

Etude par résonance Mössbauer des fluorures ternaires du système $\text{SrF}_2\text{--SnF}_2$

L. FOURNES, J. GRANNEC, C. MIRAMBET, B. LESTIENNE
ET P. HAGENMULLER

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351, cours de la Libération,
33405 Talence Cedex, France*

Received October 16, 1990; in revised form February 18, 1991

The Mössbauer resonance spectra of the fluorides isolated in the $\text{SrF}_2\text{--SnF}_2$ system have been investigated. The study has been extended to SrSnF_4 , SrSn_2F_6 , and $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ over the temperature range $4.2 \leq T \leq 473$ K in order to appreciate the evolution of the recoilless fractions. An estimate of the ionicity of the bonding orbitals has been proposed. The Goldanskii–Karyagin effect is observed for the three fluorides. © 1991 Academic Press, Inc.

Introduction

L'existence de trois composés distincts a été signalée dans le système $\text{SrF}_2\text{--SnF}_2$: SrSnF_4 , SrSn_2F_6 et $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ correspondant aux rapports molaires $\text{SrF}_2/\text{SnF}_2$: 1/1, 1/2, 1/4. Seuls les paramètres cristallins de ces fluorures avaient été déterminés jusqu'ici (1–3).

La résonance Mössbauer est une technique pouvant contribuer à établir des corrélations entre les propriétés physiques et structurales du solide dans la mesure où elle permet d'appréhender la structure hyperfine du noyau.

Les caractéristiques Mössbauer de nombreux composés de l'étain ont ainsi été déterminées ces dernières années (4–7). Leur interprétation visait essentiellement deux objectifs suivant les paramètres considérés:

—le déplacement isomérique, corrélé au degré d'oxydation de l'étain et à sa structure électronique, permet une estimation du caractère iono-covalent des liaisons étain-

ligandes. Pour Sn(II), il peut être interprété en termes d'hybridation $5sp$.

—la dépendance thermique de l'absorption résonnante et du déplacement isomérique permet de déterminer les paramètres dynamiques du réseau. Elle contribue donc à la connaissance des liaisons inter- et intramoléculaires dans le solide.

Il nous a semblé intéressant de réaliser une étude comparative sur une famille de composés contenant des taux variables d'étain (II). Cette étude par résonance Mössbauer des phases du système $\text{SrF}_2\text{--SnF}_2$ réalisée entre 4, 2 K et 473 K, a été effectuée en utilisant la méthode de l'absorbéur mince (8, 9). Cette procédure nous a permis de déterminer la fraction sans recul du noyau d'étain et d'en déduire des informations sur la rigidité du réseau.

Méthodes expérimentales

Les trois composés SrSnF_4 , SrSn_2F_6 et $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ sont préparés par réaction à l'état

solide à partir de mélanges stoechiométriques de fluorures de départ SrF_2 et SnF_2 . Ceux-ci sont broyés en boîte à gants sèche, introduits dans des tubes de platine, puis soumis à un dégazage sous vide dynamique à 90°C . Les tubes sont alors scellés sous argon sec, puis chauffés pendant 15 heures à des températures variant de 250°C à 450°C suivant le composé synthétisé. Les échantillons sont ensuite caractérisés par leur diffractogramme de rayons X.

Les études Mössbauer ont été réalisées en utilisant un spectromètre de type Halder à accélération constante mettant en œuvre une source de CaSnO_3 à température ambiante. Les échantillons sous forme pulvérulente, contenant en moyenne 15 mg d'étain par cm^2 , sont préparés en boîte à gants sèche. Pour cette concentration, les effets d'élargissement des raies peuvent être négligés. Les spectres enregistrés entre 4,2 et 293 K ont été obtenus avec un cryostat à conduction pouvant travailler à l'hélium ou à l'azote liquide. Les études à haute température ($293 < T < 473 \text{ K}$) ont été effectuées dans un réacteur rempli d'argon séché par de l'anhydride phosphorique (4). Les spectres ont été affinés au moyen de Lorentziennes par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme de calcul GMFP et la qualité des affinements a été contrôlée par les tests " χ^2 " et "MISFIT" (10). Tous les déplacements isomériques sont rapportés à CaSnO_3 à 293 K.

