

Mössbauer Study of the Chemical Behavior of Tin Dopant Atoms on the Surface of Cr_2O_3 Microcrystals: Transformations Induced by Exposure to Ambient Atmosphere after Contact with H_2S

M. Danot,^{*1} M. I. Afanasov,[†] A. A. Ryabchikov,[†] S. Maingaud,^{*} P. B. Fabritchnyi,[†] et J. Rouxel^{*}

^{*}Laboratoire de Chimie des Solides, Institut des Matériaux de Nantes, UMR 6502, CNRS-Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, B.P. 32229, 44322 Nantes Cedex 3, France; and [†]Chaire de Radiochimie, Faculté de Chimie, Université Lomonosov, V-234, 119899 Moscow, Russia

Received December 30, 1996; in revised form April 22, 1997; accepted April 23, 1997

Appearance of a particular tin dopant ion distribution with respect to the surface of Cr_2O_3 substrate after H_2S adsorption and subsequent exposure of the sample to air at room temperature has been revealed using ^{119}Sn probe Mössbauer spectroscopy. The results obtained show that drastic changes occur in the chemical composition of the first cationic layer of the substrate during H_2S adsorption. The subsequent contact with air results in oxidation of both Sn^{2+} dopant ions and adsorbed H_2S molecules. The Sn^{4+} ions formed in the oversurface shell consisting of H_2S oxidation products appear to be magnetically isolated to a large extent from the substrate surface. However, after annealing under hydrogen flow, instead of forming β -Sn clusters, even the most isolated Sn^{4+} ions are shown to recover their initial divalent state and to return surface sites similar to those occupied by Sn^{2+} ions prior to H_2S exposure. © 1997 Academic Press

INTRODUCTION

Plusieurs travaux (1–4) ont récemment montré que l'étude d'un système [dopant Mössbauer ^{119}Sn – matrice Cr_2O_3] permet d'obtenir diverses informations aussi bien sur le dopant (environnement local, répartition, caractéristiques dynamiques) que sur la matrice (interactions magnétiques, mécanisme de compensation de la charge des cations dopants). Ces travaux étaient essentiellement motivés par les deux raisons suivantes:

— En-dessous de la température d'apparition de l'ordre antiferromagnétique, les ions Cr^{3+} induisent une polarisation de spin de la couche électronique du dopant diamagnétique ^{119}Sn . Ceci se traduit par l'éclatement hyperfin du spectre de ^{119}Sn , qui permet de distinguer sans ambiguïté les atomes dopants effectivement insérés dans la matrice magnétique. En outre, l'analyse des spectres donne des informations importantes concernant l'environnement cationique

des atomes dopants, ces informations restant inaccessibles dans le cas de matrices magnétiquement inactives (5). Enfin, la température d'ordre de Cr_2O_3 ($T_N = 308$ K (6)) est suffisamment élevée pour que l'on puisse accéder facilement au domaine magnétique, et suffisamment basse pour que l'étude du domaine paramagnétique ne soit pas pénalisée par une diminution excessive du facteur de Lamb-Mössbauer.

— Un traitement chimique simple (chauffe du précurseur sous hydrogène) permet de placer l'étain à l'état divalent au sein de la couche cationique superficielle, sans ségrégation des atomes dopants qui peuvent donc alors être considérés comme des centres superficiels isolés les uns des autres. Ces échantillons offrent par conséquent une possibilité unique d'appliquer la spectrométrie Mössbauer d'absorption à l'étude des surfaces et à celle des interactions chimiques des atomes superficiels avec divers gaz. Jusqu'à présent deux réactions chimiques se déroulant à la température ambiante ont été étudiées pour les ions Sn^{2+} localisés à la surface de Cr_2O_3 : l'une avec l'oxygène (4, 7), l'autre avec l'hydrogène sulfuré (8, 9).

En présence d'oxygène, l'étain (II) s'oxyde instantanément. Les ions Sn^{4+} formés restent dans les sites initiaux des ions précurseurs Sn^{2+} (avec environnement magnétiquement ordonné en-dessous de T_N) et continuent ainsi à participer aux interactions d'échange avec les cations du substrat.

Dans le cas de l'hydrogène sulfuré, la situation s'est avérée beaucoup plus complexe. Lorsque l'étain passe en environnement sulfuré, il s'éloigne de la surface de Cr_2O_3 , comme le montrent les spectres Mössbauer mesurés à basses températures (jusqu'à 4,6 K), qui ne révèlent plus aucun éclatement hyperfin magnétique des niveaux de ^{119}Sn (9). Par ailleurs, les atomes d'étain se trouvant en environnement sulfuré peuvent se présenter sous les deux états d'oxydation Sn (II) et Sn (IV). Après exposition à H_2S , une faible proportion de Sn^{4+} en environnement oxygéné peut apparaître (9). Ceci laisse à penser qu'à la surface du substrat, l'adsorption de

¹To whom correspondence is to be addressed.

