

## АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТИ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА В $\text{SnO}_2$ С ПРИМЕСЬЮ Fe

Д.А.Храмов, В.С.Урусов, О.Г.Эллерт<sup>1)</sup>

Изучено поведение вероятности эффекта Мессбауэра  $f^*$  на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  в системе  $(1-x)\text{SnO}_2 - x\text{Fe}_2\text{O}_3$  при температуре 295 К. На кривой концентрационной зависимости  $f^*(x)$  обнаружен минимум, глубина которого составляет  $\sim 17\%$  от  $f^*(0)$ . Его появление может быть объяснено возмущающим действием примесных дефектов на фононный спектр матрицы.

В работах <sup>1, 2</sup> для ряда бинарных сплавов на основе олова при содержаниях примесного компонента  $x = 0,15 - 0,3$  ат. % на концентрационной зависимости вероятности эффекта Мессбауэра  $f^*(x)$  был обнаружен минимум. Для объяснения возникновения минимума авторы <sup>1, 2</sup> предложили модель, согласно которой в решетке сплава вблизи примесных атомов образуются области с возмущенным фононным спектром, в которых существует градиент амплитуд колебаний атомов матрицы. Аналогичное поведение  $f^*(x)$  наблюдали авторы работ <sup>3, 4</sup> в системах твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  и  $(\text{PbSe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ , которые являются узкозонными полупроводниками и в интервале концентраций  $0,6 < x < 0,7$  проходят через бесщелевое состояние. Появление минимума на кривой  $f^*(x)$  в области  $x \sim 0,6 - 0,7$  авторы <sup>3, 4</sup> объяснили "смягчением" фононного спектра, вызванное изменением электронного спектра при переходе полупроводника в бесщелевое состояние.

Представляется интересным обнаружение подобных аномалий в поведении  $f^*(x)$  в системах существенно отличных по своему строению и свойствам от изученных в <sup>1-4</sup>, например, таких как окислы. С этой целью в настоящей работе исследовалось поведение  $f^*(x)$  на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  в поликристаллических образцах системы  $(1-x)\text{SnO}_2 - x\text{Fe}_2\text{O}_3$  с различным содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Образцы готовили по методике, описанной в работе <sup>5</sup>. По данным рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактограммах образцов с  $x = 0,2 - 0,3$  мол. % присутствуют только рефлексы, отвечающие фазе  $\text{SnO}_2$ ; на дифрактограммах образцов с  $x = 6; 11$  мол. % появляются также рефлексы от фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Суммарное содержание железа в системе после синтеза образцов уточнялось с помощью химического анализа. В работе <sup>5</sup> было установлено, что в системе  $\text{SnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  возможно образование суперпарамагнитных включений  $\alpha$ - и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , малый размер которых ( $\langle d \rangle \lesssim 50 \text{ \AA}$ ) не позволяет обнаружить их с помощью РФА. Поэтому нами для анализа фазового состава образцов был использован метод статической магнитной восприимчивости, чувствительный к появлению в системе магнитоупорядоченных кластеров (измерения проведены в ИОНХ АН СССР). На рис. 1 приведены температурные зависимости обратной весовой магнитной восприимчивости  $1/\chi_T$ , измеренные для различных  $x$ . Из поведения  $1/\chi_T$  видно, что уже для  $x = 0,3$  мол. % не выполняется закон Кюри. Это связано с тем, что кроме парамагнитных ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающих ионы  $\text{Sn}^{4+}$  в решетке  $\text{SnO}_2$ , в системе присутствуют магнитоупорядоченные кластеры, вклад которых в  $\chi_T$  возрастает с увеличением  $x$  и для  $x > 1$  мол. % становится преобладающим.

Мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  измерены при 295 К с источником  $\text{Ba}^{119\text{M}}\text{SnO}_3$  и обработаны по стандартной программе на БЭСМ-6. Эффективная толщина поглотителей по  $^{119}\text{Sn}$  составляла  $0,3 \text{ мг/см}^2$ . Значения таких параметров спектров как изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление и ширина линии одинаковы в пределах точности обработки для всех образцов и типичны для  $\text{SnO}_2$ . Вероятность эффекта Мессбауэра  $f^*$  определяли по величине нормированной площади  $S$  под кривой поглощения аналогично методике, описанной в <sup>2</sup>.

<sup>1)</sup> Сотрудник Института общей и неорганической химии АН СССР.

Каждый образец мерили два — три раза, а для некоторых повторно готовили поглотители. Измерения на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  показали, что железо в системе находится только в состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ .

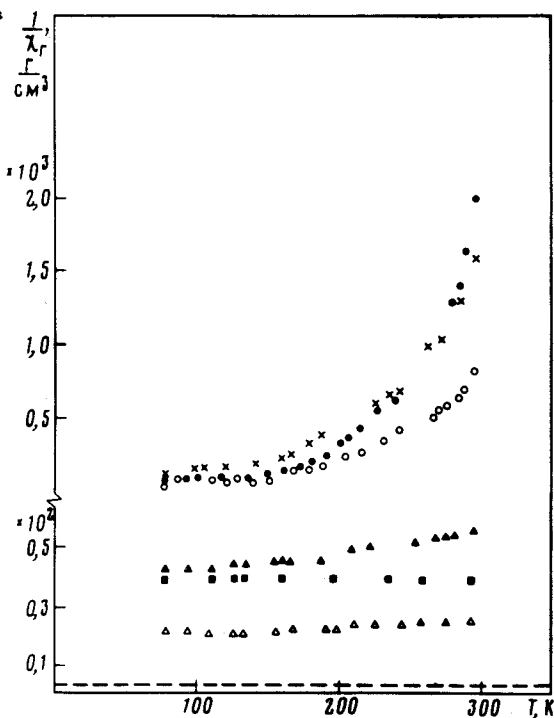


Рис. 1. Температурная зависимость обратной весовой магнитной восприимчивости в системе  $(1-x)\text{SnO}_2 - x\text{Fe}_2\text{O}_3$  для следующих значений  $x$  (мол. %): ● — 0,3; × — 0,5; ○ — 0,7; ▲ — 1,0; △ — 1,5; ■ — чистый  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; пунктир — чистый  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

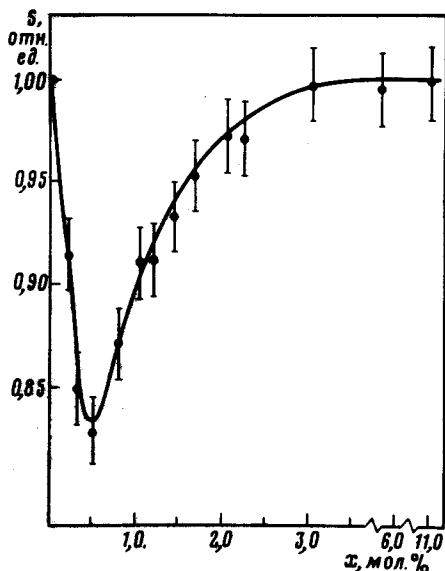


Рис. 2. Зависимость площади  $S$  под кривой мессбауэровского спектра от  $x$  для системы  $(1-x)\text{SnO}_2 - x\text{Fe}_2\text{O}_3$

Результаты изменения площади  $S \propto f'$  от концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, при значениях  $x = 0,5$  мол. % на кривой  $S(x)$  наблюдается ярко выраженный минимум, глубина которого составляет  $\sim 17\%$  от  $S(0)$ . Такое уменьшение  $f'$  однозначно указывает на ослабление силовых констант кристаллической решетки  $\text{SnO}_2$  и увеличение амплитуд колебаний атомов олова. Известно, что значительные изменения вероятности эффекта Мессбауэра могут наблюдаться в точках фазового перехода первого рода, когда скачкообразно меняется либо параметр решетки, либо тип кристаллической структуры. Поскольку в нашем случае структурный тип матрицы не меняется, т. е. фазовый переход первого рода отсутствует, минимум на кривой  $S(x)$  может быть связан только с образованием вблизи примесных дефектов областей с возмущенным фононным спектром, как это было рассмотрено в <sup>1, 2</sup>. При этом можно предположить существование двух типов дефектов: 1) точечные — примесные ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающие ионы  $\text{Sn}^{4+}$  в структуре  $\text{SnO}_2$ ; 2) объемные — железосодержащие кластеры, когерентно встроенные в структуру  $\text{SnO}_2$ .

Для более детального анализа природы минимума необходимо знать концентрацию примесных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре  $\text{SnO}_2$  и концентрацию  $\text{Fe}$  в кластерах, что и является темой наших дальнейших исследований.

Авторы благодарны К.И.Тобелко и О.М.Калинкиной за выполнение рентгенофазового и химического анализов, а также И.Н.Николаеву и А.Ф.Шестакову за полезное обсуждение результатов работы.

## Литература

1. Брандт Н.Б., Кузьмин Р.Н., Снигирев В.Г. Письма в ЖЭТФ, 1974, 20, 104.
2. Брандт Н.Б., Снигирев В.Г. ФТТ, 1975, 17, 910.
3. Николаев И.Н., Шотов А.П., Волков А.Ф., Марьин В.П. Письма в ЖЭТФ, 1975, 21, 144.
4. Балтрунас Д.И., Мотеюнас С.В., Старик П.М., Микитюк В.И. Письма в ЖЭТФ, 1982, 36, 5.
5. Храмов Д.А., Урусов В.С. Изв. АН СССР, серия неорганические материалы, 1983, 19, 1880.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И.Вернадского  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
12 января 1984 г.