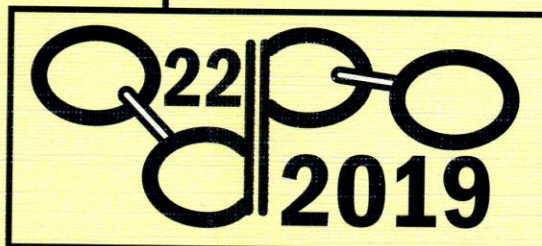


**Proceedings of the
International meeting**



issue 22

**Order, Disorder and
Properties of Oxides
22-th international meeting**

4 -9 of September 2019
Moscow - Rostov-on-Don - Shepsi
Russia

**Порядок, беспорядок и свойства оксидов
22-й международный симпозиум**

выпуск 22

4 - 9 сентября 2019
г. Москва - г. Ростов-на-Дону - пос. Шепси
Россия

**МЕССБАУЭРОВСКАЯ ДИАГНОСТИКА ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ И
ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ ^{57}Fe И ^{119}Sn В ЗАМЕЩЕННЫХ ОРТОФЕРРИТАХ
ГАДОЛИНИЯ $\text{Gd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ И $\text{GdFe}_{0.897}\text{Mg}_{0.1}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_{3-w}$**

М.И. Афанасов, М.В. Короленко, Д.С. Ларионов, П.Б. Фабричный

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.
Ломоносова», Химический факультет, г. Москва.
pf@radio.chem.msu.ru*

Анализ спектров ^{57}Fe при 78 К показал, что в образце $\text{Gd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ дефицит положительного заряда, создаваемый при замещении Gd^{3+} на Ca^{2+} , компенсируется переходом части ионов Fe^{3+} в степень окисления +5. Напротив, в $\text{GdFe}_{0.897}\text{Mg}_{0.1}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_{2.95}$ дефицит заряда, возникающий при введении Mg^{2+} , компенсируется образованием кислородных вакансий V_{O} . Спектры ^{119}Sn показали, что замещение Gd^{3+} на Ca^{2+} в структуре $\text{Gd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ привело к возрастанию величины магнитного поля H на ядрах некоторых ионов Sn^{4+} по сравнению со значением, наблюдавшимся в $\text{Gd}_{0.997}\text{Ca}_{0.003}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$. Это изменение может быть объяснено локальным увеличением угла косвенного обменного взаимодействия в цепочке $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Sn}^{4+}$ при появлении по соседству с Sn^{4+} катиона Ca^{2+} , ионный радиус которого больше радиуса Gd^{3+} . Напротив, спектр ^{119}Sn в $\text{GdFe}_{0.897}\text{Mg}_{0.1}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_{2.95}$ продемонстрировал уменьшение поля H на ядрах части ионов Sn^{4+} , что связано с присутствием диамагнитных катионов Mg^{2+} в ближайшем окружении Sn^{4+} .

**MÖSSBAUER CHARACTERIZATION OF ELECTRONIC STATES AND LOCAL
SURROUNDINGS OF ^{57}Fe AND ^{119}Sn IN SUBSTITUTED GADOLINIUM ORTHOFERRITES
 $\text{Gd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ AND $\text{GdFe}_{0.897}\text{Mg}_{0.1}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_{3-w}$**

M.I. Afanasov, M.V. Korolenko, D.S. Larionov, P.B. Fabritchnyi
*Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow.
pf@radio.chem.msu.ru*

