

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.057+536.462

СТРУКТУРА ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДОВЫХ ЯДЕР ^{57}Fe в AMnO_3 ($\text{A} = \text{Sc}, \text{In}$)

© 2023 г. А. В. Соболев^а, С. Шандалова^а, М. Н. Смирнова^б,
А. А. Белик^с, Я. С. Глазкова^{а, *}, И. А. Пресняков^{а, d}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^сResearch Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS),
Namiki, 1-1, Tsukuba, Ibaraki, 305-0044 Japan

^dShenzhen MSU-BIT University, International University Park Road, 1, Shenzhen, 518115 China

*e-mail: janglaz@bk.ru

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.

После доработки 05.07.2023 г.

Принята к публикации 25.07.2023 г.

Представлены результаты мессбауэровского исследования сверхтонких взаимодействий зондовых ядер ^{57}Fe в изоструктурных гексагональных манганитах $h\text{-ScMnO}_3$ и $h\text{-InMnO}_3$. Результаты измерений мессбауэровских спектров при $T > T_N$, а также расчеты параметров тензора градиента электрического поля на ядрах ^{57}Fe продемонстрировали разное поведение зондовых ионов железа в этих изоструктурных системах, отражающее различие процессов дефектообразования в их кристаллических решетках. Напротив, измерения при $T < T_N$ не выявили каких-либо отличий в локальной магнитной структуре зондовых атомов ^{57}Fe в этих оксидах.

Ключевые слова: гексагональные манганиты, мессбауэровская спектроскопия, зондовые атомы ^{57}Fe , антиструктурные дефекты

DOI: 10.31857/S0044457X23600779, **EDN:** EWUTKV

ВВЕДЕНИЕ

Гексагональные манганиты $h\text{-RMnO}_3$ ($\text{R} = \text{PЗЭ}$) представляют собой особое семейство оксидных систем, проявляющих при низких температурах необычные магнитные свойства [1, 2] и сегнетоэлектрическое упорядочение [3]. В отличие от своих перовскитоподобных аналогов RMnO_3 ($\text{R} = \text{PЗЭ}$), в которых ян–теллеровские катионы Mn^{3+} занимают позиции в искаженном октаэдрическом окружении кислорода, в гексагональных манганитах $h\text{-RMnO}_3$ катионы Mn^{3+} находятся в тригонально-бипирамидальных кислородных полиэдрах, образующих двумерную сеть из треугольников марганца (рис. 1). В сочетании с особенностями электронного строения катионов Mn^{3+} , вибронные взаимодействия между которыми вызывают орбитальное упорядочение, двумерная гексагональная структура этих соединений способствует образованию геометрически фрустрированных магнитных обменных взаимодействий [1, 4]. Рассматриваемые соединения обладают высоким потенциалом практического применения, поскольку имеют уникальные физические характеристики, например, мультиферроидные свойства, необыч-

ные типы магнитного упорядочения, высокую диэлектрическую проницаемость и многие другие [2, 3, 5, 6].

При атмосферном давлении можно синтезировать лишь фазы $h\text{-RMnO}_3$ с небольшими по размеру катионами R^{3+} ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho–Lu}$) [7–9], в то время как для более “крупных” катионов R (La–Dy) образуется орторомбически искаженная структура типа перовскита [10, 11]. Недавно применение высокого давления позволило получить стехиометрический по кислороду гексагональный манганит $h\text{-InMnO}_3$ [12], в котором небольшие по размеру катионы In^{3+} занимают позиции в кислородных полиэдрах $(\text{InO}_n)^{m-}$ с высокими координационными числами ($n = 7–11$) [13]. Локализация катионов In^{3+} в нехарактерных для них “просторных” полиэдрах $(\text{AO}_n)^{m-}$ приводит к иному, чем в изоструктурных оксидах $h\text{-RMnO}_3$, характеру искажения гексагональной структуры этого манганита [14]. Однако не только стерические эффекты определяют его необычные физико-химические свойства. В случае катионов In^{3+} , имеющих полностью заполненные $4d$ -орбитали, энергия валентных формально незаполненных

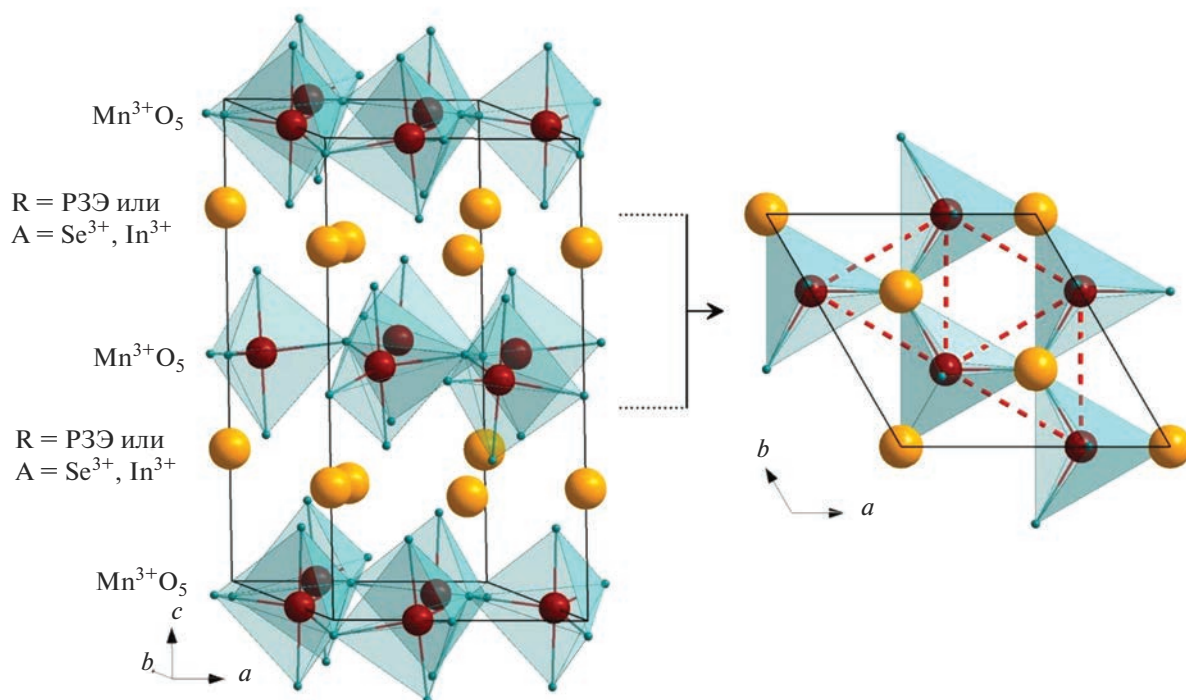
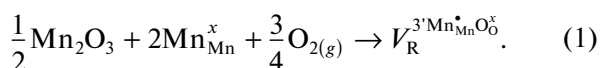


