

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ^{57}Fe В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ХРОМИТАХ ACrO_3 ($A = \text{Sc, In, Tl, Bi}$)

А. В. Соболев^{a*}, А. В. Божов^a, В. И^{b**}, А. А. Белик^b,

И. А. Пресняков^a, Я. С. Глазкова^a

^a Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
199991, Москва, Россия

^b Research Center for Functional Materials, National Institute for Materials Science (NIMS)
305-0044, Tsukuba, Ibaraki, Japan

Поступила в редакцию 13 апреля 2019 г.,
после переработки 24 мая 2019 г.
Принята к публикации 24 мая 2019 г.

Изучены перовскитоподобные хромиты $\text{ACr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ ($A = \text{Sc, In, Tl, Bi}$) методом зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe . Спектры образцов $\text{ACr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ ($A = \text{Sc, In, Bi}$), измеренные выше температуры Нееля T_N , показали наличие нескольких неэквивалентных позиций, занимаемых примесными атомами железа во всех хромитах. Для объяснения существенных различий в значениях квадрупольных расщеплений были проведены полуэмпирические расчеты параметров градиента электрического поля для всех исследуемых составов в рамках ионной модели с учетом монополярных и дипольных вкладов. Проведенные расчеты показали удовлетворительное согласие с экспериментальными данными.

DOI: 10.1134/S0044451019110130

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из наиболее актуальных задач исследования конденсированного состояния вещества становится направленный синтез материалов с заданными электрофизическими и магнитными свойствами. Перовскитоподобные оксиды переходных металлов и их производные насчитывают рекордное число представителей, характеризующихся целым спектром функциональных характеристик: как электрофизических (сверхпроводимость [1], смешанная электронно-ионная проводимость [2], переходы изолятор–металл [3], диэлектрические свойства и сегнетоэлектричество [4]), так и магнитных (ферро- и ферримагнетизм, колоссальное отрицательное магнитосопротивление [5], спин-калорический эффект [6] и др.). В некоторых случаях электрические и магнитные свойства, проявляемые в одном температурном диапазоне, сосу-

ществуют, что приводит к возникновению мультиферроэлектрических свойств [7, 8]. Ответственность за те или иные свойства несет не только электронное строение входящих в состав атомов, но и особенности структуры.

Полученные сравнительно недавно перовскитоподобные хромиты ACrO_3 ($A = \text{Sc, In}$ [9], Tl [10], Bi [11–13]) по своим свойствам существенно отличаются от изоструктурных хромитов RCrO_3 редкоземельных (РЗ) элементов R, что связано с особенностями не только сильно искаженной кристаллической структуры (ScCrO_3 , InCrO_3), но и электронного строения иона A^{3+} и химических связей (TlCrO_3 , BiCrO_3) в этих соединениях. Перечисленные факторы оказывают влияние как на локальную симметрию, так и на параметры химических связей Cr–O в полиэдрах (Cr^{3+}O_6).

Мессбауэровская спектроскопия является мощным инструментом для исследования локальной кристаллографической и магнитной структур соединений. Поскольку все перечисленные выше хромиты не содержат в своем составе мессбауэровских

* E-mail: alex@radio.chem.msu.ru

** Wei Yi.

нуклидов, в настоящей работе был применен метод зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe , введенных в небольших количествах (около 5 ат. % по отношению ко всему количеству переходного металла) для исследования электрических сверхтонких взаимодействий в рассматриваемых хромитах.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов хромитов соединений $\text{ACr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ ($A = \text{Bi, Tl, Sc, In}$) проводили в условиях высоких давлений и температур в аппарате belt-типа (Центр исследования функциональных материалов, Национальный институт наук о материалах (NIMS)). В качестве прекурсоров использовали оксиды In_2O_3 (99.99 %), Sc_2O_3 (99.9 %), Tl_2O_3 (99.99 %) и Bi_2O_3 (99.99 %), Cr_2O_3 (99.9 %) и $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (обогащенный 95.5 %). В случае TlCrO_3 подготовка прекурсоров проводилась с большой осторожностью ввиду высокой токсичности таллия и его соединений. Стехиометрическую смесь оксидов перетирала в ацетоне, сушили в течение 48 ч при $T = 423$ К и запрессовывали в капсулы из благородного металла (Au или Pt). Выбор благородного металла определялся температурой отжига. Капсулы помещали в аппарат высокого давления, затем проводили синтез при давлении 6 ГПа и температуре 1500 К в течение 2 ч ($A = \text{Tl, Sc, In}$) или 1653 К в течение 60–70 мин ($A = \text{Bi}$). Время нагрева до заданной температуры составляло 10 мин. После отжига образец закачивали до комнатной температуры и медленно снижали давление. Полученные образцы хромитов представляли собой поликристаллические порошки.