H₂S peut s'accompagner de processus secondaires d'oxydation, dus à la présence de traces d'oxygène dans le milieu gazeux utilisé. Afin de préciser la nature des transformations survenant alors au sein de la couche d'adsorption, nous les avons favorisées en mettant au contact de l'air atmosphérique des échantillons de Cr₂O₃ dopé superficiellement par ¹¹⁹Sn, qui avaient au préalable été soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les échantillons destinés à être exposés à l'air ont été synthétisés selon une méthode déjà utilisée (3, 7, 9). Dans un premier temps, un oxyde hydraté amorphe de Cr (III) contenant le dopant Sn (IV) (enrichi à 92% en ¹¹⁹Sn) avec le rapport atomique Sn/Cr = 0,003 est obtenu par coprécipitation. A cet effet, une solution d'ammoniac est ajoutée à une solution d'acétate de chrome contenant la quantité nécessaire de chlorure d'étain (IV). Après lavage à l'eau et séchage à l'air à température ambiante, le produit obtenu est transféré dans un réacteur en quartz pour y être recuit pendant 10 h, sous courant d'hydrogène, à 1200 K. A la fin du recuit, le réacteur est isolé, puis séparé de la source d'hydrogène et refroidi à l'ambiante. Il est indispensable d'isoler le réacteur puisque les ions Sn²⁺ superficiels réagissent instantanément avec l'oxygène de l'air (4, 7).

On utilise ensuite la dépression créée par le refroidissement pour admettre dans le réacteur un mélange H₂/H₂S obtenu en amont par action de l'hydrogène sur le soufre élémentaire à 950 K. Le réacteur est muni d'une cellule de quartz à parois minces, qui permet de réaliser "in situ" des mesures Mössbauer. On peut ainsi vérifier que le spectre du produit obtenu est bien conforme aux résultats déjà publiés (9). Le matériau est ensuite mis au contact de l'air à température ambiante par ouverture du réacteur, puis soumis à l'étude Mössbauer. A l'issue de cette série d'expériences, nous avons également étudié l'échantillon après un traitement final sous hydrogène à 900 K pendant 7 h dans le réacteur.

Les mesures Mössbauer ont été effectuées entre 4,6 et 304 K sur un spectromètre de type électromécanique, la source de rayonnement γ (Ca^{119m}SnO₃) étant maintenue à température ambiante. Les valeurs des déplacements isomériques de ¹¹⁹Sn sont données par rapport au spectre d'un échantillon étalon CaSnO₃, mesuré à 295 K.

RESULTATS ET DISCUSSION

Le spectre enregistré "in situ" à 78 K (Fig. 1a) après exposition à H₂S est en bon accord avec celui qui avait été obtenu pour un échantillon préparé de façon identique (9). Il contient quatre composantes indiquant l'existence d'états différents pour l'étain. Deux d'entre elles (un doublet caractérisé par un déplacement isomérique $\delta = 3,46(1)$ mm/s, un

éclatement quadrupolaire $\Delta = 1,08(2)$ mm/s, une largeur à mi-hauteur $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 1,04(2)$ mm/s, et une aire relative d'absorption $A = 51(1)$ %; et un singulet avec $\delta = 1,05(1)$ mm/s, $\Gamma = 1,03(2)$ mm/s et $A = 21(1)$ %) ont été attribuées respectivement aux atomes Sn (II) et Sn (IV) placés dans la couche de H₂S adsorbée sur le substrat (9)). Leurs paramètres Mössbauer, très proches de ceux que l'on trouve pour SnS et SnS₂ respectivement, suggèrent pour le dopant un environnement proche de celui qui existe dans le sulfure d'étain correspondant (9). Les deux autres composantes (un singulet élargi et une structure diffuse d'éclatement hyperfin magnétique, contribution relative totale $\approx 30\%$) sont centrées sur $v \approx 0$ mm/s. Elles correspondent à de l'étain (IV) en environnement oxygéné, nous chercherons par la suite à préciser la nature de ces entités à partir des spectres d'un échantillon complètement oxydé où ces contributions apparaissent de façon plus nette.

A ce stade, un tel échantillon est constitué d'une phase unique Cr₂O₃, à la surface de laquelle se trouve une couche d'adsorption composée de molécules de H₂S et contenant le dopant ¹¹⁹Sn (9). Le spectre obtenu (Fig. 1a) montrant que la majorité des ions dopants sont passés comme prévu en environnement sulfuré, l'échantillon a alors été mis en présence d'air. Des spectres Mössbauer ont été ensuite enregistrés à 78 K (Fig. 1b, 1c, 1d) après différents temps d'exposition à l'atmosphère. Par simple comparaison avec le spectre initial (Fig. 1a) on constate qu'une exposition d'une heure suffit pour provoquer l'essentiel des changements. Une analyse plus détaillée fait apparaître que tous les spectres obtenus dans cette série d'expériences sont constitués de composantes déjà présentes dans le spectre du produit non exposé à l'air, la seule évolution concernant la contribution relative de ces différentes composantes. Ainsi, après une heure d'exposition (Tableau 1), la contribution de l'étain (II) à environnement sulfuré diminue fortement au profit de celle de l'étain (IV) à environnement oxygéné (singulet élargi + composante magnétique diffuse). Par contre, pour les temps de contact présentés ici (Fig. 1, Tableau 1), la contribution de l'étain (IV) à environnement sulfuré ne varie pratiquement pas (elle ne sera affectée que par une très longue exposition à l'air). Les variations observées attestent l'oxydation de l'étain (II) et donc sa facile accessibilité pour les molécules d'oxygène. Ce résultat était assez prévisible, compte-tenu de la présence de l'étain (II) dans la couche de H₂S adsorbée.