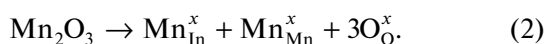
Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры манганитов $h\text{-AMnO}_3$ (пр. гр. $P6_3cm$) в разных проекциях.

5s- и 5p-орбиталей будет лежать существенно ниже, чем соответствующая величина для катионов РЗЭ. Это должно привести к значительному повышению степени ковалентности связей $\text{In}^{3+}\text{—O}^{2-}$, что, в свою очередь, способно повлиять на физико-химические характеристики этого оксида, включая процессы дефектообразования в его кристаллической решетке.

Известно, что для некоторых манганитов RMnO_3 в условиях окислительного отжига возможно образование вакансий в подрешетке катионов редкоземельных элементов:

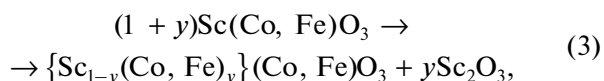


При этом зарядовая компенсация образующихся вакансий $V_{\text{R}}^{3'}$ в подрешетке катионов R^{3+} осуществляется за счет образования высокозарядных катионов Mn^{4+} ($\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\bullet}$). В случае изоструктурного манганита InMnO_3 из-за сопоставимости ионных радиусов In^{3+} и Mn^{3+} окислительный отжиг может приводить к образованию антиструктурных дефектов в подрешетке In^{3+} :



Подтверждением возможности такого механизма являются результаты исследования нового перовскита ScCoO_3 , полученного при высоких давлениях и температуре [15, 16]. В структуре этого

кобальтита катионы Sc^{3+} и Co^{3+} имеют близкие ионные радиусы. Было показано, что состав кобальтита ScCoO_3 , а также железосодержащих твердых растворов на его основе $\text{ScCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \sim 0.05\text{—}0.8$) отклоняется от стехиометрического:



где $y \sim 0.05\text{—}0.11$, т.е. в позициях Sc^{3+} стабилизируется часть переходных металлов (Co, Fe). Таким образом, образцы $\text{ScCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, состав которых изначально определяется стехиометрическим отношением $[\text{Sc}]/[\text{Fe}, \text{Co}] = 1$, всегда содержат некоторое количество примесной фазы Sc_2O_3 и характеризуются высокой степенью нестехиометрии в подрешетке Sc^{3+} . Аналогичное поведение можно предположить и для манганитов ScMnO_3 и InMnO_3 . Однако из-за трудностей синтеза этих необычных соединений [12] в литературе мало информации об их структурных и электрофизических свойствах.

Как было показано нами ранее при исследовании $\text{ScCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [15, 16] и других сложных оксидов [17, 18], одним из эффективных методов диагностики процессов дефектообразования в подобных железосодержащих системах является мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe . Параметры сверхтонких взаимодействий мессбауэровских нуклидов ^{57}Fe несут в себе информацию не только

о валентном состоянии самих атомов железа, но и о структуре их локального кристаллического окружения. В некоторых случаях мессбауэровские ядра ^{57}Fe могут эффективно применяться в качестве “сторонних наблюдателей” — зондов, введение которых в структуру исследуемого соединения позволяет получить ценную информацию, в ряде случаев недоступную для других методов, о процессах его фазообразования.

В настоящей работе зондовый вариант мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe применен для исследования локальной структуры легированных микроколичествами атомов железа манганитов $h\text{-ScMnO}_3$ и $h\text{-InMnO}_3$. Проведенные измерения при высоких и низких температурах продемонстрировали существенное различие в поведении зондовых атомов ^{57}Fe в этих изоструктурных системах, отражающее разный характер процессов дефектообразования в их кристаллических решетках.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез манганита скандия $h\text{-ScMnO}_3$, допированного ^{57}Fe , проводили в два этапа. На первом этапе был получен и исследован легированный оксид $\text{Mn}_{1.992}^{57}\text{Fe}_{0.008}\text{O}_3$. Для этого упаривали смесь растворов солей нитратов $^{57}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (приготовлен растворением $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (на 95% обогащенного ^{57}Fe) в разбавленной азотной кислоте) и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (99.9%), взятых в стехиометрическом соотношении, а затем проводили отжиг сухого остатка при температуре 600°C в течение 15 ч.