Analysis of ^{57}Fe Mössbauer spectra at 78K showed that the deficit of the positive charge in $\text{Gd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ created upon substitution of Gd^{3+} by Ca^{2+} is compensated by oxidation of parts of Fe^{3+} ions to Fe^{5+} . On the contrary, in $\text{GdFe}_{0.897}\text{Mg}_{0.1}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_{3-w}$ the charge deficit that occurs when Mg^{2+} is introduced is compensated by the formation of oxygen vacancies V_{O} . ^{119}Sn spectra have shown the substitution of Gd^{3+} for Ca^{2+} to increase the magnetic field H on the nuclei of some Sn^{4+} ions, as compared to the value observed for $\text{Gd}_{0.997}\text{Ca}_{0.003}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$. This change can be explained by the local increase of the superexchange interaction's angle in the $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Sn}^{4+}$ chain due to the presence, near the relevant Sn^{4+} ion, of a Ca^{2+} cation exhibiting a larger ionic radius than that of Gd^{3+} . On the contrary, ^{119}Sn spectrum of $\text{GdFe}_{0.897}\text{Mg}_{0.1}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_{2.95}$ demonstrated a decrease in the H field on the nuclei of a part of the Sn^{4+} ions due to the presence of the diamagnetic Mg^{2+} cations in the nearest environment of Sn^{4+} .

Введение

Твердые растворы на основе ферритов со структурой перовскита, обладающие большим разнообразием важных в практическом отношении физико-химических свойств, являются удобными модельными системами для анализа взаимосвязи между макроскопическими свойствами и локальной структурой вещества, в частности, для выяснения роли различных механизмов зарядовой компенсации при введении гетеровалентных заместителей в додекаэдрическую или октаэдрическую подрешетки ортоферритов [1-3].

Для изучения замещенных ортоферритов РЗЭ часто применялась мессбауэровская спектроскопия ^{57}Fe , дающая информацию об электронном состоянии и локальном окружении структурообразующих атомов железа. Дополнительным источником информации могут быть спектры зондовых атомов ^{119}Sn , введенных в подрешетку железа. Преимущество применения диамагнитных атомов ^{119}Sn обусловлено спиновой поляризацией их электронной оболочки соседними магнитно-активными катионами Fe^{3+} . Значение сверхтонкого поля H на ядрах ^{119}Sn становится параметром чувствительным к катионному окружению олова, позволяющим идентифицировать образовавшихся по соседству с ним точечные дефекты.

Большинство ранее выполненных работ было посвящено замещенным ортоферритам состава $R_{1-x}M_x\text{FeO}_3$ ($M = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$). Вместе с тем, изучению ортоферритов РЗЭ, содержащих диамагнитные ионы в октаэдрической подрешетке железа, уделялось существенно меньше внимания. Настоящая работа посвящена применению мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn для изучения нескольких, ранее не исследовавшихся этим методом, ортоферритов гадолиния.

Экспериментальная часть

Образцы, имевшие номинальный состав $\text{Gd}_{0.997}\text{Ca}_{0.003}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ (образец I), $\text{Gd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ (II), и $\text{GdFe}_{0.897}\text{Mg}_{0.1}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_{3-w}$ (III), получены по модифицированной «цитратной золь-гель методике» [4]. Гель, образовавшийся в результате упаривания азотнокислого раствора, содержащего ионы металлов в требуемом мольном соотношении и избыток лимонной кислоты, обезвоживался при 120°C . Полученное пенообразное вещество было нагрето на воздухе при 1100°C в течение 10 ч.

Рентгенограммы синтезированных веществ получены на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ (длина волны $1.5418 \text{ \AA}$) в режиме отражения в диапазоне $2\theta = 5 - 80^\circ$. Для их обработки применяли программы STOE WinXpow. Мессбауэровские спектры образцов получены на спектрометре MS-1104 с источниками $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ и $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$, находившимися при комнатной температуре. Значения изомерных сдвигов δ приведены относительно эталонов $\alpha\text{-Fe}$ и BaSnO_3 при 298 K .