Avant exposition à l'air, l'étain (II) à environnement sulfuré est caractérisé par des paramètres Mössbauer ($\delta = 3,46$ mm/s, $\Delta = 1,08$ mm/s) qui suggèrent, par référence à SnS, une coordinence faisant intervenir trois atomes de soufre et le doublet non engagé (coordinence 3 + E) (9). D'autre part, l'absence de polarisation de spin du cortège électronique de l'étain montre que celui-ci est séparé de la matrice par les molécules H₂S adsorbées (9), la paire libre pointant alors vers l'extérieur des grains de Cr₂O₃. Dans ces conditions,

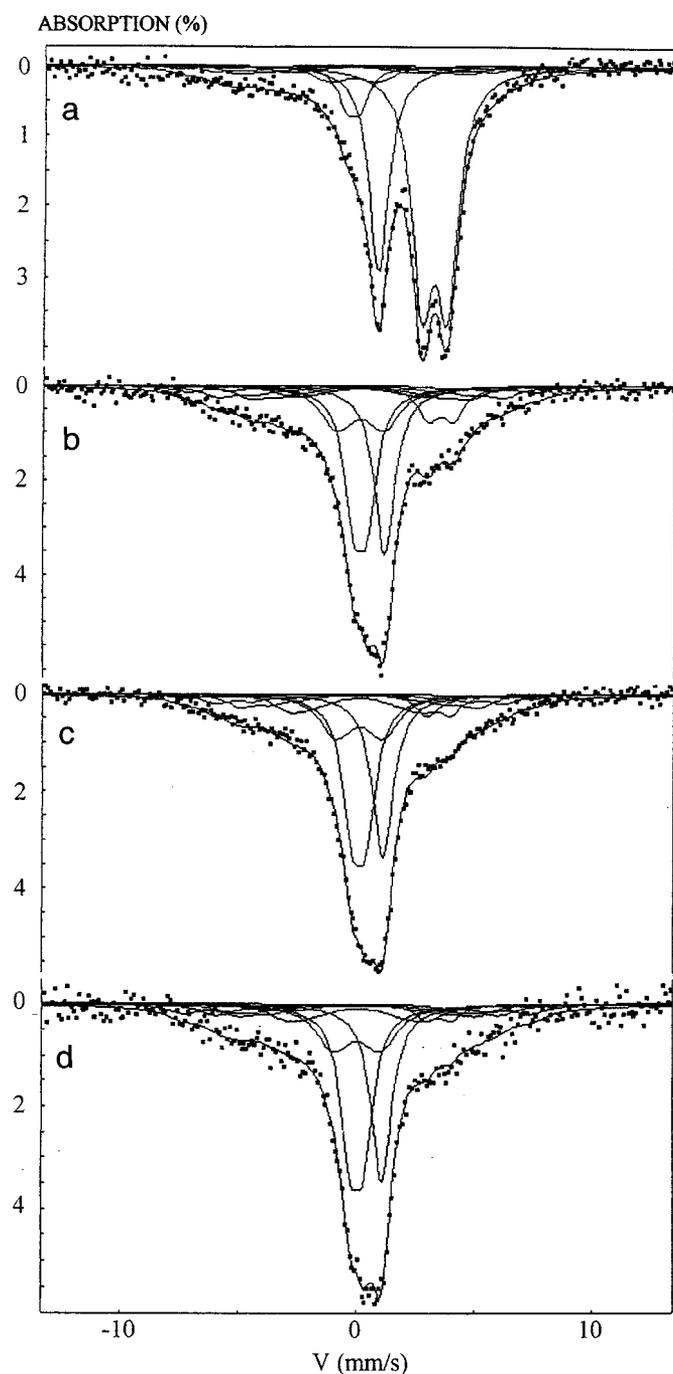


FIG. 1. Evolution du spectre Mössbauer (78 K) d'un échantillon $\text{Sn}^{2+}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ exposé à H_2S , en fonction de la durée t du contact ultérieur avec l'air à température ambiante: $t = 0$ (a), 1 (b), 24 (c), et 170 heures (d).

comme l'oxydation de chaque $\text{Sn}(\text{II})$ nécessite l'apparition d'un anion oxyde, on pouvait penser que celui-ci allait s'ajouter aux trois coordinats présents dans l'environnement de l'étain (IV) formé, y remplaçant ainsi la paire libre de $\text{Sn}(\text{II})$. Ceci se serait traduit par l'apparition d'une

TABLEAU 1

Variation des contributions spectrales (à 78 K), exprimées en % de l'aire d'absorption totale, pour les diverses espèces d'étain en fonction de la durée d'exposition à l'air à température ambiante

t (heures)	Sn (II) sulfuré	Sn (IV) sulfuré	Sn (IV) oxygéné (Contribution totale ^a)
0	51	21	28
1	8	19	73
24	5	19	76
170	3	20	77