Образец поликристаллического гексагонального $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ синтезировали по методике, описанной ранее в работе [19]. Стехиометрические количества $\text{Mn}_{1.992}^{57}\text{Fe}_{0.008}\text{O}_3$ и Sc_2O_3 (99.99%) смешивали в агатовой ступке и отжигали с несколькими промежуточными перетираниями образующихся продуктов.

Образец манганита индия $h\text{-InMnO}_3$ получали при высоком давлении. В случае более тяжелого индия концентрацию зондовых атомов железа увеличивали до 1 ат. %. Стехиометрическую смесь In_2O_3 (99.9%), Mn_2O_3 и $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (на 95% обогащенного ^{57}Fe) помещали в золотую капсулу и отжигали в течение 90 мин при температуре 1100°C и давлении 5 ГПа в аппарате белт-типа. Затем проводили закалку образца до комнатной температуры при медленном снижении давления.

Рентгеновские измерения прекурсора $\text{Mn}_{1.992}^{57}\text{Fe}_{0.008}\text{O}_3$ осуществляли на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДР-01 Радиан ($\lambda(\text{CuK}_\alpha)$) с шагом 0.05° в диапазоне углов 2θ от 10° до 70° , профиль полученных диффрактограмм

был описан методом Ле Бейла с помощью программного пакета Jana 2006 [20]. Рентгеновскую съемку конечных составов манганитов AMnO_3 : ^{57}Fe ($A = \text{Sc, In}$) проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex600 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) с шагом 0.02° в диапазоне 2θ от 10° до 80° . Дифрактограммы обоих составов манганитов были охарактеризованы в рамках пр. гр. $P6_3cm$.

Полуэмпирические расчеты градиента электрического поля ($\Gamma\text{ЭП}$) на ядрах ^{57}Fe проводили в программе Gradient-NCMS, разработанной авторами, с использованием структурных данных из работ [4, 21, 22]. Более подробное описание процедуры расчетов можно найти в наших предыдущих публикациях [16, 23].

Измерения мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe проводили на спектрометре MC1104Em (ЗАО “Кордон”, Ростов-на-Дону) электродинамического типа, работающем в режиме постоянных ускорений. Для измерения спектров при низких температурах использовали гелиевый криостат SHI-850-1 (JANIS Research). В качестве мессбауэровского источника использовали ^{57}Co в матрице родия. Величины изомерных сдвигов приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$. Обработку мессбауэровских спектров проводили с использованием программы SpectrRelax [24].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным РФА (рис. 2а), выбранные нами условия синтеза позволили получить однофазный прекурсор — оксид марганца $\text{Mn}_{1.992}^{57}\text{Fe}_{0.008}\text{O}_3$. Мессбауэровский спектр ^{57}Fe этого оксида представляет собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов Fe(1) и Fe(2) (рис. 2б), параметры которых приведены в табл. 1. Значения изомерных сдвигов (δ) обоих дублетов соответствуют катионам Fe^{3+} [25], а высокие квадрупольные расщепления (Δ) указывают на значительное искажение локального кристаллического окружения зондовых атомов железа. Наличие в спектре двух парциальных спектров Fe(*i*) согласуется с особенностями структуры Mn_2O_3 [21], в которой катионы Mn^{3+} занимают две разные кристаллографические позиции с меньшей (Mn(1)) и большей (Mn(2)) степенью искажения полиэдров (MnO_6). Для кристаллохимической идентификации наблюдаемых парциальных спектров Fe(*i*) нами были выполнены расчеты параметров тензора градиента электрического поля в позициях Mn(1) и Mn(2) решетки незамещенного оксида Mn_2O_3 . С учетом того, что зондовые катионы Fe^{3+} могут вносить дополнительные искажения в структуру данного оксида, полученные теоретические значения расщеплений $\Delta_{\text{теор}}$ (табл. 1) удовлетвори-