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ показал, что все указанные выше образцы являлись однофазными и имели орторомбически искаженную структуру перовскита, пр.гр. $Pbnm$. Дифрактограмма образца I не отличалась от дифрактограммы GdFeO_3 [5]. Параметры элементарной ячейки ортоферритов II ($a = 5.351(1) \text{ \AA}$, $b = 5.593(1) \text{ \AA}$, $c = 7.660(2) \text{ \AA}$, $V = 229.2(1) \text{ \AA}^3$) и III ($a = 5.331(1) \text{ \AA}$, $b = 5.587(1) \text{ \AA}$, $c = 7.642(2) \text{ \AA}$, $V = 227.6(2) \text{ \AA}^3$) были уточнены профильным анализом основных параметров рефлексов применительно к пространственной группе фазы GdFeO_3 .

Спектры ^{57}Fe

В ортоферритах РЗЭ ионы Fe^{3+} локализованы в кристаллографически эквивалентных позициях в слабо искаженном октаэдрическом окружении, образованном анионами кислорода [6]. При температурах ниже точки Нееля (для GdFeO_3 $T_N = 657 \text{ K}$ [7]) спиновые моменты Fe^{3+} упорядочены в виде скошенной антиферромагнитной структуры G -типа: каждый ион $\text{Fe}^{3+}(\uparrow)$ окружен шестью ионами $\text{Fe}^{3+}(\downarrow)$ другой подрешетки. Мессбауэровский спектр ортоферрита $\text{Gd}_{0.997}\text{Ca}_{0.003}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$, в котором заряды Ca^{2+} и Sn^{4+} взаимно компенсированы, представляет собой секстет $S(1)$ магнитного сверхтонкого расщепления с узкими пиками, отвечающий существованию единственной кристаллографической позиции ионов Fe^{3+} . Параметры секстета $S(1)$ ($\delta_1 = 0.47 \pm 0.01 \text{ мм/с}$, квадрупольное смещение линий $2\varepsilon_1 = 0.02 \pm 0.01 \text{ мм/с}$, поле $H_1 = 552 \pm 2 \text{ кЭ}$, ширина на полувысоте $\Gamma = 0.30 \pm 0.01 \text{ мм/с}$) в пределах погрешности совпадают с литературными данными для GdFeO_3 [6].

Замещение в подрешетке РЗЭ 10% ионов Gd^{3+} ионами Ca^{2+} привело к тому, что спектр образца **II** (рис. 1а) стал представлять собой суперпозицию трех секстетов сверхтонкого расщепления ^{57}Fe . Наиболее интенсивный секстет (спектральный вклад $A_1 = 70\%$), параметры которого совпадают с параметрами S(1), относится к ионам Fe^{3+} , занимающим регулярные октаэдрические позиции структуры $GdFeO_3$. Параметры секстета S(2) ($\delta_2 = 0.46$ мм/с, $2\epsilon_2 = -0.02$ мм/с, $H_2 = 530$ кЭ, $\Gamma_2 = 0.44$ мм/с, $A_2 = 25\%$), свидетельствуют о том, что ионы Fe^{3+} , отвечающие этому секстету, также занимают октаэдрические позиции. Параметры третьего секстета ($\delta_3 = -0.11$ мм/с, $H_3 = 268$ кЭ, $A_3 = 5\%$) позволяют отнести S(3) к ионам Fe^{5+} . Ранее [8,9] было показано, что при низких температурах ионы Fe^{5+} могут стабилизироваться в перовскитоподобных структурах в результате реакции диспропорционирования ионов Fe^{4+} ($2Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{5+}$), образующихся для компенсации дефицита положительного заряда Ca^{2+} . В отличие от Fe^{3+} , у иона Fe^{5+} отсутствуют e_g -электроны, что должно уменьшить вклад косвенного обменного взаимодействия h_{SE} в эффективное значение H для ионов Fe^{3+} , связанных с Fe^{5+} в цепочках $\dots Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{5+} - O^{2-} - Fe^{3+} \dots$ [9].