Resultats et discussion

1. Comparaison des spectres Mössbauer de SrSnF_4 , SrSn_2F_6 , $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ et SnF_2 à 293 K

La figure 1 permet de comparer les spectres Mössbauer de SrSnF_4 , SrSn_2F_6 , $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ et SnF_2 à 293 K. Tous les spectres ont été déconvolués avec un seul doublet quadrupolaire.

Une dissymétrie du doublet est visible sur les trois composés ternaires : elle pourrait

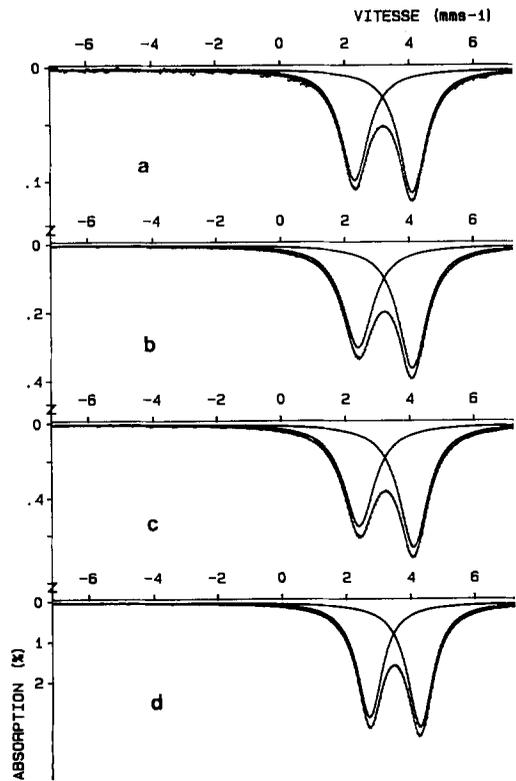


FIG. 1. Spectres Mössbauer à 293 K de SrSnF_4 (a), SrSn_2F_6 (b), $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ (c) et SnF_2 (d).

résulter de l'anisotropie de vibration du noyau Mössbauer due à l'existence de la paire libre de l'étain (II). On peut noter que pour les trois spectres cet effet n'est plus visible à 77 K. L'existence d'un effet Goldanskii-Karyagin peut donc être envisagée. Pour confirmer une telle hypothèse les spectres des trois composés ont été enregistrés à 293 K dans deux conditions :

—l'angle entre l'échantillon et le faisceau de rayons γ est de 90°

—l'angle entre l'échantillon et le faisceau de rayons γ est de $54^\circ 44'$. La rotation de l'échantillon d'un angle de $54^\circ 44'$ permet de tenir compte de toutes les orientations équiprobables.