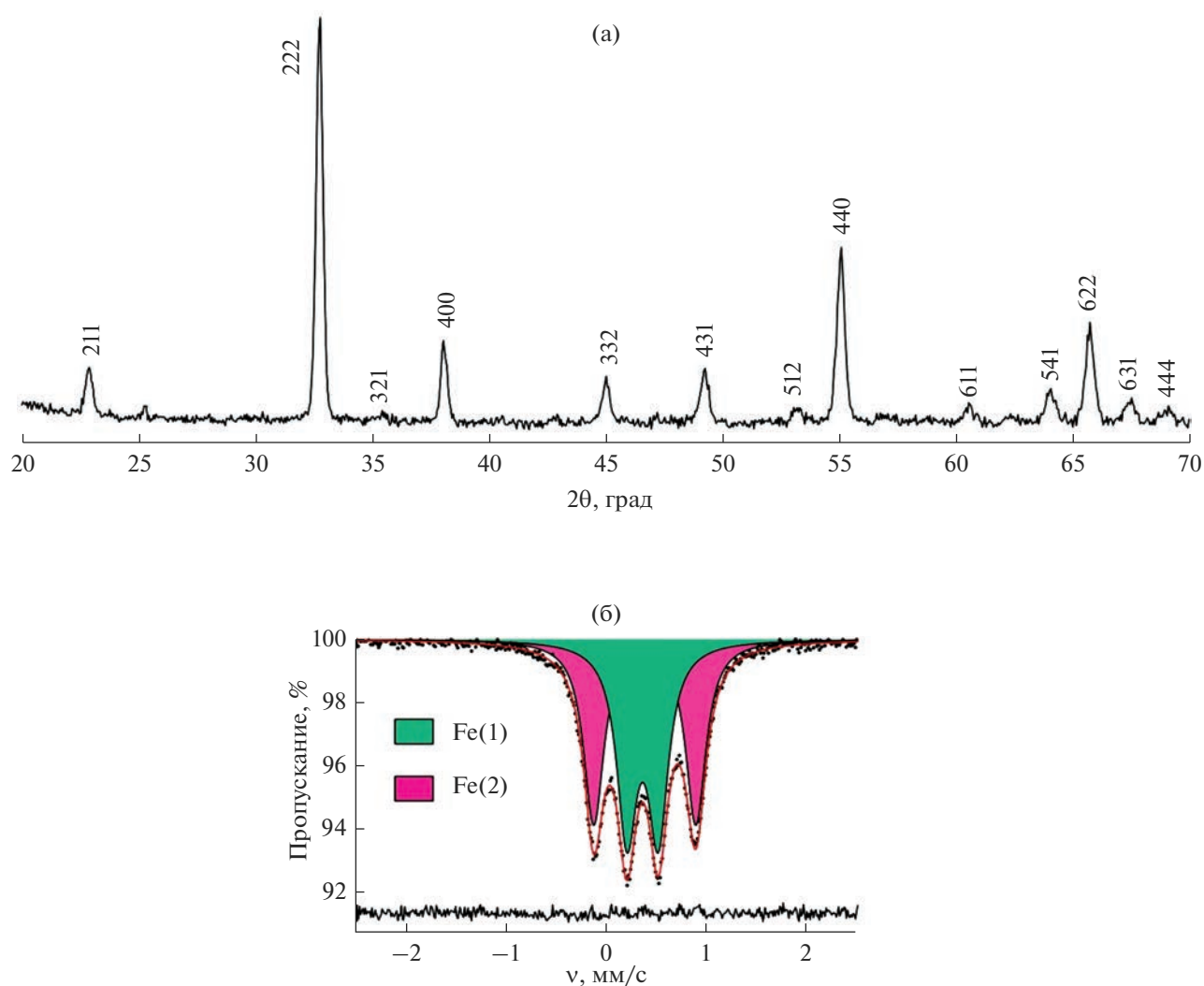


Рис. 2. Рентгенограмма (а) и мессбауэровский спектр (б) ядер ^{57}Fe прекурсора $\text{Mn}_{1.992}\text{Fe}_{0.008}\text{O}_3$ ($T = 298\text{ K}$).

тельно согласуются с соответствующими экспериментальными величинами.

Таким образом, на основании проведенных расчетов можно соотнести дублет Fe(1) с меньшим расщеплением Δ_1 с катионами Fe^{3+} , замещающими марганец в позициях Mn(1) (8a), в то время как дублет Fe(2) с большим квадрупольным расщеплением соответствует кристаллографическим позициям Mn(2) (24b). Следует отметить, что экспе-

риментальное отношение площадей $I_1 : I_2 \sim 1.03$ парциальных спектров Fe(*i*) (табл. 1) не согласуется с ожидаемым для оксида Mn_2O_3 соотношением заселенностей $\text{Mn}(1) : \text{Mn}(2) = 1 : 3$. Полученный результат указывает на предпочтение высокоспиновых ионов Fe^{3+} , имеющих изотропную конфигурацию $3d^5$, стабилизироваться в менее искаженных полиэдрах Mn(1) O_6 . Подобную особенность в поведении примесных катионов Fe^{3+}

Таблица 1. Сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра оксида марганца $\text{Mn}_{1.992}\text{Fe}_{0.008}\text{O}_3$ при $T = 298\text{ K}$

Парциальный спектр	δ , мм/с	Δ , мм/с	$\Delta_{\text{теор}}$, мм/с	Γ , мм/с	I , %
Fe(1)	0.35(1)	0.31(1)	0.271	0.24(1)	50.7(2)
Fe(2)	0.37(1)	1.02(1)	1.376	0.24(1)	49.3(2)

Примечание. δ – изомерный химический сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление, Γ – ширина резонансной линии на полувысоте, I – парциальный вклад.

