

образом, все предположенные механизмы изменения оптической плотности пленки  $TiO_2$  с органическими примесями под влиянием  $H^+$  в ч. плазмы полностью обратимы при взаимодействии с ионизованным кислородом, что соответствует их физико-химической природе.

Сильная зависимость максимумов оптической плотности пленок  $TiO_2$  от обработки в восстановительной (плазма водорода) и окислительной (плазма кислорода) среде также позволяет отнести эти максимумы не к интерференционным явлениям в слое, а к результату гетерогенных реакций при взаимодействии низкотемпературной плазмы с поверхностью  $TiO_2$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Акишин А. И., Блюдов Е. В. и др. «Журнал прикладной спектроскопии», 12, вып. 1, 13, 1970.
2. Акишин А. И., Блюдов Е. В. и др. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., 13, № 6, 634, 1972.
3. Травина Т. С., Мухин Ю. А. «Изв. вузов», сер. физ., № 6, 74, 1966.
4. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов. М.—Л., 1963.
5. Нанобашвили Е. М., Бах Н. А. Сборник работ по радиационной химии. М., 1955, стр. 123.
6. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. В сб.: «Фотометрический анализ». М., 1968, стр. 251.
7. Пименов Ю. Д., Холмогоров В. Е. «Вестн. Ленингр. ун-та», вып. 2, № 10, 21, 1966.
8. Китова А. И., Варшавский Я. М. ДАН, 135, 1395, 1960.
9. Снопетевег. «Phys. Rev.», 82, 975, 1951.

Поступила в редакцию  
3.6 1974 г.

НИИЯФ

(527.226+537.311.33) : 538

К. П. МИТРОФАНОВ, П. Б. ФАБРИЧНЫЙ, Е. В. ЛАМЫКИН,  
А. М. БАБЕШКИН, Л. П. ФЕФИЛАТЬЕВ

## СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА МЁССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ $^{119}Sn^{4+}$ В $Cr_2O_3$

Мёссбауэровские исследования на примесных ядрах  $^{119}Sn$ , введенных в антиферромагнитные окислы ( $\alpha-Fe_2O_3$  [1—4],  $MnO$  [5]), показали наличие значительных эффективных магнитных полей ( $H_{эфф}$ ) на ядрах диамагнитных ионов  $Sn^{4+}$ .

В настоящей работе приводятся результаты, полученные для  $^{119}Sn^{4+}$  в антиферромагнитном окисле  $Cr_2O_3$ , имеющем как и  $\alpha-Fe_2O_3$  структуру корунда ( $R\bar{3}c$ ), отличающемся, однако, от  $\alpha-Fe_2O_3$  меньшей величиной эффективного магнитного момента катионов матрицы ( $\mu_{Fe_2O_3} = 5,92 \mu_B$ ,  $\mu_{Cr_2O_3} = 3,73 \mu_B$ ).

Образцы  $Cr_2O_3$  были приготовлены путем отжига на воздухе свежесажженной гидроокиси  $Cr$  (III), содержащей примесь  $Sn^{4+}$  (88% обогащения по  $^{119}Sn$ ). Образование кристаллической окиси хрома было установлено рентгенографически.

Наличие сверхтонкой структуры у  $^{119}Sn^{4+}$ , вошедшего в кристаллическую решетку антиферромагнитного окисла, позволяет оценить максимальную растворимость диамагнитной примеси олова по моменту появления нерасщепленной центральной линии в низкотемпературных спектрах  $^{119}Sn$  с увеличением концентрации олова. Для  $Cr_2O_3$  растворимость  $Sn^{4+}$  была  $\sim 1$  ат. %.

Большая часть исследований была выполнена на крупнокристаллическом образце  $Cr_2O_3$ , отожженном при  $1000^\circ C$  ( $\bar{d}_{рентг} > 500 \text{ \AA}$ ), содержащем 0,5 ат. %  $Sn^{4+}$ .

Мёссбауэровские спектры получены на спектрометре электродинамического типа с постоянным ускорением. Источником служил  $Ba$   $^{119}SnO_3$  при комнатной температуре. В качестве детектора использовался резонансный счетчик [6].