Le même phénomène a été mis en évidence dans ces deux cas : la dissymétrie ré-

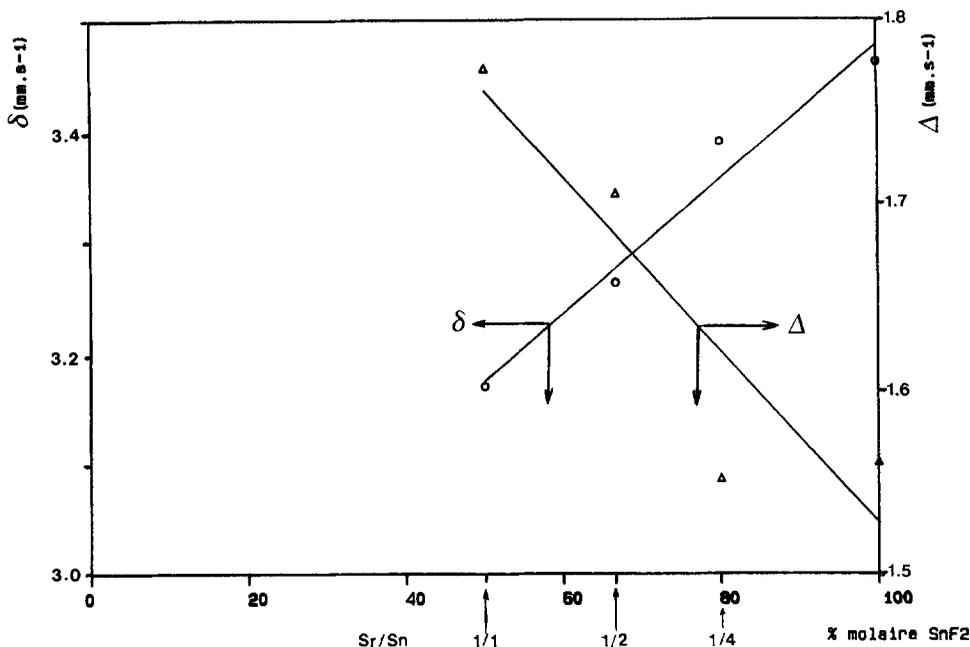


FIG. 2. Déplacement isomérique et éclatement quadrupolaire pour les fluorures du système $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$.

sulte donc de l'anisotropie de vibration du noyau d'étain (II) due à la présence de la paire libre.

On note également que cette dissymétrie est d'autant plus prononcée que le rapport atomique Sr/Sn diminue. Le rôle de la paire libre de l'étain (II) serait donc plus important dans le cas de $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ que pour SrSn_2F_6 et SrSnF_4 . De plus, il est intéressant de remarquer que le rapport Sr/Sn et l'éclatement quadrupolaire évoluent dans le même sens (fig. 2).

Les données Mössbauer rassemblées au tableau I montrent d'autre part que le rapport Sr/Sn et le déplacement isomérique varient en sens opposé (fig. 2). Pour l'étain (II) le déplacement isomérique est d'autant plus faible que la liaison Sn-ligande est plus covalente. Le phénomène coïncide ici avec l'enrichissement en strontium de l'échantillon, puisqu'on peut prévoir que les liaisons antagonistes Sn-F sont d'autant plus covalentes.

Lees et Flinn ont proposé une relation générale (11, 12) pour le déplacement isomérique à 293 K faisant intervenir le nombre effectif d'électrons $5s(n_s)$ et $5p(n_p)$ présents au noyau:

TABLEAU I

CARACTÉRISTIQUES MÖSSBAUER DE SrSnF_4 , SrSn_2F_6 , $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ ET $\text{SnF}_2\alpha$ À 293 K

	SrSnF_4	SrSn_2F_6	$\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$	$\text{SnF}_2\alpha$
$\delta(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	3,170(5)	3,263(4)	3,390(4)	3,462(4)
$\Delta(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	1,774(5)	1,706(4)	1,552(4)	1,561(4)
g_{11}	1,24(4)	1,28(3)	1,35(4)	1,18(3)
χ^2	0,852	0,523	1,16	0,918
MF	0,114	0,105	0,012	0,018

δ : déplacement isomérique à 293 K par rapport à CaSnO_3 .

Δ : éclatement quadrupolaire.

g_{11} : paramètre Goldanskii-Karyagin.