Параметры решетки были определены по порошковым дифрактограммам, измеренным на рентгеновском дифрактометре RIGAKU Ultima III ($\lambda(\text{CuK}\alpha)$, интервал 2θ от 10° до 80° , шаг 0.02° , время экспозиции 1 мин/град) в Центре исследования функциональных материалов Национального института наук о материалах (NIMS). Для интерпретации дифрактограмм и уточнения параметров решетки методом Ритвелда использовали программу RIETAN-2000 [14].

Экспериментальные мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe измеряли с помощью спектрометра электродинамического типа MS-1104Em (Ростов-на-Дону), работающего в режиме постоянных ускорений (лаборатория ядерно-химического материаловедения, химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова). В качестве источника мессбауэровского излу-

чения использовали $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Анализ и интерпретация мессбауэровских спектров осуществлялись с использованием программного комплекса SpectrRelax [15]. Все значения химических сдвигов мессбауэровских спектров приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$ (фольга толщиной 28 мкм). Теоретическое моделирование сверхтонких параметров проводилось с помощью программы GRADIENT-NCMS (лаборатория ядерно-химического материаловедения, химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структурные данные

Результаты порошковой рентгеновской дифракции показали, что полученные образцы хромитов, содержащих атомы ^{57}Fe в качестве мессбауэровских зондов, соответствуют тем же пространственным группам ($Pnma$, $A = \text{Sc, In, Tl}$ и $C2/c$, $A = \text{Bi}$), что и недопированные образцы, и близки к ним по своим параметрам (табл. 1) [9, 10, 12]. Небольшое изменение параметров решеток, наблюдаемое для всех хромитов (не более $0.01 \text{ \AA}$), является вполне ожидаемым, так как ионные радиусы катионов Cr^{3+} и Fe^{3+} в октаэдрической анионной координации ($\text{КЧ} = 6$) близки и составляют соответственно $0.76 \text{ \AA}$ и $0.79 \text{ \AA}$ [16].

3.2. Мессбауэровская спектроскопия

Мессбауэровский спектр хромита $\text{TlCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ (рис. 1а), измеренный в парамагнитной области температур ($T > T_N$), состоит из единственного неуширенного квадрупольного дублета, соответствующего по своим параметрам (табл. 2) высокоспиновым катионам Fe^{3+} в октаэдрическом окружении [17]. Отсутствие видимых примесных фаз при анализе дифрактограмм, а также существенное отличие сверхтонких параметров ядер ^{57}Fe от наблюдаемых в других оксидных фазах, которые могли быть получены при синтезе, например, $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [18] или TlFeO_3 [19], позволяют предполагать, что наблюдаемый спектр относится к примесным катионам железа в матрице хромита TlCrO_3 . Учитывая близость ионных радиусов катионов Fe^{3+} и Cr^{3+} , можно предположить, что зондовые катионы железа стабилизируются исключительно в подрешетке атомов хрома. Аналогичные результаты были получены ранее при исследовании хромитов РЗ-элементов RCrO_3 , допированных ионами $^{57}\text{Fe}^{3+}$ [20].

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки хромитов $ACr_{1-x}^{57}Fe_xO_3$ ($A = Sc, In, Tl, Bi$; $x = 0, 0.05$) при $T = 298\text{ K}$

Соединение	x^*	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	β
$ScCr_{1-x}Fe_xO_3$	0	5.35845(1)	7.37523(1)	5.03139(1)	90°
	0.05	5.36287	7.39061	5.03725	90°
$InCr_{1-x}Fe_xO_3$	0	5.35536(1)	7.54439(1)	5.16951(1)	90°
	0.05	5.35701	7.55264	5.17107	90°
$TlCr_{1-x}Fe_xO_3$	0	5.40318(1)	7.64699(1)	5.30196(1)	90°
	0.05	5.4009(1)	7.6461(2)	5.2991(1)	90°
$BiCr_{1-x}Fe_xO_3$	0	9.4684(3)	5.4838(2)	9.5932(3)	$108.571(3)^\circ$
	0.05	9.48005	5.48856	9.58596	108.5788°