$Cr_2O_3$  характеризуется температурой Нееля  $T_N = 307 \text{ K}$  [7]. В соответствии с этим значением спектр  $^{119}Sn^{4+}$  при  $T_{изм} = 373 \text{ K}$  не имеет магнитной сверхтонкой структуры. Охлаждение поглотителя до температуры ниже  $T_N$  приводит к зеemannскому расщеплению ядерных уровней основного и первого возбужденного состояния  $^{119}Sn$  (рис. 1). Основные параметры мёссбауэровских спектров приведены в таблице. Наб-

Параметры мёссбауэровских спектров  $^{119}\text{Sn}^{4+}$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

$T$ , К	Химический сдвиг, мм/с <sup>1</sup>	Квадрупольное взаимодействие, мм/с <sup>2</sup>	$H_{\text{эфф}}$ , кэ
77	0,20 (0,12)	-0,50 (-0,90)	137 (100)
373	0,16 (0,06)	0,60 (1,4)	0 (0)

<sup>1</sup> Относительно  $\text{BaSnO}_3$  при 295 К.

<sup>2</sup> Приведена разность расстояний между компонентами 1,2 и 5,6 магнитного мультиплета при  $T < T_N$  и удвоенное расстояние между компонентами дублета при  $T > T_N$ .

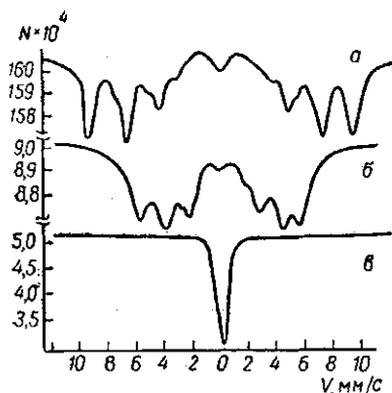


Рис. 1. Экспериментальные кривые мёссбауэровских спектров  $^{119}\text{Sn}^{4+}$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : а —  $T=77^\circ$ , б —  $T=293^\circ$  и в —  $T=373$  К

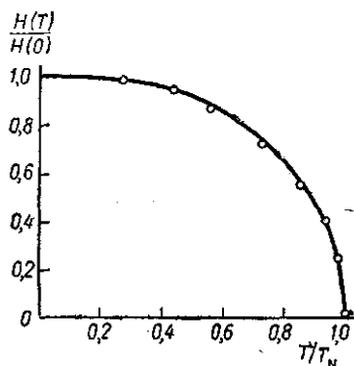


Рис. 2. Температурное изменение  $H_{\text{эфф}}$  на ядрах  $^{119}\text{Sn}^{4+}$  (сплошная кривая — функция Бриллюэна для  $S=3/2$ ). Точками отмечены экспериментальные значения

людающаяся при температуре образца 77 К картина сверхтонкого расщепления соответствует магнитному полю на ядрах  $^{119}\text{Sn}^{4+}$   $H_{\text{эфф}}(77^\circ) = 137 \pm 1$  кэ.

Отметим, что в случае высокодисперсного образца  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\bar{d}_{\text{реэнтг}} < 100$  А) при  $T_{\text{изм}} = 77$  К был получен плохо разрешенный спектр, характеризующийся значительно меньшей величиной  $H_{\text{эфф}}(77^\circ) \approx 100$  кэ. Наблюдаемое понижение значения поля качественно согласуется с теоретическими данными понижения величины  $T_N$  в высокодисперсных системах.

Сверхтонкая структура, соответствующая  $H_{\text{эфф}}(77^\circ) \sim 100$  кэ, проявляется также и в измерениях с крупнокристаллическими образцами. Его интенсивность по отношению к основному сигналу составляет  $\sim 20\%$ . Параметры этого спектра даны в таблице в скобках. Возможно, что помимо остаточного влияния размеров кристаллитов дополнительная структура обусловлена взаимодействиями типа примесь — примесь, ослабляющими величину магнитного поля на ядрах атомов, у которых один из магнитоактивных ионов хрома в ближайшей координационной сфере замещен ионом олова.

Зависимость величины  $H_{\text{эфф}}$  от температуры находится в хорошем согласии с ходом функции Бриллюэна для значения  $S=3/2$  при  $T_N=306$  К.

Экстраполяция экспериментальной кривой  $H_{\text{эфф}}(T)$  в область низких температур дает значение  $H_{\text{эфф}}(0) = 138,5 \pm 1$  кэ, что несколько больше, чем соответствующая величина для примесных атомов олова в матрице  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Из этого следует, что магнитное поле на ядрах примесных атомов олова в двух исследованных соединениях со структурой корунда не коррелирует, как можно было бы предположить с величиной магнитного момента парамагнитных ионов матрицы.