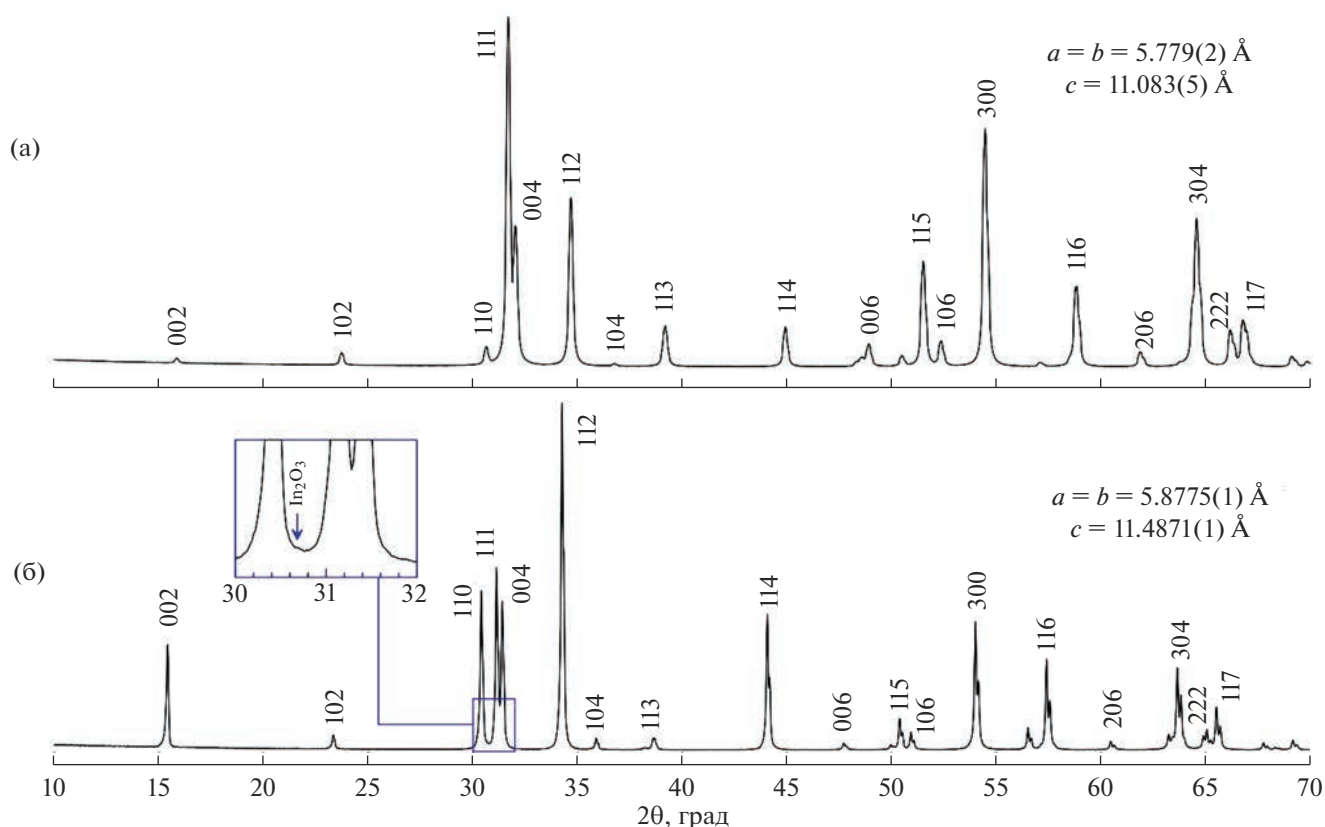


Рис. 3. Рентгенограммы манганитов $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ (а) и $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$ (б). Указанные индексы рефлексов hkl соответствуют пр. гр. $P6_3cm$. На вставке к панели (б) изображен фрагмент рентгенограммы с рефлексом 222 примесной фазы In_2O_3 .

неоднократно отмечали в ряде работ, посвященных мессбауэровскому исследованию манганитов $\text{AMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$) [26, 27] и перовскитоподобных никелатов $\text{RNi}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ($R = \text{PЗЭ}$) [28, 29].

Дифрактограммы образцов манганитов $h\text{-AMnO}_3 : ^{57}\text{Fe}$ ($A = \text{Sc}, \text{In}$) представлены на рис. 3. Полученные для этих соединений структурные параметры (рис. 3) практически не отличаются от литературных данных [4, 12]. Следует отметить, что конечный образец $\text{InMnO}_3 : ^{57}\text{Fe}$ содержал примесь In_2O_3 (~3 мас. %), поэтому его состав был скорректирован в сторону дефицита индия, что отвечает формуле $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$.

Мессбауэровский спектр на ядрах ^{57}Fe манганита $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$, измеренный в парамагнитной области температур $T > T_N \sim 129 \text{ K}$ [4], представлен на рис. 4а. В отличие от исходного прекурсора $\text{Mn}_{1.992}^{57}\text{Fe}_{0.008}\text{O}_3$, спектры полученного манганита представляют собой единственный квадрупольный дублет с неуширенными

компонентами (рис. 4а). Сам факт трансформации компонент $\text{Fe}(1)$ и $\text{Fe}(2)$ в спектре прекурсора в единственную сверхтонкую структуру манганита, а также значения сверхтонких параметров зондовых атомов ^{57}Fe в этой структуре (табл. 2) свидетельствуют о том, что в структуре $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ катионы Fe^{3+} занимают единственный тип позиций в подрешетке марганца. Данный вывод полностью подтверждается измерениями спектров при низких температурах ($T \ll T_N$), при которых рассматриваемый манганит переходит в магнитоупорядоченное состояние. Спектр содержит единственную зеемановскую структуру с узкими компонентами (рис. 5а, табл. 3), это свидетельствует о том, что все зондовые атомы занимают эквивалентные кристаллографические и магнитные позиции в манганите.

Мессбауэровские спектры зондовых ядер ^{57}Fe в манганите $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$ при $T > T_N \sim 118 \text{ K}$ [12] имеют асимметричную “дублетную” структуру с уширенными компонентами (рис. 4б). Тестирование разных моделей обработки показало, что данный спектр можно представить в виде супер-

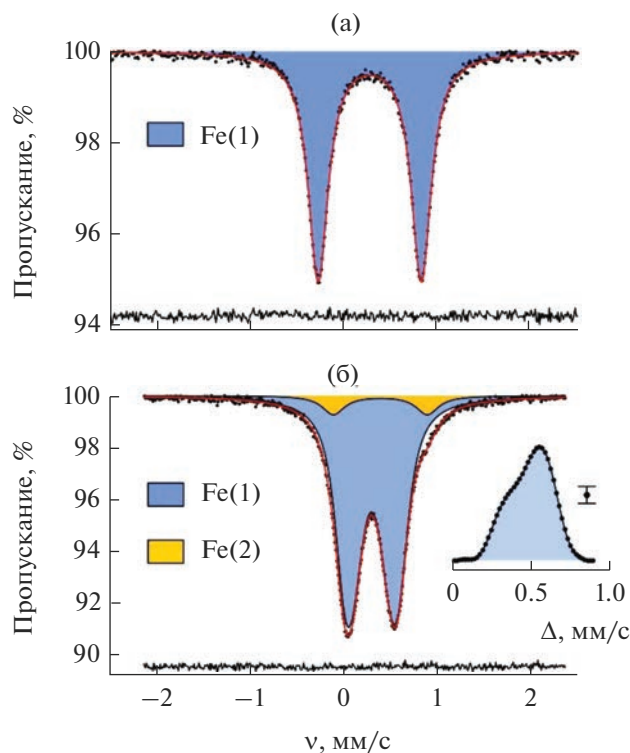


Рис. 4. Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe манганитов $\text{ScMn}_{0.996}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ (а) и $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$ (б), измеренные при $T = 298\text{ K}$ ($T > T_N$). На вставке к панели (б) приведено распределение $p(\Delta)$ квадрупольных расщеплений Δ .