Примечание: * данные для составов $x = 0.05$ определялись в настоящей работе, данные для недопированных хромитов ($x = 0$) взяты из литературы [9, 10, 12]

Таблица 2. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров хромитов $ACr_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$ ($A = Tl, Sc, In, Bi$) при $T = 298\text{ K}$

Соединение	Парциальный спектр	$\delta, \text{мм/с}$	$\Delta, \text{мм/с}$	$\Gamma, \text{мм/с}$	$I, \%$
$TlCr_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$	Fe	0.37(1)	0.46(1)	0.31(1)	100
$ScCr_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$	Fe(1)	0.34(1)	0.50(1)	0.26(1)	95(1)
	Fe(2)	0.39(1)	1.36(1)	0.26(1)*	5(1)
$InCr_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$	Fe(1)	0.35(1)	0.58(1)	0.28(1)	87(1)
	Fe(2)	0.43(1)	1.16(1)	0.28(1)*	13(1)
$BiCr_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$	Fe(1)	0.39(1)	0.41(1)	0.27(1)	55(1)
	Fe(2)	0.39(1)	0.67(1)	0.27(1)*	45(1)

Примечание: δ — химический сдвиг, Δ — квадрупольное расщепление, Γ — ширина резонансной линии на полувысоте, I — относительная интенсивность. *Параметры принимались равными друг другу для соответствующих парциальных спектров.

Напротив, для состава $BiCr_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$ мессбауэровский спектр не может быть удовлетворительно описан единственным квадрупольным дублетом (рис. 1б). Учитывая наличие в кристаллической структуре $BiCrO_3$ двух неэквивалентных позиций Cr^{3+} , можно небезосновательно предположить стабилизацию катионов Fe^{3+} одновременно в обеих позициях. Сверхтонкие параметры полученных при аппроксимации двух парциальных спектров — квадрупольных дублетов Fe(1) и Fe(2) (табл. 2) — также соответствуют высокоспиновым ионам Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении [17].

В спектрах образцов $ACr_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$ ($A = Sc, In$) (рис. 1в,г) кроме основной по площади компо-

ненты (см. табл. 2), отвечающей высокоспиновым ионам Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении, также присутствует вторая компонента с большими, чем у основной, величинами химического сдвига ($\delta = 0.39(1) \div 0.43(1) \text{ мм/с}$) и квадрупольного расщепления ($\Delta = 1.16(1) \div 1.36(1) \text{ мм/с}$). Поскольку ионные радиусы катионов Sc^{3+} и In^{3+} , занимающих в структуре $ACrO_3$ позиции с высокими координационными числами ($KЧ = 8$), составляют соответственно 1.01 Å и 1.06 Å [16], стабилизация в этих позициях части зондовых катионов Fe^{3+} представляется маловероятной. Однако подобная частичная инверсия, установленная в том числе методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe , ранее на-