Известно, что в связи с различиями электронного строения  $3d$ -оболочки ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  ( $t_g^0 t_{2g}^3$  и  $t_g^2 t_{2g}^3$  соответственно),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при одинаковой кристаллографической структуре имеют несколько различный характер магнитного упорядочения [8]. Поэтому прямое сравнение значений  $H_{\text{эфф}}(0)$  в этих соединениях в значительной степени условно.

Отсутствие данных о влиянии сверхобменного взаимодействия различных типов на эффективное магнитное поле на ядрах диамагнитных примесей затрудняет количественный анализ поведения  $H_{\text{эфф}}$  в соединениях типа корунда, где реализуется одновременно несколько типов обменных взаимодействий, отличающихся величиной угла связи катион-анион-катион. Однако сопоставление результатов наших измерений с данными работы [9], где наблюдалось значительное уменьшение магнитного поля на ядрах примесных атомов олова при переходе от матрицы  $\text{LaFeO}_3$  к матрице  $\text{LaCrO}_3$ , позволяет предположить, что в соединениях со структурой корунда катион-анион-катионное сверхобменное взаимодействие, в котором принимают участие  $t_g$ -электроны магнитных катионов, играет второстепенную роль. Основным, по-видимому, является катион-катионное взаимодействие [10], обусловленное перекрытием волновых функций  $t_{2g}$ -электронов.

Высокотемпературный мессбауэровский спектр  $^{119}\text{Sn}^{4+}$  (рис. 2) позволяет оценить постоянную квадрупольного взаимодействия,  $e^2qQ$  для  $^{119}\text{Sn}^{4+}$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Величина  $e^2qQ = 0,6 \pm 0,1$  мм/с оказалась близкой соответствующему значению, найденному для  $^{119}\text{Sn}^{4+}$  в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [3].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фабричный П. Б., Бабешкин А. М. и др. «Физика твердого тела», 12, 2032, 1970.
2. Fabritchnyi P. B., Babeshkin A. M., Nesmeianov A. N. «Phys. Chem. Sol.», 32, 1701, 1971.
3. Fabritchnyi P. B., Lamykin E. V. et al. «Sol. State Comm.», 11, 343, 1971.
4. Ламыкин Е. В., Фабричный П. Б. и др. «Физика твердого тела», 15, 874, 1973.
5. Фабричный П. Б., Ламыкин Е. В. и др. «Физика твердого тела», 13, 3417, 1971.
6. Плотникова М. В., Митрофанов К. П., Шпинель В. С. «Письма в ЖЭТФ», 3, 321, 1966.
7. Mc Guire T. R., Scott E. T., Grannis F. H. «Phys. Rev.», 102, 1000, 1956.
8. Изюмов Ю. А., Озеров Р. П. Магнитная нейтронография. М., 1966.
9. Бокос В. А., Попов Г. В. «Физика твердого тела», 14, 104, 1972.
10. Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь. М., 1968.

Поступила в редакцию  
27.6 1974 г.

НИИЯФ  
Кафедра радиохимии химфака

УДК 539.144

Н. Н. КОЛЕСНИКОВ, С. М. ЧЕРНОВ

## $d-\Lambda-d$ -СИСТЕМА

В настоящей работе, используя экспериментальные данные о взаимодействии  $\Lambda$ -частицы с дейтроном, исследовалась связанная квазимолекулярная система  $d-\Lambda-d$  с параллельно ориентированными спинами дейтронов. Расчет проводился в рамках трехтельной модели вариационным методом с простейшей двухпараметрической пробной функцией. Аналогичный метод использовался Далитцем и Даунсом для расчёта  $^3\text{H}$  [1]. Потенциал  $\Lambda-d$ -взаимодействия заимствован из работы [2]. Энергия связи системы  $d-\Lambda-d$  рассчитана при различных предположениях о величине параметров, характеризующих  $d-d$ -взаимодействие. При каждом наборе параметров рассчитаны  $s$ -фазы упругого  $d-d$ -рассеяния при низких энергиях, которые сопоставляются с экспериментом.

Известно, что  $\Lambda-N$ -взаимодействие сильнее в синглетном состоянии [1], поэтому энергия связи квазимолекулярной системы  $d-\Lambda-d$  должна быть максимальна при параллельной ориентации спинов дейтронов и противоположной им ориентации спина  $\Lambda$ -частицы. В соответствии с теоретическими соображениями (действие принципа Пау-