^aEtant donné les résultats du traitement des spectres de l'échantillon complètement oxydé (Fig. 2 et 4), la contribution spectrale totale des espèces $\text{Sn}(\text{IV})$ oxygénées a été calculée, pour chaque valeur de t , en considérant qu'elle est la somme des contributions provenant d'une composante non magnétique et d'une composante magnétique non résolue simulée à l'aide de cinq sextuplets d'éclatement Zeeman (cf. Annexe).

nouvelle composante spectrale correspondant à un environnement anionique mixte de type oxysulfure. En fait, au lieu de donner naissance à cette nouvelle composante, l'exposition à l'air provoque une augmentation de la contribution centrée sur $v \approx 0$ mm/s. Autrement dit, la densité électronique au noyau de l'étain (IV) formé s'avère proche de celle qui caractérise les ions Sn^{4+} situés dans les sites oxygénés octaédriques au sein de CaSnO_3 , composé de référence choisi pour la détermination des valeurs de δ . Ce résultat suggère l'apparition d'anions O^{2-} complémentaires directement liés à l'étain, et semble donc indiquer que l'oxydation de Sn^{2+} n'est pas le seul processus responsable des changements survenus dans l'environnement local des atomes sondes.

Pour obtenir des informations complémentaires sur les transformations survenues dans la couche d'adsorption, nous avons effectué une étude Mössbauer complète (de 5 à 304 K) sur l'un de nos échantillons. Afin de ne pas compliquer inutilement les spectres, nous avons choisi pour cette étude un échantillon longuement exposé à l'air (deux mois environ), dans lequel la totalité de l'étain en environnement sulfuré avait disparu au profit de l'étain (IV) à coordination oxygénée. Les paramètres des spectres obtenus, dont certains sont présentés à la Fig. 2, ont été comparés à ceux déterminés antérieurement dans le cas plus simple des ions Sn^{4+} formés à la surface de Cr_2O_3 lors de l'oxydation des ions Sn^{2+} à l'air, également à l'ambiante, mais en l'absence d'hydrogène sulfuré (système repère $\text{Sn}^{4+}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (10)). La variation thermique du logarithme de l'aire d'absorption normalisée, $\ln [(A(T)/A(100 \text{ K}))]$ est linéaire (Fig. 3) en accord avec le modèle de Debye (approximation des hautes températures). La pente de la droite correspond à une température effective de réseau, $\Theta_M = 294 \pm 8 \text{ K}$, proche de

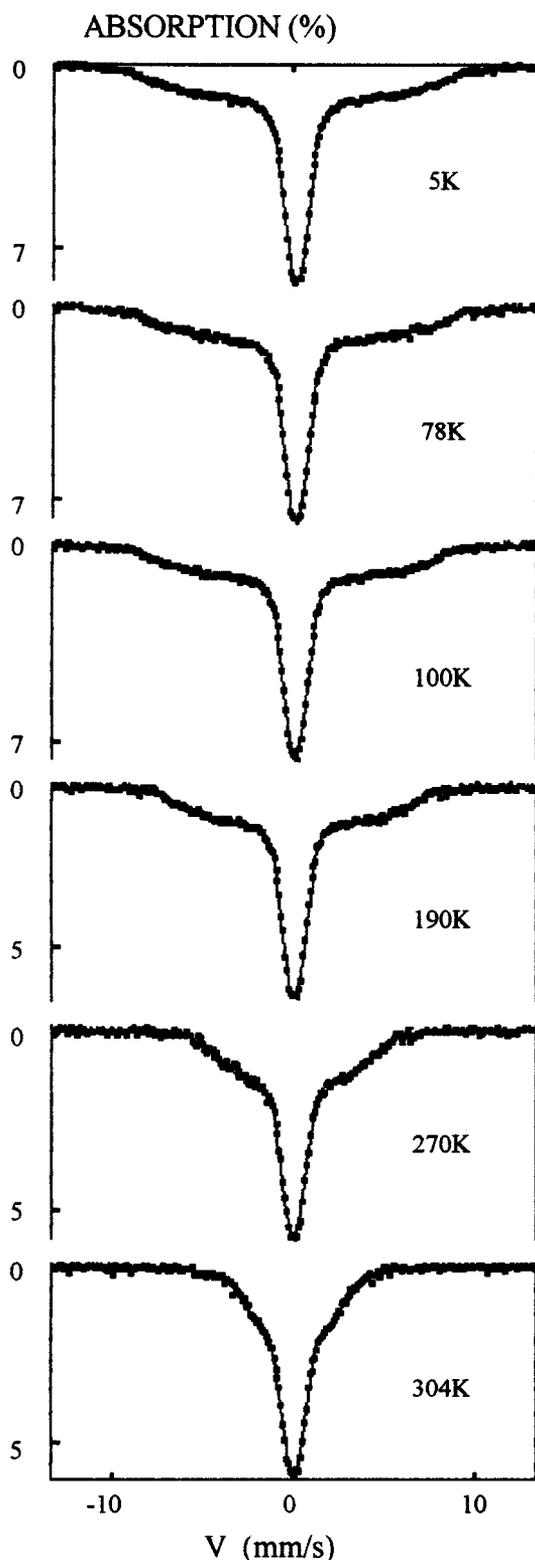


FIG. 2. Spectres Mössbauer à diverses températures pour un échantillon ne contenant plus que de l'étain IV en environnement oxygéné (exposé à l'air pendant 2 mois).