позиции как минимум двух парциальных составляющих: малоинтенсивного квадрупольного дублета и распределения квадрупольных расщеплений $p(\Delta)$, предполагающего линейную корреляцию между значениями Δ_i и δ_i [24]. Полученные в результате обработки значения параметров сверхтонких взаимодействий приведены в табл. 2. Следует обратить внимание на существенное расхождение значений изомерных сдвигов $\Delta\delta = 0.09(1)\text{ мм/с}$ для двух составляющих

спектра, свидетельствующее о том, что зондовые ионы железа стабилизируются в позициях с разным анионным окружением. Можно предположить, что эти позиции соответствуют катионам Mn^{3+} с октаэдрической кислородной координацией и катионам In^{3+} в окружении кислорода с КЧ = 7–11. Принимая во внимание, что увеличение средних расстояний $\langle\text{Fe}-\text{O}\rangle$, как правило, приводит к росту величины δ [25], малоинтенсивный дублет с большим изомерным сдвигом $\delta \approx 0.39\text{ мм/с}$ можно отнести к катионам Fe^{3+} , занимающим позиции индия. Наблюдаемое при этом высокое значение квадрупольного расщепления $\Delta = 1.01(1)\text{ мм/с}$ указывает на низкую симметрию окружения катионов Fe^{3+} в позициях индия. Для катионов $3d$ -металлов малых размеров, например, Mn^{3+} , Fe^{3+} и Co^{3+} , известны случаи замещения ими более крупных катионов с большими координационными числами [15, 16, 30].

Для независимой проверки правильности предложенной нами кристаллохимической идентификации парциальных спектров Fe(1) и Fe(2) были рассчитаны решеточные вклады ($\tilde{V}_{\text{lat}}$) в тензор ГЭП на ядрах ^{57}Fe в обеих подрешетках. Результаты расчетов с использованием кристаллографических данных для незамещенного манганита InMnO_3 [22] показали, что для достижения наилучшего согласия с экспериментальными значениями ($\Delta_{\text{Fe}i}$) помимо монопольного вклада ($\tilde{V}_{\text{mon}}$), зависящего от параметров кристаллической решетки, необходимо учитывать дипольные вклады ($\tilde{V}_{\text{dip}}$), которые параметрически зависят от дипольных моментов анионов (p). Предполагалось, что проекция дипольного момента (p_{ik}) пропорциональна напряженности действующего на него электрического поля (E), создаваемого окружающими ионами:

$$p_{ik} = \sum_j \alpha_{ij}^k E_j^k, \quad (4)$$

где α_{ij}^k — компоненты тензора поляризуемости k -го иона. В наших расчетах допускалось, что отличную от нуля поляризуемость имеют анионы

Таблица 2. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров манганитов $\text{ScMn}_{0.996}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ и $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$ при $T = 298\text{ K}$ ($T > T_N$)

R	Парциальный спектр	δ , мм/с	Δ , мм/с	$\Delta_{\text{теор}}$, мм/с	Γ , мм/с	I , %
Sc	Fe(1)	0.28(1)	1.10(1)	1.114	0.26(1)	100
In	Fe(1)	0.30(1)*	0.49(1)*	0.449	0.23**	91.9(4)
	Fe(2)	0.39(1)	1.01(1)	1.171	0.29(1)	8.1(4)

Примечание. δ — изомерный химический сдвиг, Δ — квадрупольное расщепление, Γ — ширина резонансной линии на полувысоте, I — парциальный вклад.

* Приведены средние значения $\langle\delta_{\text{Fe}(1)}\rangle$ и $\langle\Delta_{\text{Fe}(1)}\rangle$, полученные из функций распределения $p(\delta)$ и $p(\Delta)$.