TABLEAU II

CARACTÈRE p DES LIAISONS Sn(II)-F CALCULÉ POUR LES COMPOSÉS D'ÉTAIN(II) EN ACCORD AVEC L'ÉQUATION (1)

Composé	Caractère p (%)
SrSnF_4	65
SrSn_2F_6	61
$\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$	57
$\text{SnF}_2\alpha$	54

$$\delta = -0,38 + 3,01 n_s - 0,20 n_s^2 - 0,17 n_s n_p \quad (1)$$

Un ion Sn(II) isolé ou dans un environnement sphérique $4d^{10}5s^2$ serait caractérisé par un déplacement isomérique de $4,84 \text{ mm.s}^{-1}$ en accord avec la relation (1). Cette valeur est beaucoup plus grande que toutes celles qui ont été observées pour les composés d'étain (II). Un ion stanneux situé au

sein d'un réseau comporte une hybridation $5sp$. Si les liaisons étaient équivalentes et que la contribution s était la même pour toutes, le déplacement isomérique serait égal à $2,26 \text{ mm.s}^{-1}$. En utilisant les déplacements isomériques δ mesurés à 293 K pour les quatre composés SrSnF_4 , SrSn_2F_6 , $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ et $\text{SnF}_2\alpha$ et en s'appuyant sur l'équation (1), le taux de covalence des liaisons Sn-F peut ainsi être calculé (tableau II). Les valeurs obtenues pour δ montrent que la liaison Sn(II)-F dans SrSnF_4 est plus covalente qu'au sein de SrSn_2F_6 et $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$.

2. Dépendance thermique des caractéristiques Mössbauer

Les spectres Mössbauer de SrSnF_4 , SrSn_2F_6 et $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ ont été enregistrés de 4,2 à 473 K. A titre d'exemple ceux de $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ sont donnés à la figure 3. A partir de la dépendance thermique du déplacement

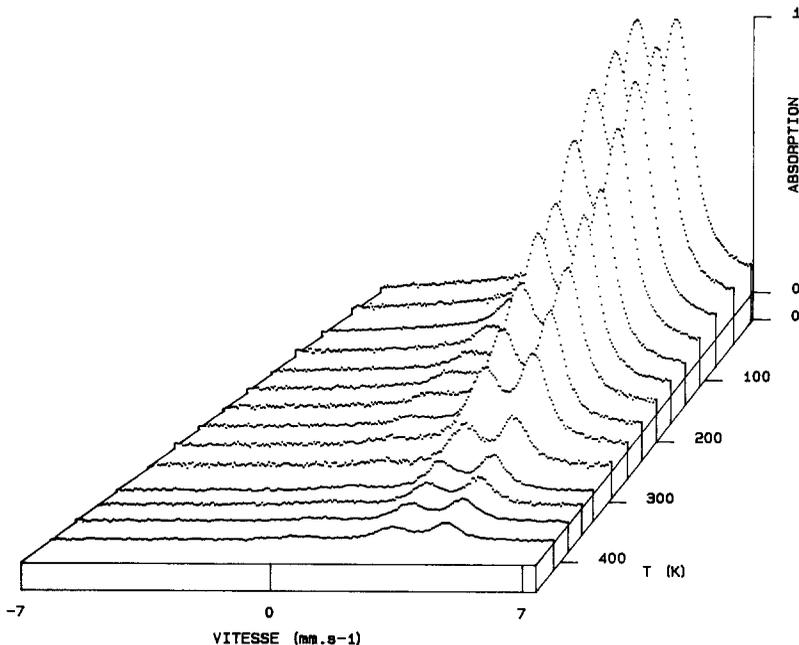


FIG. 3. Spectres Mössbauer de $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ à diverses températures.

isomérique, il est possible de calculer une masse effective vibrante en utilisant la relation suivante (9, 13, 14):

$$\frac{d\delta}{dT} = -\frac{3 E_o k_B}{2 M_{\text{eff}} c^2} \quad (2)$$

où E_o est l'énergie de la transition nucléaire de l'étain et k_B la constante de Boltzmann. M_{eff} peut être associée au mouvement thermiquement excité de l'atome Mössbauer.

Dans l'approximation des hautes températures la dépendance thermique de la fraction sans recul est donnée pour un noyau d'étain par:

$$\frac{d \text{Ln} f}{dT} = -\frac{6 E_r}{k_B \theta_D^2} \quad (3)$$

où E_r est l'énergie de recul pour l'absorption des rayons γ dans l'absorbteur et θ_D la température de Debye.