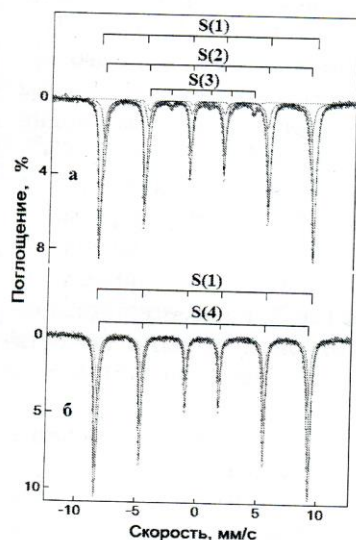


Рис.1. Спектры ^{57}Fe при 78 К образцов **II** (а) и **III** (б)

Согласно [10] вероятность того, что при статистическом распределении ионов Fe^{5+} в ближайшем магнитно-активном окружении реперного иона должно находиться 6 или 5 ионов Fe^{3+} равна 0.70 и 0.22, соответственно. Эти значения в пределах погрешности измерений совпадают со значениями A_1 и A_2 . Таким образом, секстет S(2) обусловлен присутствием в образце **II** ионов Fe^{3+} , имеющих магнитно-активное окружение $\{5Fe^{3+} + 1Fe^{5+}\}$. Дефицит заряда, возникший в результате замещения 10% ионов Gd^{3+} ионами Ca^{2+} , при 78 К полностью компенсирован переходом 5% Fe^{3+} в степень окисления +5.

Мессбауэровский спектр ортоферрита $GdFe_{0.897}Mg_{0.1}Sn_{0.003}O_{3-w}$, содержащего 10 ат.% Mg^{2+} в подрешетке Fe (образец **III**, рис. 1б), при 78 К представляет собой суперпозицию двух секстетов, параметры которых соответствуют только ионам Fe^{3+} . Отсутствие компоненты Fe^{5+} позволяет сделать вывод, что дефицит заряда, возникающий при замещении Fe^{3+} на Mg^{2+} , компенсируется образованием кислородных вакансий V_O ($w = 0.05$). Параметры первой компоненты обсуждаемого спектра, совпадающие с параметрами S(1), позволяют считать, что примерно 59 %

ионов Fe^{3+} находятся в регулярных октаэдрических позициях структуры $GdFeO_3$. Напротив, параметры второй компонента (секстет S(4), $\delta_4 = 0.46$ мм/с, $2\epsilon_4 = 0.02$ мм/с, $H_4 = 540$ кЭ, $\Gamma_4 = 0.36$ мм/с, $A_4 = 41\%$) указывают на присутствие ионов Fe^{3+} , характеризующихся в различной степени ослабленным вкладом косвенного обменного взаимодействия h_{SE} в наблюдающееся для них значение $H_4 = 540$ кЭ, что на 12 кЭ меньше H_1 . Ослабление поля может быть вызвано как появлением в ближайшем окружении реперного катиона Fe^{3+} диамагнитных ионов Mg^{2+} (позиция $\{5Fe^{3+} + 1Mg^{2+}\}$), так и образованием вакансий кислорода (ионы Fe^{3+} с к.ч. < 6).

Спектры ^{119}Sn

Спектр ^{119}Sn образца **I** ($Gd_{0.997}Ca_{0.003}Fe_{0.997}Sn_{0.003}O_3$) представляет собой единственный секстет с узкими линиями. Его параметры ($\delta = 0.15$ мм/с, $\epsilon \sim 0$ мм/с, $H = 184$ кЭ, $\Gamma = 0.93$ мм/с) соответствуют ионам Sn^{4+} , локализованным в практически неискаженных октаэдрических позициях и имеющих по шесть магнитно-активных соседей - ионов Fe^{3+} .