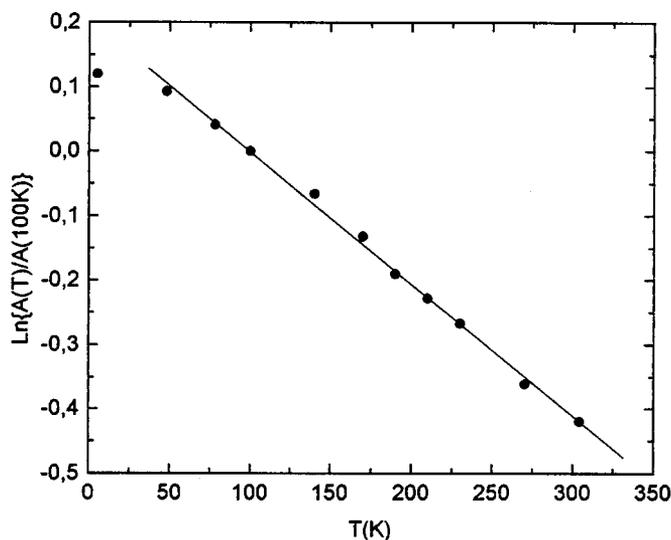


FIG. 3. Variation thermique du logarithme de l'aire d'absorption normalisée pour un échantillon ne contenant plus que de l'étain (IV) en environnement oxygéné.

celle ressentie par les ions Sn^{4+} dans le système repère ($\Theta_M = 314 \pm 5$ K). Ce paramètre Θ_M , qui caractérise le comportement dynamique des ions Sn^{4+} , ne permet donc pas de révéler de différences significatives.

Toutefois, les spectres correspondant à ces deux cas sont loin d'être similaires. Pour le système repère, la grande majorité des ions Sn^{4+} étaient caractérisés par un spectre magnétique (10), l'éclatement Zeeman traduisant la polarisation de spin du dopant diamagnétique par la matrice magnétiquement ordonnée. Par contre, pour l'échantillon étudié ici, les spectres comportent, même à très basse température (5 K), une composante non magnétique intense. Cette contribution correspond à des ions Sn^{4+} qui ne subissent aucune polarisation de spin, ce qui montre qu'ils ne sont pas directement liés à des anions O^{2-} participant à la première sphère de coordination des cations superficiels Cr^{3+} porteurs de moment. On peut en déduire que ces atomes d'étain ne sont pas retournés, après exposition à l'air, vers des positions analogues à celles qu'ils occupaient dans la couche superficielle de la matrice, avant l'exposition à H_2S . Leur comportement non magnétique montre qu'ils sont maintenant entourés par de nouveaux anions O^{2-} apparus lors de transformations chimiques survenant dans la couche d'adsorption elle-même. L'exposition à l'air ne se traduit donc pas par une simple désorption de H_2S . Elle doit provoquer non seulement l'oxydation des ions Sn^{2+} , mais également celle des molécules de H_2S avec formation d'eau et (ou) d'espèces oxygénées du soufre, dont les ligandes oxygènes participeraient à la sphère de coordination de Sn^{4+} .

Cette conclusion est confirmée par des résultats précédemment obtenus par XPS (9). Le rapport S/Sn déterminé par XPS juste après exposition à H_2S était très faible (0,3), la

majeure partie de la couche adsorbée étant désorbée, avant la mesure, par le vide poussé utilisé. Par contre, après une longue exposition à l'air, le même matériau (dont les spectres Mössbauer sont alors analogues à ceux de la Fig. 2) conduisait à un rapport S/Sn bien supérieur ($S/Sn > 10$). Ceci montre que, sous l'action de l'air, la couche adsorbée a évolué avec formation d'espèces soufrées non volatiles telles que soufre élémentaire, sulfites, ou sulfates (9). Cependant, les spectres XPS ne permettaient pas de détecter d'espèces oxygénées du soufre, le large pic S 2p (164 eV) observé correspondant au soufre élémentaire (11). Ceci paraît parfaitement logique puisque, même à température plus élevée (523 K), l'oxydation de H_2S par l'oxygène en présence du catalyseur Cr_2O_3 conduit essentiellement à la formation de soufre élémentaire ($\approx 75\%$), l'étape ultime de l'oxydation étant alors représentée par $\approx 25\%$ de SO_2 (12). Les espèces oxygénées du soufre ne pouvant être que très minoritaires, si elles existent, dans l'échantillon longuement exposé à l'air, l'environnement oxygéné des étains magnétiquement isolés devrait donc être constitué par des molécules d'eau.