Herber a proposé de remplacer la température de Debye θ_D par une température de réseau θ_M plus directement corrélée à la notion de masse en mouvement. La substitution à l'énergie de recul de l'énergie de la transition nucléaire conduit à:

$$E_r = \frac{E_o^2}{2 M c^2}$$

L'équation (3) devient alors:

$$\frac{d \text{Ln} f}{dT} = \frac{-3 E_o^2}{k_B M c^2 \theta_M^2} \quad (4)$$

Pour un absorbteur mince l'aire normalisée des absorptions résonnantes A varie proportionnellement à la fraction sans recul f :

$$\frac{d \text{Ln} f}{dT} = \frac{d \text{Ln} A}{dT} = -\frac{3 E_o^2}{k_B M c^2 \theta_M^2} \quad (5)$$

Le remplacement de la masse M par la

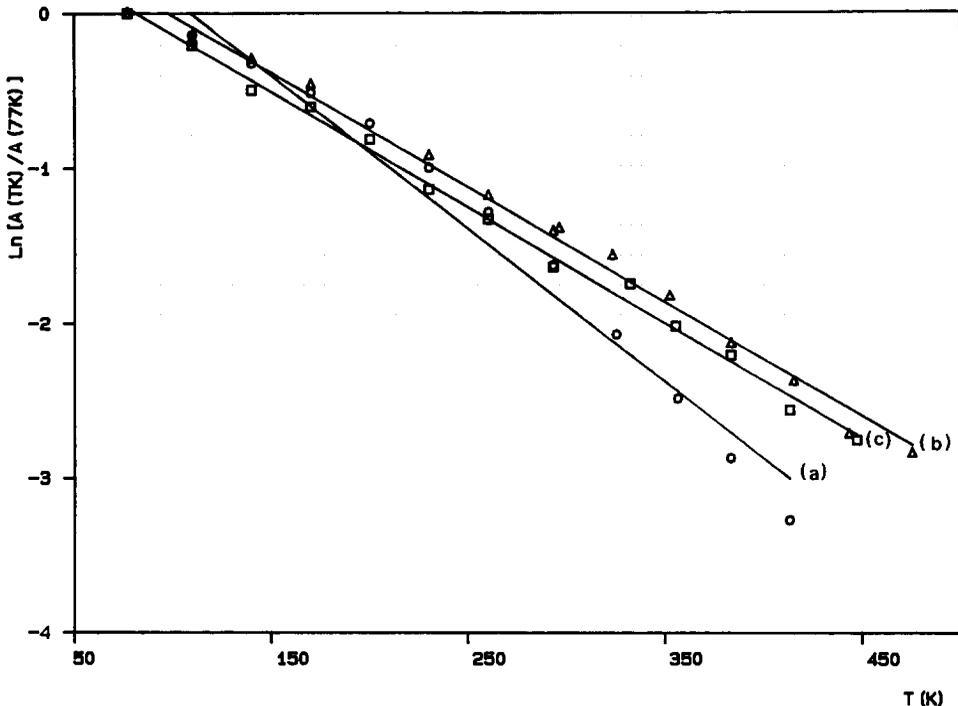


FIG. 4. Dépendance thermique de $\text{Ln}[A(T\text{K})/A(77\text{K})]$ pour SrSnF_4 (a), SrSn_2F_6 (b) et $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ (c).