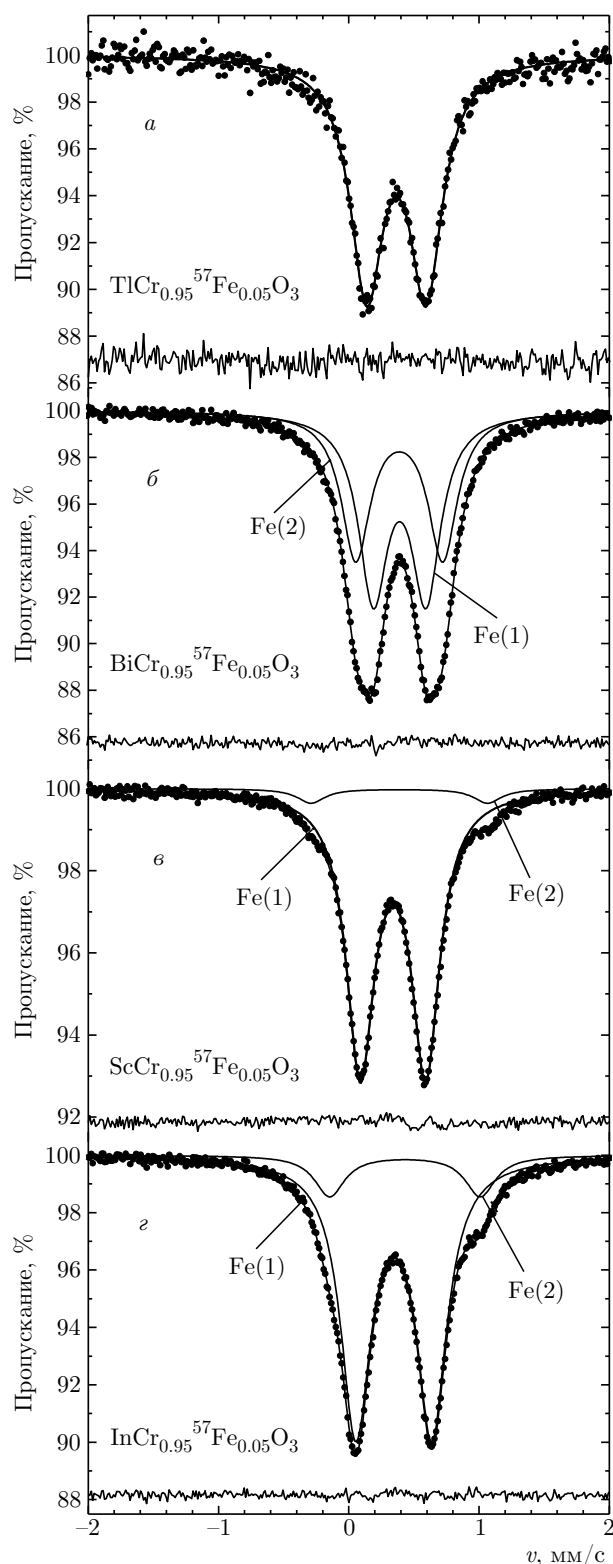


Рис. 1. Мессбауэровские спектры хромитов $ACr_{0.95}Fe_{0.05}O_3$ ($A = Tl$ (a), Bi (б), Sc (в), In (г)), измеренные при $T = 298$ K

блюдалась для перовскитоподобных $ScCo_{1-x}Fe_xO_3$ [21, 22], Sc_2NiMnO_6 [23] и In_2NiMnO_6 [24]. Высокие значения химического сдвига атомов ^{57}Fe , занимающих позиции с высокими координационными числами, обусловлены увеличенной длиной связей $Fe-O$ и, как следствие, повышенной степенью их ионности, а значения квадрупольного расщепления свидетельствуют о низкой локальной симметрии окружения катионов железа в таких позициях.

3.3. Расчеты параметров градиента электрического поля

Для кристаллохимического подтверждения соотношения компонент мессбауэровских спектров структурным позициям, занимаемым зондами ^{57}Fe в структурах хромитов, нами были выполнены расчеты параметров тензора V_{ij} градиента электрического поля (ГЭП) с использованием программного приложения GRADIENT-NCMS, разработанного в нашей группе, а также данных о кристаллической структуре незамещенных хромитов $ACrO_3$ ($A = Bi, Tl, Sc, In$) [9, 10, 13]. Расчеты проводились с учетом как монополярных вкладов (V_{ij}^{mon}), так и дипольных (V_{ij}^{dip}) от каждого сорта ионов, заключенных в сферу радиусом $50 \text{ \AA}$. Детали подобных расчетов ГЭП были описаны в предыдущих работах [25, 26]. Для монополярного вклада в ГЭП в качестве исходных параметров используются данные о кристаллической структуре и заряды ионов, равные формальным степеням окисления соответствующих элементов в оксидах $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$. В наших расчетах были выбраны формальные эффективные заряды, полученные с использованием так называемых валентных сумм [27, 28]. Для расчетов дипольных вкладов в ГЭП в качестве подгоночных параметров использовались значения электронной поляризуемости α ионов O^{2-} и Bi^{3+} .

Анализ локальной симметрии структурных позиций атомов показал, что при расчете V_{ij}^{dip} для хромитов таллия, скандия и индия необходимо учитывать поляризуемость лишь анионов кислорода (O^{2-}), а дипольными вкладами от «жестких» катионов Cr^{3+} и A^{3+} ($A = Tl, Sc, In$) в силу малости их ионных радиусов в сравнении с O^{2-} и, как следствие, их очень малой поляризуемости, можно пренебречь.

В то же время в хромите $BiCrO_3$ катион Bi^{3+} имеет легко поляризуемую «неподеленную» электронную $6s^2$ -пару, что эквивалентно высокому статическому дипольному моменту. В наших расчетах

значение поляризуемости катионов Bi^{3+} принималось равным $\alpha_{\text{Bi}} \approx 4 \text{ \AA}^3$ в соответствии с данными работы [29]. Отметим, что это значение достаточно близко к полученным нами значениям α_{Bi} для феррита BiFeO_3 [25], манганита BiMnO_3 [30] и никелата BiNiO_3 [31], в которых катионы Bi^{3+} имеют схожее с хромитом BiCrO_3 локальное кислородное окружение. Во всех расчетах поляризуемость α_{O} анионов O^{2-} выступала в качестве варьируемого параметра для достижения согласия с экспериментальными значениями квадрупольных расщеплений.

