: Mossbauer Isomer Shifts / Eds G.J. Shenoy, F.E. Wagner. North-Holland, Amsterdam (1978). Ch. 9a. P. 593.
- [14] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). Т 1. 381 с.
- [15] C.F. Fisher. Atomic Data **4**, 301 (1972).
- [16] С.С. Бацанов, Р.А. Звягина. Интегралы перекрытия и проблема эффективных зарядов. Наука, Новосибирск (1966). 387 с.