** Данный параметр был зафиксирован.

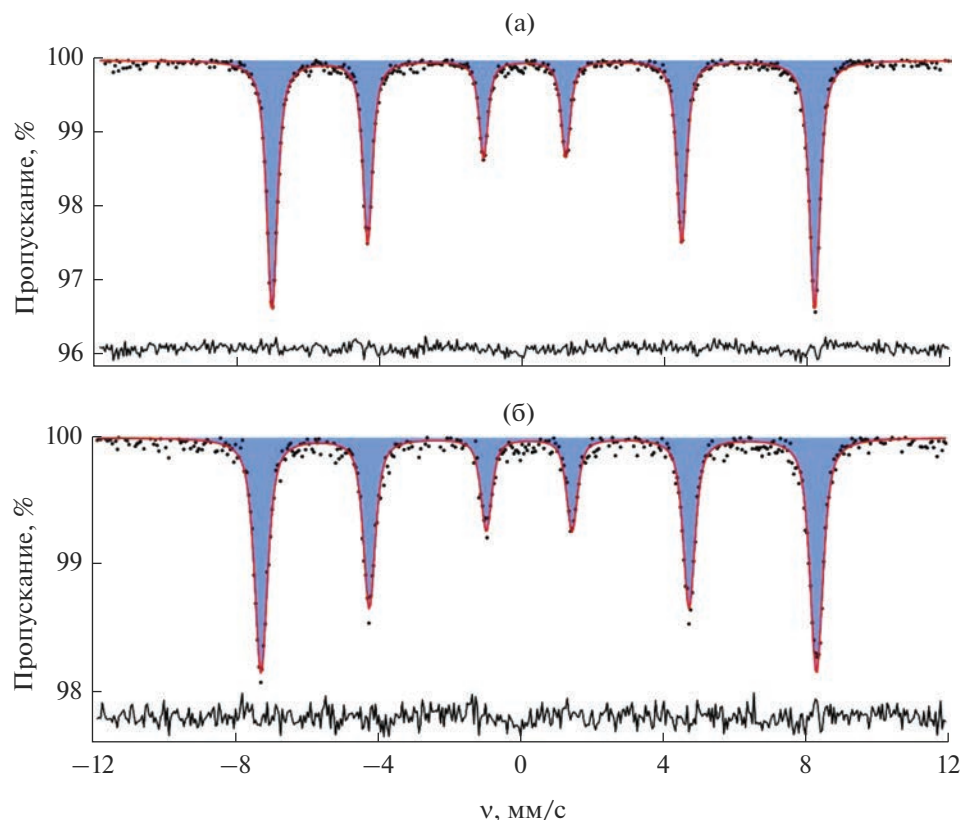


Рис. 5. Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe манганитов $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ (а) и $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$ (б), измеренные при $T \approx 16\text{ K}$ ($T < T_N$).

O^{2-} , а само значение поляризуемости α_{O} является скалярной (изотропной) величиной, выступающей в качестве варьируемого параметра. Показано, что наилучшего согласия с экспериментом для обеих позиций Fe^{3+} удастся достичь при значении поляризуемости $\alpha_{\text{O}} \approx 0.2\text{ \AA}^3$ (для формальных зарядов $Z_{\text{O}} = -2$, $Z_{\text{In}} = +3$ и $Z_{\text{Mn}} = +3$) (табл. 2). Полученные значения α_{O} согласуются с литературными данными для других оксидов [31, 32]. Некоторое расхождение экспериментальных и теоретических значений квадрупольных расщеплений, по-видимому, связано с локальными искажениями решетки InMnO_3 , происходящими при внедрении в нее микроколичеств зондовых

атомов ^{57}Fe . Тем не менее даже с учетом этих расхождений проведенные расчеты убедительно демонстрируют, что наблюдаемые парциальные спектры соответствуют позициям железа в подрешетках А и В структуры $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$.

Как уже отмечалось, основная компонента спектра представляет собой уширенный асимметричный дублет, который может быть описан только как распределение $p(\Delta)$ (рис. 4б). Подобный профиль спектра связан с антиструктурными дефектами в подрешетке In^{3+} , образование которых можно выразить квазихимическим уравнением (2). В этом случае из-за частичной заселенности структурных позиций In^{3+} катионами Mn^{3+} в бли-

Таблица 3. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров манганитов $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ и $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$ при $T \approx 16\text{ K}$ ($T < T_N$)

R	Парциальный спектр	δ , мм/с	ε , мм/с	B_{hf} , Т	Γ , мм/с	I , %
Sc	Fe(1)	0.42(1)	0.13(1)	47.9(1)	0.44(1)	100
In	Fe(1)	0.38(1)	0.26(1)	46.7(1)	0.36(1)	100

Примечание. δ — изомерный химический сдвиг, ε — квадрупольное смещение, B_{hf} — сверхтонкое магнитное поле, Γ — ширина резонансной линии на полувысоте, I — парциальный вклад.

жайшем окружении зондовых катионов Fe^{3+} следует ожидать разные локальные конфигурации $\text{Fe}(\text{O}_5\text{In}_{6-n}\text{Mn}(\text{Fe})_n)$. В предположении случайного распределения катионов марганца и железа в подрешетке индия, подчиняющихся биномиальному распределению, нами было показано, что лишь 83% всех атомов железа в позициях марганца будут иметь только атомы индия в своем ближайшем окружении, а все остальные — один и более атомов переходного металла. Именно подобные локальные конфигурации в ближайшем окружении зондовых атомов ^{57}Fe будут создавать на их ядрах разные по величине параметры тензора ГЭП, проявляющиеся в виде распределения $p(\Delta)$ (рис. 46). Интересно отметить, что подобное распределение не сказывается на профиле единственной зеемановской структуры спектра, измеренного при $T < T_N$, которая, как и в случае ScMnO_3 , представляет собой секстет с малоуширенными компонентами (рис. 56, табл. 3).

В заключение отметим, что стабилизация небольших катионов Fe^{3+} в позициях А гексагональной структуры ABO_3 , особенно их предпочтение занимать эти позиции при малых концентрациях железа, — довольно редкое явление. В качестве примера таких немногочисленных систем можно привести лишь перовскитоподобные соединения $\text{ScCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \sim 0.05-0.8$) [15, 16], A_2MnNiO_6 ($\text{A} = \text{Sc}, \text{In}$) [33, 34] и, пожалуй, исследуемый в настоящей работе манганит $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$. В ряде работ, посвященных мессбауэровскому исследованию легированных ^{57}Fe двойных перовскитов $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, упоминается факт обнаружения части примесных катионов $^{57}\text{Fe}^{3+}$ в позициях А', например, в $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ [35] и $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ [26]. Однако в этих системах зондовые катионы Fe^{3+} замещают другие катионы переходных металлов (Cu^{2+} и Mn^{3+}) в квадратной кислородной координации ($\text{A}'\text{O}_4$), что существенно отличается от полиэдров $\text{AO}_8-\text{AO}_{12}$ в перовскитах $\text{ScCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ и A_2MnNiO_6 , $\text{AO}_7-\text{AO}_{11}$ в $h\text{-AMnO}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в манганите $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ свидетельствуют о локализации катионов Fe^{3+} в единственных позициях подрешетки Mn^{3+} с пирамидальным кислородным окружением, что согласуется с ранее полученными результатами для изоструктурных манганитов $h\text{-RMnO}_3$ редкоземельных элементов (R). Напротив, в случае манганита $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$ параметры сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe показывают, что наряду с ранее установленным частичным замещением катионами Mn^{3+} более крупных ка-