Численные расчеты различных вкладов были использованы для получения результирующего градиента электрического поля:

$$V_{zz}(\alpha_{\text{O}}) = \left[V_{zz(\text{A,Cr,O})}^{\text{mon}} + V_{zz(\text{O})}^{\text{dip}}(\alpha_{\text{O}}) \right], \quad (1)$$

а полученные значения $V_{zz}(\alpha_{\text{O}})$ использовались для расчета квадрупольного расщепления

$$\Delta(\alpha_{\text{O}}) = (1 - \gamma_{\infty}) \frac{eQ V_{zz}(\alpha_{\text{O}})}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}, \quad (2)$$

где $\{V_{ii}\}_{i=x,y,z}$ — главные компоненты тензора ГЭП после приведения его к диагональному виду, $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ — параметр асимметрии ГЭП ($-1 \leq \eta \leq 1$), $\gamma_{\infty} \approx -9.14$ — постоянная антиэкранирования Штернхеймера для $^{57}\text{Fe}^{3+}$ [32], $eQ = 0.15 \text{ б}$ — квадрупольный момент ядра ^{57}Fe в возбужденном состоянии [33].

Для хромитов скандия, индия и таллия описанные расчеты привели к удовлетворительному согласию с экспериментальными значениями квадрупольных расщеплений (рис. 2). Полученные при этом значения поляризуемости кислорода α_{O} от $1.7 \text{ \AA}^3$ до $2.5 \text{ \AA}^3$ хорошо согласуются с ранее полученными данными для других классов оксидов переходных металлов [34, 35]. Помимо самих значений компонент $\{V_{ii}\}_{i=x,y,z}$, нами были определены ориентации главных осей тензора ГЭП относительно кристаллической системы координат (табл. 3).

В случае хромита $\text{BiCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ даже использование ненулевой поляризуемости крупного катиона Bi^{3+} и варьируемая в широком диапазоне ($0\text{--}3 \text{ \AA}^3$) поляризуемость анионов O^{2-} не позволили приблизиться к экспериментальным значениям $\Delta_{\text{Fe}(i)}$. По-видимому, данное разногласие связано с тем, что катионы Bi^{3+} характеризуются стереохимически активной неподеленной электронной парой, для которой величина ненулевого дипольного электрического момента p_{Bi} связана с относительным вкладом $6s$ - и $6p$ -волновых функций в гибридную орбиталь. Мы провели полуколичественные расчеты величины и направления p_{Bi} в кристаллической

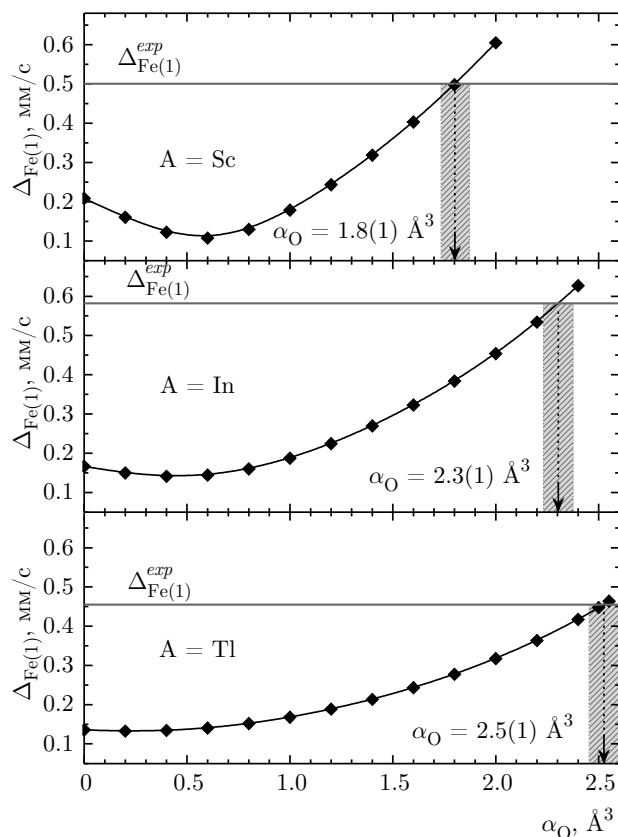


Рис. 2. Зависимости теоретических значений квадрупольных расщеплений $\Delta_{\text{Fe}(1)}$ от поляризуемости кислорода α_{O} . Сплошными прямыми линиями приведены экспериментальные значения $\Delta_{\text{Fe}(1)}^{\text{exp}}$ для хромитов $\text{ACr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Tl}$)