Cependant, les spectres Mössbauer enregistrés à basse température comportent également une contribution magnétique. Ceci montre qu'après exposition à l'air une partie de l'étain a rétabli des interactions magnétiques avec les porteurs de moment. Cette composante n'étant pas résolue, elle a été analysée sous forme d'une distribution de champs (cf. Annexe), selon la méthode de Heese et Rübartsch (13). Le profil $P(H)$ obtenu à partir du spectre mesuré à 5 K (Fig. 2) peut être comparé, grâce à la Fig. 4, à celui qui caractérise l'étain (IV) dans le système repère (pas d'exposition à H_2S). Pour ce système repère, la courbe $P(H)$ comporte quatre maxima (Fig. 4a). L'un, de loin le plus intense, est situé vers 120 kOe et a été attribué aux ions Sn^{4+} ayant le nombre maximal ($n = 3$) de voisins Cr^{3+} au sein de la première couche cationique de la surface; les deux maxima suivants ($H \approx 80$ kOe et $H \approx 50$ kOe) correspondent respectivement à $n = 2$ et $n = 1$. Le quatrième pic (champs faibles $H < 20$ kOe) est peu intense et proviendrait de zones à forte teneur locale en étain (10).

Pour l'échantillon présenté ici, on retrouve les mêmes maxima (Fig. 4b) mais les intensités des pics sont fortement perturbées par rapport à l'échantillon repère. Tout d'abord, l'ensemble des trois contributions magnétiques correspondant à $n = 3, 2, 1$ s'atténue au profit des composantes à champ beaucoup plus faible ou nul (contribution non magnétique, qui ne figure pas sur le diagramme $P(H)$, cf. Annexe). Ce sont les champs forts ($H \approx 120$ kOe, $n = 3$) qui sont les plus touchés par cette atténuation. Largement dominante pour l'échantillon repère, leur participation devient ici plus comparable à celle des champs correspondant à $n = 2$ et 1 ($H \approx 80$ kOe et $H \approx 50$ kOe).

L'apparition d'un tel profil $P(H)$ peut être qualitativement expliquée si l'on admet que dans l'enveloppe formée

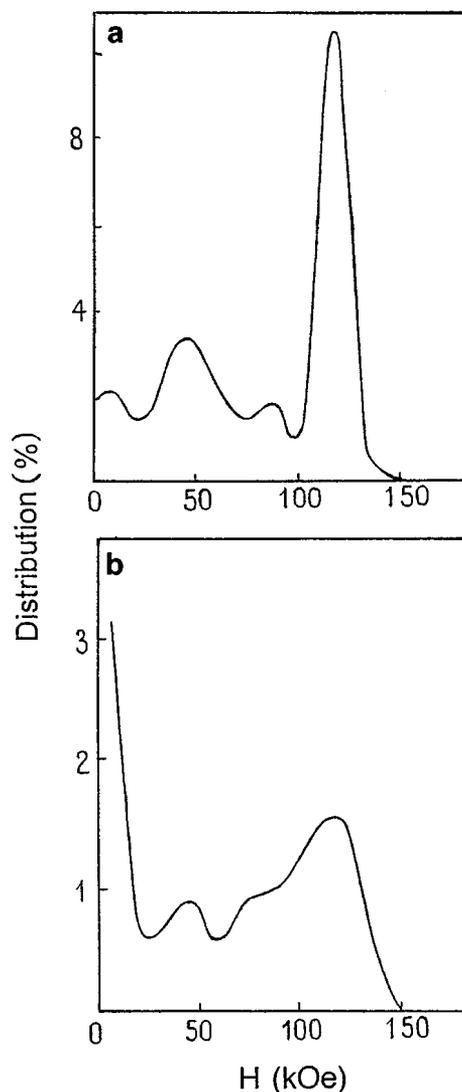


FIG. 4. Distribution $P(H)$ déterminée par la méthode de Heese et Rübartsch (13) à partir du spectre mesuré à 5 K: (a) pour le système repère (Sn^{4+}/Cr_2O_3) (10) et (b) pour l'échantillon étudié (exposé à l'air pendant 2 mois). Le pas de distribution a été fixé à 3 kOe. Dans le cas du composé étudié, la contribution de l'étain non magnétique, qui représente environ 40% de l'ensemble, a été prise en compte dans le calcul des ordonnées. Celles-ci se rapportent donc à la totalité de l'aire d'absorption.

sur les grains de substrat se trouvent non seulement des ions étain, mais également un certain nombre de cations Cr^{3+} qui avaient aussi quitté la couche cationique superficielle quand l'échantillon avait été mis au contact de l'hydrogène sulfuré. A ce stade leur départ ne se manifestait pas dans les spectres de ^{119}Sn , puisque l'étain passé en environnement sulfuré avait perdu ses liaisons magnétiques avec la surface du substrat. Suite à l'oxydation de H_2S , la réapparition de champs transférés au noyau ^{119}Sn montre qu'une partie des ions étain a regagné la couche cationique superficielle de la

matrice. L'affaiblissement de la contribution correspondant pour l'étain à la présence de trois voisins Cr³⁺ ($H \approx 120$ kOe) indiquerait alors que cette couche s'est appauvrie en ions chrome. Ceci signifierait que, comme pour l'étain, seule une partie du chrome retourne dans la couche cationique superficielle lors de l'oxydation de H₂S. Par ailleurs, il paraît évident que les ions Cr³⁺ qui sont restés au sein de l'enveloppe recouvrant le substrat ne peuvent échanger avec ce dernier que des liaisons affaiblies. Ils doivent par conséquent entraîner pour les cations voisins Sn⁴⁺ une polarisation de spin également affaiblie. Ceci se traduit par l'apparition d'un grand nombre d'ions Sn⁴⁺ caractérisés par des valeurs de H sensiblement plus faibles que celle qui résulte de la présence d'un cation voisin Cr³⁺ au sein de la première couche cationique.