TABLEAU III
 CARACTÉRISTIQUES MÖSSBAUER DYNAMIQUES DE SrSnF_4 , SrSn_2F_6 , $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$, ET $\text{SnF}_2\alpha$

	SrSnF_4	SrSn_2F_6	$\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$	$\text{SnF}_2\alpha$
$\frac{d\delta}{dT}$ ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$-2,52 \cdot 10^{-4}$	$-2,16 \cdot 10^{-4}$	$-4,31 \cdot 10^{-4}$	$-2,70 \cdot 10^{-4}$
$\frac{d\text{Ln}[A(T\text{K})/A(77\text{K})]}{dT}$ (K^{-1})	$-9,88 \cdot 10^{-3}$	$-7,08 \cdot 10^{-3}$	$-7,46 \cdot 10^{-3}$	$-9,3 \cdot 10^{-3}$
M_{eff} (uma)	166	191	96	154
θ_M (K)	134	159	155	139
θ'_M (K)	114	125	172	122
$f(293\text{K})$	0,05	0,12	0,11	0,07
$f(77\text{K})$	0,47	0,58	0,56	0,50

masse effective vibrante M_{eff} et celle de θ_M par la température de réseau correspondante θ'_M dans la relation (5) conduit à:

$$\frac{d\text{Ln}f}{dT} = \frac{d\text{Ln}A}{dT} = - \frac{3E_0^2}{k_B M_{\text{eff}} c^2 \theta_M'^2} \quad (6)$$

Pour un absorbeur mince et dans l'approximation des hautes températures, l'intégration des équations (5) et (6) donne:

$$f = \exp\left(-\frac{3E_0^2 T}{k_B M_{\text{eff}} c^2 \theta_M'^2}\right) = \exp\left(-\frac{3E_0^2 T}{k_B M_{\text{eff}} c^2 \theta_M'^2}\right) \quad (7)$$

Une régression linéaire effectuée sur les valeurs expérimentales du déplacement isomérique permet de déterminer pour les trois composés ternaires la variation de δ avec la température. La pente des droites obtenues conduit alors, à partir de la relation (2), aux masses effectives vibrantes du noyau d'étain dans les fluorures étudiés.

La variation de la surface des pics Mössbauer normalisés en fonction de la température est représentée à la figure 4. A partir de la pente de ces droites et des relations (5) et (6), il est possible de déduire θ_M et θ'_M . La détermination de ces températures de réseau permet de calculer le facteur Lamb-Mössbauer f selon la relation (7). Les

principaux résultats sont rassemblés au tableau III. La dépendance thermique du logarithme du facteur f est représentée à la figure 5.

Les facteurs f obtenus à 293 K pour les trois composés sont inférieurs à celui déterminé pour Sn(II) dans Sn_3F_8 ($f_{293\text{K}} = 0,20$) (5). Dans ce dernier fluorure, la valeur relativement élevée de la fraction sans recul f avait été attribuée à une forte rigidité du réseau due à la présence de ponts fluor F-Sn(IV)-F-Sn(II)-F. On pourrait également expliquer les valeurs plus faibles obtenues ici par une vibration plus importante du noyau d'étain (II): la présence de paires libres relativement nombreuses permet en effet au noyau d'étain de vibrer plus aisément dans le plan perpendiculaire à l'axe de cette paire.

Conclusion

Les spectres de résonance Mössbauer à 293 K des composés isolés dans le système $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$ possèdent un doublet quadrupolaire dissymétrique. Cette dissymétrie a été attribuée à un effet Goldanskii-Karyagin résultant de la présence de la paire libre de l'étain (II). Par ailleurs, l'étude Mössbauer à 293 K a montré que le rapport Sr/Sn et le taux de covalence des liaisons Sn(II)-F