структуре BiCrO_3 . Для расчетов направлений дипольных моментов висмута была использована процедура, применяемая для соединений висмута [36] и состоящая в анализе локальной структуры анионного окружения ионов висмута. Так, суммирование величин и направлений векторов, построенных на химических связях Bi-O , позволило определить направление результирующего электрического диполя для каждого атома висмута. Поскольку геометрически такие векторы направлены в стороны «пустот» в локальном полиэдре BiO_{12} (рис. 3), можно предположить, что максимум электронной плотности гибридной орбитали локализуется именно в этой области. При оценке абсолютной величины дипольного момента катионов Bi^{3+} предполагалось, что нормированная волновая функция h , описывающая sp^3 -гибридную орбиталь, может быть выражена следующим образом:

Таблица 3. Ориентация главных осей $\{V_{ii}\}_{i=x,y,z}$ тензора ГЭП относительно кристаллографических осей a, b, c и параметр асимметрии $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ тензора ГЭП

	ScCrO ₃	InCrO ₃	TlCrO ₃	BiCrO ₃			
				Cr(1)		Cr(2)	
$\widehat{V_{xx}a}$	103°	117°	120°	97°	81°	90°	47°
$\widehat{V_{xx}b}$	37°	48°	52°	72°	61°	0	90°
$\widehat{V_{xx}c}$	124°	126°	128°	21°	40°	90°	62°
$\widehat{V_{yy}a}$	34°	40°	42°	30°	33°	34°	90°
$\widehat{V_{yy}b}$	63°	51°	48°	60°	67°	90°	0
$\widehat{V_{yy}c}$	71°	83°	87°	109°	129°	75°	90°
$\widehat{V_{zz}a}$	121°	117°	116°	119°	121°	124°	43°
$\widehat{V_{zz}b}$	68°	67°	65°	36°	38°	90°	90°
$\widehat{V_{zz}c}$	40°	37°	38°	99°	99°	15°	152°
η	0.944	0.594	0.683	0.505	0.432	0.253	0.148

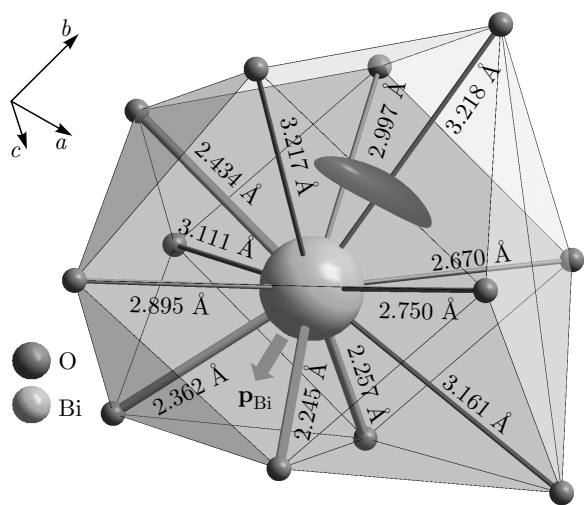


Рис. 3. (В цвете онлайн) Локальное кристаллографическое окружение катиона Bi^{3+} в хромите BiCrO_3 . Сегмент шара синего цвета схематично изображает неподеленную электронную пару катиона Bi^{3+} , красная стрелка показывает направление электрического дипольного момента $\mathbf{p}_{\text{Bi}}$

$$h = \frac{\varphi_{6s} + \lambda \varphi_{6p}}{\sqrt{1 + \lambda^2}}, \tag{3}$$

где φ_{6s} и φ_{6p} — атомные волновые функции $6s$ - и $6p$ -электронов иона Bi^{3+} , λ — параметр, определяющий долю участия $6p$ -волновой функции в гибридной орбитали. Дипольный момент p_z вдоль выбранной локальной оси z (рис. 3), создаваемый одним

электроном, может быть получен при вычислении интеграла:

$$p_z = \langle h | -z | h \rangle = -N^2 (\langle \varphi_{6s} | z | \varphi_{6s} \rangle + \lambda^2 \langle \varphi_{6p} | z | \varphi_{6p} \rangle + 2\lambda \langle \varphi_{6s} | z | \varphi_{6p} \rangle), \tag{4}$$