Анализ спектра ^{119}Sn образца $Gd_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.997}Sn_{0.003}O_3$ (рис. 2а) показал, что он является суперпозицией трех секстетов, имеющих одинаковые значения $\delta_5 = \delta_6 = \delta_7 = 0.14$ мм/с, $\epsilon \sim 0$ мм/с, $\Gamma_5 = \Gamma_6 = \Gamma_7 = 1.04$ мм/с, но различающихся значениями H и A . Параметры секстета S(5) совпадают с параметрами спектра образца **I**, что свидетельствует о том, что резкое увеличение содержания Ca^{2+} в образце **II** не сказалось на спиновой поляризации примерно половины ($A_5 = 47\%$) ионов Sn^{4+} . Вместе с тем, появление секстетов S(6) и S(7) показало, что в образце **II** на ядра

значительной части ионов Sn^{4+} ($A_6 = 37\%$, $A_7 = 16\%$) действует более сильное поле. Этот результат можно объяснить, если принять во внимание результаты публикации [11], в которой показано, что увеличение ионного радиуса РЗЭ (R^{3+}) и, соответственно, угла θ обменной связи $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Sn}^{4+}$ при переходе от Gd^{3+} к La^{3+} приводит к увеличению почти на 80 кЭ значения поля H на ядрах Sn^{4+} . Поскольку ионные радиусы La^{3+} и Ca^{2+} близки, присутствие Ca^{2+} в $\text{Gd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ также должно увеличить значение H для находящегося по соседству с ним иона Sn^{4+} . При биномиальном распределении 10 % Ca^{2+} наиболее вероятными

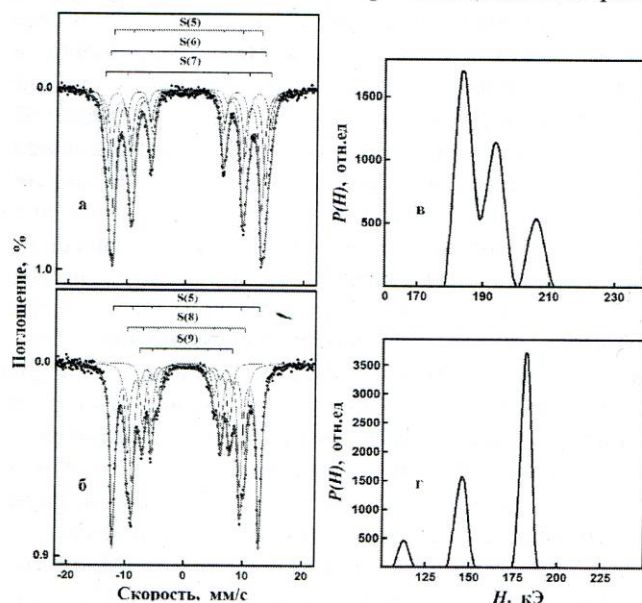


Рис.2. Спектры ^{119}Sn при 78 К образцов II (а), III (б) и распределения полей $P(H)$ (в, г)

конфигурациями додекаэдрического окружения реперного катиона Sn^{4+} являются $\{8\text{Gd}^{3+}\}$ (вероятность $P_{k8} = 43\%$), $\{7\text{Gd}^{3+} + 1\text{Ca}^{2+}\}$ ($P_{k7} = 38\%$) и $\{6\text{Gd}^{3+} + 2\text{Ca}^{2+}\}$ ($P_{k6} = 15\%$). Эти значения P_k в пределах погрешности измерений совпадают со спектральными вкладами секстетов S(5), S(6) и S(7) в спектре образца II, что позволяет отнести секстеты S(6) и S(7) к ионам Sn^{4+} , в додекаэдрическом окружении которых находится 1 и 2 катиона Ca^{2+} . При этом поле H на ядрах ионов Sn^{4+} в окружении $\{7\text{Gd}^{3+} + 1\text{Ca}^{2+}\}$ и $\{6\text{Gd}^{3+} + 2\text{Ca}^{2+}\}$ должно превышать значения H для конфигурации $\{8\text{Gd}^{3+}\}$ примерно на $(80/8) = 10$ кЭ и 20 кЭ, соответственно, что согласуется со значениями разности $\Delta H_{5,6}$ и $\Delta H_{5,7}$ для секстетов S(5), S(6) и S(7).