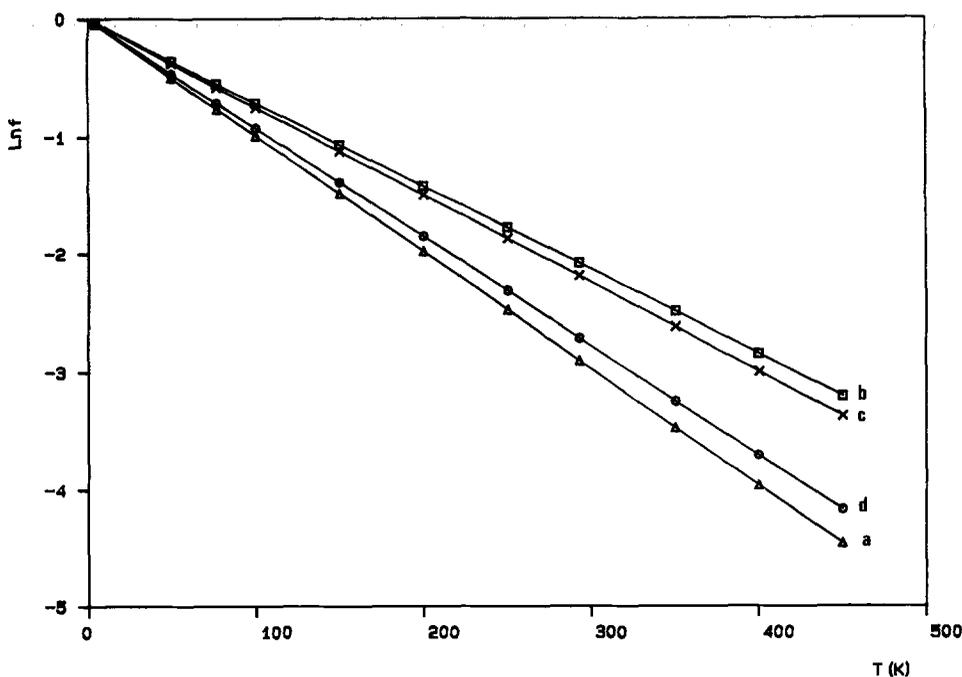


FIG. 5. Variation thermique du logarithme du facteur f pour SrSnF_4 (a), SrSn_2F_6 (b), $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ (c) et $\text{SnF}_{2\alpha}$ (d).

évoluent, comme on pouvait l'escompter, dans le même sens.

La détermination des caractéristiques dynamiques a permis de constater que la fraction sans recul f était particulièrement faible dans SrSnF_4 .

References

1. J. D. DONALDSON ET B. J. SENIOR, *J. Chem. Soc. A*, 1821 (1967).
2. G. DENES, J. PANNETIER ET J. LUCAS, *C.R. Acad. Sci. Paris* **280**, 831 (1975).
3. J. PANNETIER, G. DENES ET J. LUCAS, *Mater. Res. Bull.* **14**, 627 (1979).
4. L. FOURNES, P. LAGASSIE, Y. POTIN, J. GRANNEC ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **21**, 999 (1986).
5. L. FOURNES, J. GRANNEC, B. LESTIENNE, Y. POTIN ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **21**, 1247 (1986).
6. L. FOURNES, J. GRANNEC, Y. POTIN ET P. HAGENMULLER, *Solid State Commun.* **59**, 833 (1986).
7. L. FOURNES, J. GRANNEC ET Y. POTIN, *Hyperfine Interact.* **55**, 1137 (1990).
8. R. H. HERBER, *Phys. Rev. B* **27**, 4013 (1983).
9. R. H. HERBER ET Y. HAZONY, "Techniques of Chemistry" (A. Weissberger et B. W. Rossiter, Eds.), Vol. 1, p. 278, Wiley, New York (1972).
10. I. J. GRUVERMAN ET C. W. SEIDEL, "Mössbauer effect methodology." Vol. 8, p. 263, Plenum, New York/London (1970).
11. J. K. LEES ET P. A. FLINN, *J. Chem. Phys.* **48**, 882 (1968).
12. P. A. FLINN, "Mössbauer Isomer Shifts" (G. K. Shenoy et F. E. Wagner Eds.) p. 595, North-Holland, Amsterdam (1978).
13. R. H. HERBER, A. E. SMELKINSON, M. J. SIENKO ET L. F. SCHNEEMEYER, *J. Chem. Phys.* **68**, 3705 (1978).
14. R. H. HERBER ET R. KALISH, *Bull. Isr. Phys. Soc.* **28**, 21 (1982).