где $N = (1 + \lambda^2)^{-1/2}$ — нормировочная константа. Поскольку первые два интеграла, $\langle \varphi_{6s} | z | \varphi_{6s} \rangle$ и $\langle \varphi_{6p} | z | \varphi_{6p} \rangle$, в выражении (4) равны нулю, результирующий дипольный момент от пары электронов определяется как

$$p_{hyb} = 2p_z = -4N^2 \lambda \langle \varphi_{6s} | z | \varphi_{6p} \rangle. \tag{5}$$

Для получения количественного результата мы воспользовались эмпирическими выражениями для $6s$ - и $6p$ -орбиталей Bi^{3+} слэйтеровского типа [37], а степень гибридизации λ взяли равной 3, что соответствует случаю sp^3 -гибридизации. Численное интегрирование выражения (5) привело к значению $p_{hyb} \approx 1.6 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

Численные расчеты параметров тензора ГЭП в случае BiCrO_3 с учетом электрического дипольного момента висмута, а также при варьировании поляризуемости кислорода привели к теоретическим значениям квадрупольных расщеплений (рис. 4), удовлетворительно согласующимся с экспериментальными данными для допированного образца $\text{BiCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$.

Необходимо отметить, что в случае хромитов InCrO_3 и ScCrO_3 анализ теоретических значений

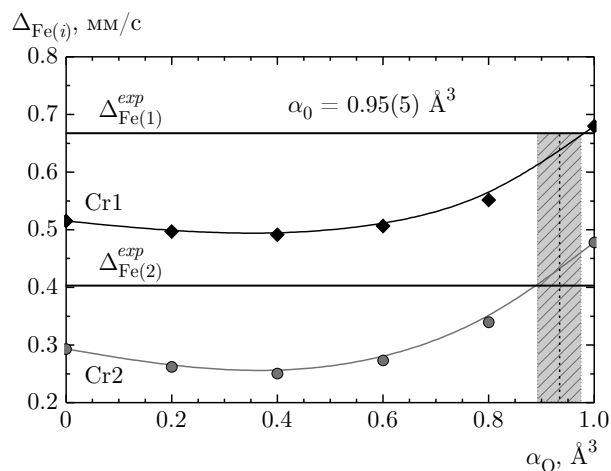


Рис. 4. Зависимости теоретического значения квадрупольного расщепления Δ_{Fe} от поляризуемости кислорода α_O , полученные с учетом поляризуемости α_{Bi} катиона Bi^{3+} и дипольного момента p_{Bi} висмута. Сплошными прямыми линиями приведены экспериментальные значения $\Delta_{Fe(1,2)}$

квадрупольных расщеплений в позициях катионов A^{3+} структуры $ACrO_3$ с использованием описанных выше монопольных, дипольных вкладов в ГЭП приводит к существенно завышенным значениям Δ_i по сравнению с экспериментальными данными для $ACr_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$. Такое различие может быть связано с ощутимым искажением локальной структуры катионов железа Fe^{3+} в занимаемых ими позициях ионов Sc^{3+} и In^{3+} по сравнению с недопированными образцами. Подобный эффект может быть вызван тем, что зондовые катионы $^{57}Fe^{3+}$ попадают в нехарактерные для них позиции с высоким координационным числом.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые для допированных атомами ^{57}Fe перовскитоподобных хромитов $ACrO_3$ ($A = Tl, Bi, Sc, In$) проведены мессбауэровские исследования выше температур магнитного упорядочения. Полученные спектры и проведенные теоретические расчеты параметров ГЭП в рамках ионной модели с использованием ненулевой поляризуемости анионов O^{2-} позволили утверждать, что основная часть примесных катионов железа стабилизируется в октаэдрическом кислородном окружении структуры хромитов. Показано, что в случае хромитов индия и скандия часть катионов железа занимает позиции ионов A^{3+} , что подтверждает предположение о частичной катионной инверсии, ранее наблюдав-

шейся для других скандий- и индий-содержащих перовскитоподобных оксидов переходных металлов.