Спектр ^{119}Sn образца $\text{GdFe}_{0.897}\text{Mg}_{0.1}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_{2.95}$ (рис. 2б)

является суперпозицией трех секстетов с равным сдвигами ($\delta = 0.16 \pm 0.01$ мм/с), нулевым квадрупольным смещением и одинаковой шириной линии ($\Gamma = 0.97 \pm 0.01$ мм/с). Один из секстетов ($H = 182 \pm 2$ кЭ) соответствует S(5). Секстеты S(8) и S(9) отвечают меньшим значениям $H_8 = 146 \pm 2$ кЭ и $H_9 = 113 \pm 2$ кЭ, что может быть связано с появлением в ближайшем окружении Sn^{4+} диамагнитных катионов Mg^{2+} . Спектральные вклады секстетов ($A_5 = 60\%$, $A_8 = 32\%$ и $A_9 = 8\%$) близки к ожидаемым при условии биномиального распределения катионов Fe^{3+} и Mg^{2+} по октаэдрическим узлам решетки ортоферрита III. Это позволяет отнести секстет S(8) к зондовым ионам Sn^{4+} , находящимся в окружении $\{5\text{Fe}^{3+} + 1\text{Mg}^{2+}\}$, а секстет S(9) - к ионам Sn^{4+} в окружении $\{4\text{Fe}^{3+} + 2\text{Mg}^{2+}\}$.

Список цитируемой литературы

1. Kharton V.V., Kovalevsky A.V., Patrakeev M.V. et al. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 6457.
2. Phokha S., Hunpratup S., Pinitsoontorn S., Putasaeng B. // Mater. Res. Bull. 2015. V. 67. P. 118.
3. Kelani A.O.A., Husain S. // Int. J. Adv. Res. 2016. V. 4(9). P. 1850.
4. Fabritchnyi P., Afanasov M., Mezhev E. et al. // J. Solid State Chem. 2016. V. 235. P. 154.
5. Martin K., McCarthy G. // North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA., ICDD Grant-in-Aid. 1993.
6. Eibschütz M., Shtrikman S., Treves D. // Phys. Rev. 1967. V. 156. P. 562.
7. Marezio M., Remeika J.P., Dernier P.D. // Acta Cryst. 1970. V. B26. P. 2008.
8. Takano M., Nakanishi N., Takada Y. et al. // Mater. Res. Bull. 1977. V. 12. P. 923.
9. Komornicki S., Fournes L., Grenier J.C. et al. // Mater. Res. Bull. 1981. V. 16. P. 967.
10. Gilileo M.A. // J. Phys. Chem. Solids. 1960. V. 13. P. 33.
11. Любутина И.С., Дмитриева Т.В., Стенина А.С. // ЖЭТФ. 1999. Т. 115. С. 1070.

Научное издание

ТРУДЫ

22 МЕЖДУНАРОДНОГО МЕЖДИСЦИПЛИНАРНОГО СИМПОЗИУМА

«ПОРЯДОК, БЕСПОРЯДОК И СВОЙСТВА ОКСИДОВ»

**ОДРО-22, г. Ростов-на-Дону – Москва - пос. Шепси
4-9 сентября 2019г.**

ВЫПУСК 22. ТОМ 1

*Научный редактор доктор физ-мат наук, профессор Гуфан Ю.М.
Техническое редактирование Гуфан М.А.*

Сдано в набор 22.08.19.

Печать офсетная, гарнитура Times New Roman. Усл. Печ.л. 16,9.

Формат 60х90/8. Тираж 500 экз. Заказ № 268.

Отпечатано в типографии

ООО «Фонд науки и образования»

344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 111

тел. 8-918-570-30-30