Même si d'autres études sont nécessaires pour vérifier cette hypothèse, il n'en reste pas moins que le spectre Mössbauer discuté indique sans ambiguïté qu'après exposition à l'air une grande partie des ions Sn⁴⁺ restent magnétiquement isolés de la surface du substrat, comme cela a déjà été observé pour les ions ¹¹⁹Sb⁵⁺ déposés sur le substrat Cr₂O₃ par adsorption à partir de solutions aqueuses (2).

Cet isolement magnétique ne peut s'expliquer que par l'absence de liaisons chimiques entre l'étain situé dans la couche d'adsorption et les anions O²⁻ de la surface des cristallites de Cr₂O₃; il pourrait donc traduire un isolement chimique définitif de ces atomes d'étain vis à vis de la matrice Cr₂O₃. C'est dans le but de préciser ce point que nous avons traité l'échantillon sous hydrogène (900 K, 7 h), afin d'éliminer de la surface du substrat les produits d'oxydation de H₂S. Les spectres de ¹¹⁹Sn enregistrés "in situ" à l'issue de ce traitement (Fig. 5) sont identiques à ceux de l'échantillon de départ (Sn²⁺ à la surface de Cr₂O₃, avant contact avec H₂S) (14): on retrouve la totalité de l'étain sous forme d'ions Sn²⁺ qui ont rétabli avec la surface de Cr₂O₃ les liaisons magnétiques initiales. Il est remarquable que, après des traitements ayant entraîné de profondes modifications de la surface, celle-ci puisse être finalement restaurée. Cette réversibilité est particulièrement significative à deux égards:

— avant le recuit sous hydrogène, une forte proportion de l'étain (40% au minimum, cf Annexe) se trouvait localisée au sein de la couche d'adsorption. On aurait pu penser que, durant le traitement réducteur (H₂, 900 K) le départ des produits d'oxydation de H₂S allait s'accompagner de la transformation de cet étain (IV) en étain métallique, ce que nous n'observons pas ;

— le rétablissement des liaisons magnétiques montre que les ions Sn²⁺ formés ont regagné des sites analogues à ceux qu'ils occupaient initialement (avant l'exposition à H₂S) à la surface de Cr₂O₃. Ceci corrobore l'hypothèse avancée précédemment (5), selon laquelle la présence de ces ions dopants abaisse l'énergie de la surface de Cr₂O₃ en diminuant le nombre de cations Cr³⁺ (d³) contraints

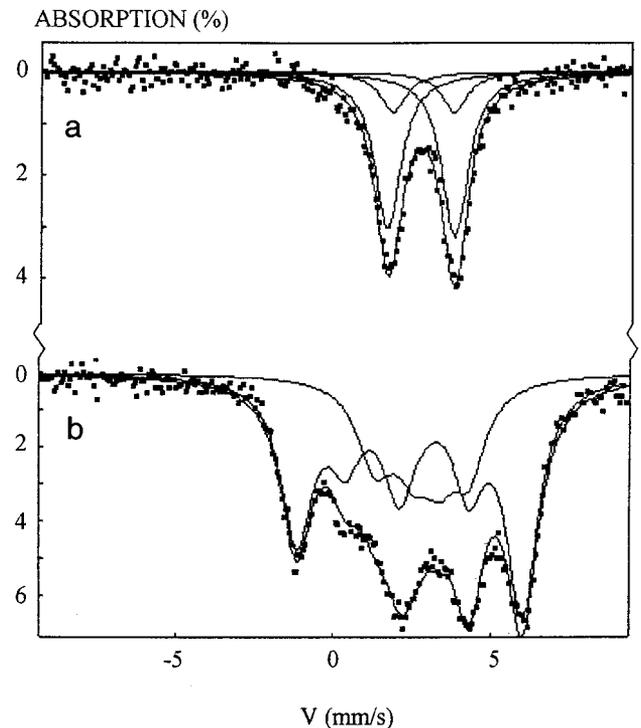


FIG. 5. Spectres Mössbauer enregistrés "in situ" à 310 K (a) et 78 K (b), après traitement sous hydrogène de l'échantillon longuement exposé à l'air. L'interprétation de ces spectres, qui mettent en évidence deux types d'environnement différents pour les ions Sn²⁺, a fait récemment l'objet d'une étude particulière (14).

d'occuper, comme suite au départ des molécules d'eau lors du recuit, des sites superficiels à coordinence oxygénée réduite.