Впервые для интерпретации экспериментальных значений квадрупольных расщеплений на ядрах ^{57}Fe в хромите $BiCrO_3$ были использованы теоретические значения электрических дипольных моментов p_{Bi} катионов Bi^{3+} . Расчеты показали, что стереохимически активная неподеленная электронная пара, имеющая sp^3 -гибридный характер, дает основной вклад в величину p_{Bi} . Полученные в настоящей работе параметры тензора ГЭП могут быть использованы для интерпретации и анализа мессбауэровских спектров зондовых атомов ^{57}Fe в магнитоупорядоченной области температур.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00976).

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida et al., *Nature* **372**, 532 (1994).
2. O. Bohnke, C. Bohnke, and J. Fourquet, *Sol. St. Ion.* **91**, 21 (1996).
3. J. Torrance, P. Lacorre, A. Nazzari et al., *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992).
4. G. Samara, *Ferroelectrics* **2**, 277 (1971).
5. C. N. R. Rao and A. K. Cheetham, *Science* **272**, 369 (1996).
6. M.-H. Phan and S.-C. Yu, *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 325 (2007).
7. N. Izyumskaya, Ya. Alivov, and H. Morkoç, *Crit. Rev. Sol. St. Mater. Sci.* **34**, 89 (2009).
8. E. Gilioli and L. Ehm, *IUCrJ* **1**, 590 (2014).
9. A. A. Belik, Y. Matsushita, M. Tanaka et al., *Chem. Mater.* **24**, 2197 (2012).
10. W. Yi, Y. Matsushita, Y. Katsuya et al., *Dalton Trans.* **44**, 10785 (2015).
11. S. Niitaka, M. Azuma, M. Takano et al., *Sol. St. Ion.* **172**, 557 (2004).
12. A. A. Belik, N. Tsujii, H. Suzuki et al., *Inorg. Chem.* **46**, 8746 (2007).
13. C. Darie, C. Goujon, M. Bacia et al., *Sol. St. Sci.* **12**, 660 (2010).

14. F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum **321–324**, 198 (2000).
15. M. E. Matsnev and V. S. Rusakov, AIP Conf. Proc. **1489**, 178 (2012); **1622**, 40 (2014).
16. R. D. Shannon, Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
17. F. Menil, J. Phys. Chem. Sol. **46**, 763 (1985).
18. Ö. Helgason, F. J. Berry, T. Moyo et al., AIP Conf. Proc. **765**, 206 (2005).
19. I. A. Presniakov, A. V. Sobolev, A. V. Baranov et al., J. Phys.: Condens. Matter **18**, 8943 (2006).
20. A. S. Moskvina, N. S. Ovanesyan, and V. A. Trukhtanov, Hyperfine Interact. **1**, 265 (1975).
21. W. Yi, I. A. Presniakov, A. V. Sobolev et al., Sci. Technol. Adv. Mater. **16**, 024801 (2015).
22. Я. С. Глазкова, А. В. Соболев, В. И и др., ЖЭТФ **153**, 625 (2018).
23. W. Yi, A.J. Princep, Y. Guo et al., Inorg. Chem. **54**, 8012 (2015).
24. A. A. Belik, W. Yi, Q. F. Liang et al., in *Abstract Book of International Conference Piezoresponse Force and Nanoscale Phenomena in Polar Materials*, Ekaterinburg (2014), с. 63.
25. A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, V. S. Rusakov et al., AIP Conf. Proc. **1622**, 104 (2014).
26. A. V. Sobolev, V. S. Rusakov, A. S. Moskvina et al., J. Phys.: Condens. Matter. **29**, 275803 (2017).
27. I. D. Brown and D. Altermatt, Acta Cryst. B **41**, 244 (1985).
28. N. E. Brese and M. O’Keeffe, Acta Cryst. B **47**, 192 (1991).
29. R. D. Shannon and R. X. Fischer, Phys. Rev. B **73**, 235111 (2006).
30. Я. С. Глазкова, А. А. Белик, А. В. Соболев и др., Неорган. материалы **52**, 546 (2016).
31. Ю. О. Лёкина, Я. С. Глазкова, А. А. Белик и др., Неорган. материалы **54**, 1046 (2018).
32. D. P. E. Dickson and F. J. Berry, *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1986).
33. В. С. Русаков, Д. А. Храмов, Изв. РАН, сер. Физ. **56**, 201 (1992).
34. D. M. S. Esquivel, C. A. Taft, and J. Danon, J. Phys. C **10**, 1527 (1977).
35. C. A. Taft, J. Phys. C **10**, L369 (1977).
36. L. Piela, *Ideas of Quantum Chemistry* (Second Edition), Elsevier, Sci. Publ., Amsterdam (2014).
37. J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57 (1930).