тионов In^{3+} происходит стабилизация части катионов Fe^{3+} в подрешетке индия. Распределение катионов Fe^{3+} между двумя подрешетками значительно отклоняется от статистического (большая часть катионов ^{57}Fe стабилизируется в подрешетке марганца). Анализ спектров ^{57}Fe обоих манганитов (при $T \ll T_N$) показал, что все зондовые катионы железа демонстрируют магнитную сверхтонкую структуру ядерных уровней, т.е. указывают на формирование магнитоупорядоченного состояния; при этом не выявлено каких-либо отличий в локальном магнитном окружении в исследуемых оксидах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 19-73-10034-П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koehler W.C., Yakel H.L., Wollan E.O. et al. // Phys. Lett. 1964. V. 9. P. 93.
[https://doi.org/10.1016/0031-9163\(64\)90089-7](https://doi.org/10.1016/0031-9163(64)90089-7)
2. Wood V.E., Austin A.E., Collings E.W. et al. // Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. P. 859.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(73\)80088-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(73)80088-5)
3. Fiebig M., Frohlich D., Lottermoser T. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 224421.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.224421>
4. Munoz A., Alonso J.A., Martinez-Lope M.J. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 9498.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.9498>
5. Lorenz B. // ISRN. Condens. Matter Phys. 2013. V. 2013. P. 497073.
<https://doi.org/10.1155/2013/497073>
6. Uusi-Esko K. Synthesis and Characterization of Ternary Manganese Oxides. Diss. for the degree of Doctor of Science in Technology. Aalto University Press, Helsinki, 2011.
7. Uusi-Esko K., Malm J., Imamura N. et al. // M. Mater. Chem. Phys. 2008. V. 112. P. 1029.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.009>
8. Yakel H.L., Koehler W.C., Bertaut E.F. et al. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 957.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X63002589>
9. Fedorova O.M., Balakirev V.F., Golikov Y.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. P. 173.
<https://doi.org/10.1134/S0036023611020070>
10. Gilleo. M.A. // Acta Crystallogr. 1957. V. 10. P. 161.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X57000535>
11. Yakel. H.L. // Acta Crystallogr. 1955. V. 8. P. 394.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X55001291>
12. Belik A.A., Kamba S., Savinov M. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 054411.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.054411>

13. *Greedan J.E., Bieringer M., Britten J.F. et al.* // J. Solid State Chem. 1995. V. 116. P. 118.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1192>
14. *Fabréges X., Mirebeau I., Petit S. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 054455.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.054455>
15. *Yi W., Presniakov I.A., Sobolev A.V. et al.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2015. V. 16. P. 024801.
<https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/024801>
16. *Glazkova I.S., Sobolev A.V., Yi W. et al.* // J. Exp. Theor. Phys. 2018. V. 126. P. 514.
<https://doi.org/10.1134/S1063776118030135>
17. *Glazkova I.S., Smirnova M.N., Kondrat'eva O.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623600387>
18. *Тетерин Ю.А., Смирнова М.Н., Маслаков К.И. и др.* // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 904.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600135>
19. *Chen H., Yu T., Gao P.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 9692.
<https://doi.org/10.1021/ic4016838>
20. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Crystallogr. 2014. V. 229. P. 345.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
21. *Cockayne E., Levin I., Wu H. et al.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 184413.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.184413>
22. *Bekheet M.F., Svoboda I., Liu N. et al.* // J. Solid State Chem. 2016. V. 241. P. 54.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.05.031>
23. *Sobolev A.V., Akulenko A.A., Glazkova I.S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 19767.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05516>
24. *Matsnev M.E., Rusakov V.S.* // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1489. P. 178.
<https://doi.org/10.1063/1.4759488>
25. *Menil F.* // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. P. 763.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90001-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90001-0)
26. *Presniakov I.A., Rusakov V.S., Gubaidulina T.V. et al.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 214407.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.214407>
27. *Glazkova Y.S., Terada N., Matsushita Y. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 9081.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01472>
28. *Kim S.J., Demazeau G., Presnyakov I.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2003. V. 48. P. 1394.
29. *Presnyakov I.A., Rusakov V.S., Sobolev A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. P. 1957.
<https://doi.org/10.1134/S0036023609120195>
30. *Belik A.A., Matsushita Y., Tanaka M. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 7723.
<https://doi.org/10.1002/anie.201003080>
31. *Shannon R.D., Fischer R.X.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 235111.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235111>
32. *Sobolev A.V., Kozlyakova E.S., Glazkova I.S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 19746.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05122>
33. *Azuma M., Takata K., Saito T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 8889.
<https://doi.org/10.1021/ja0512576>
34. *Yi W., Princep A.J., Guo Y. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 8012.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01195>
35. *Yamada I., Murakami M., Hayashi N. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 1715.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02623>