CONCLUSIONS

Cette étude nous a permis de caractériser, en fonction de la composition de l'atmosphère gazeuse (H₂, H₂S, O₂, H₂), les changements de l'état chimique du dopant ¹¹⁹Sn et de sa distribution par rapport à la surface du substrat Cr₂O₃. Par ailleurs, à partir de l'observation du dopant, on peut déduire que la répartition des cations Cr³⁺ superficiels peut également être affectée par la présence de certaines molécules gazeuses. Ceci pourrait expliquer l'effet poison que produit H₂S dans certains procédés faisant intervenir des catalyseurs à base d'oxyde de chrome.

ANNEXE

Pour le matériau étudié, la distribution $P(H)$ a été limitée à la valeur minimale $H = 10$ kOe. L'introduction de cette limite inférieure est motivée par la raison suivante. Un spectre spécialement enregistré, avec une gamme de vitesse

réduite, dans le domaine paramagnétique (315 K) montre que, en l'absence de polarisation de spin ($H = 0$), les ions étain sont caractérisés par un doublet mal résolu ($\delta = 0,06$ mm/s, $\Delta = 0,58$ mm/s). Ici, à la différence du système repère, cette composante apparaît avec une contribution importante dans le spectre mesuré à 5 K, et en complique l'analyse par la méthode de Heese et Rübartsch. En effet, si l'on traite selon cette méthode le spectre paramagnétique (315 K, $H = 0$), on obtient une distribution (fictive) symétrique étroite $P(H)$ centrée sur $H \approx 5$ kOe avec une contribution négligeable des champs supérieurs à 10 kOe. Ainsi, pour l'analyse du spectre de basse température, l'introduction de la limite inférieure $H = 10$ kOe permet d'éviter l'apparition d'une contribution de champs fictifs due à la présence du doublet quadropolaire.

Les deux distributions présentées sur la Fig. 4 ont été obtenues en imposant à tous les ions Sn^{4+} un même déplacement isomérique (qui s'affine à $\delta = 0,08$ mm/s), une même largeur à mi-hauteur (fixée à $\Gamma = 0,96$ mm/s) et un même déplacement quadropolaire, $\varepsilon = 0$. Bien que le spectre magnétique soit apparemment symétrique, cette dernière supposition est quelque peu arbitraire puisque, d'après le spectre mesuré à 315 K, $\Delta = 0,58$ mm/s. En l'absence d'informations sur la (les) valeur(s) de l'angle θ entre H et V_{zz} , on peut donc seulement affirmer que $0 \leq |\varepsilon| \leq \Delta/2$. La reproduction du spectre et le profil $P(H)$ obtenu ne sont pas sensibles à la valeur fixée pour $|\varepsilon|$, tant que celle-ci ne dépasse pas 0,15 mm/s. L'introduction de la valeur maximale ($|\varepsilon| = 0,3$ mm/s) entraîne par contre une nette dégradation de la reproductibilité du spectre.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à exprimer leur reconnaissance à la Fondation Russe pour la Recherche Fondamentale pour le soutien qu'elle a apporté à ce travail.

REFERENCES

1. P. B. Fabritchnyi et L. P. Fefilatiev, *Solid State Commun.* **28**, 513 (1978).
2. T. Okada, S. Ambe, F. Ambe, et H. Sekizawa, *J. Phys. Chem.* **86**, 4726 (1982).
3. P. B. Fabritchnyi, N. R. Sudakova, V. P. Gorkov, V. V. Berentsveig, G. Demazeau, et P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* **28**, 179 (1993).
4. M. Danot, M. I. Afanasov, I. S. Bezverkhy, P. B. Fabritchnyi, et J. Rouxel, *Solid State Commun.* **94**, 675 (1994).
5. P. B. Fabritchnyi, *Zh. Vses. Khim. Ova. im. D. I. Mendeleeva* **30**, 143 (1985).
6. S. Foner, *J. Phys. Radium* **20**, 336 (1949).
7. P. B. Fabritchnyi, A. N. Protsky, V. P. Gorkov, Tran Minh Duc, G. Demazeau, et P. Hagenmuller, *Sov. Phys. JETP* **54**, 608 (1981).
8. V. Legasov, P. Fabritchnyi, G. Demazeau, M. Afanasov, A. Shvyriaev, et P. Hagenmuller, *C. R. Acad. Sci. Ser. II* **306**, 879 (1988).
9. M. Danot, M. I. Afanasov, A. A. Ryabchikov, S. Maingaud, M. Ganne, P. B. Fabritchnyi et J. Rouxel, *Solid State Commun.* **99**, 249 (1996).
10. P. B. Fabritchnyi, N. R. Sudakova, V. V. Berentsveig, G. Demazeau, M. I. Afanasov, et J. Etourneau, *J. Mater. Chem.* **2**, 763 (1992).
11. G. E. Muilenberg (Ed.), "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy," Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1978.
12. V. I. Marshneva et V. V. Mokrinsky, *Kinet. Katal.* **29**, 989 (1988).
13. J. Heese et A. Rübartsch, *J. Phys. E* **7**, 526 (1974).
14. M. I. Afanasov, M. Danot, A. A. Ryabchikov, S. Maingaud, P. B. Fabritchnyi, et J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.* **31**, 465 (1996).