

# ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ $^{57}\text{Fe}$ В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ХРОМИТАХ $\text{ACrO}_3$ ( $A = \text{Sc, In, Tl, Bi}$ )

А. В. Соболев <sup>a\*</sup>, А. В. Божов <sup>a</sup>, В. И <sup>b\*\*</sup>, А. А. Белик <sup>b</sup>,

И. А. Пресняков <sup>a</sup>, Я. С. Глазкова <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова  
199991, Москва, Россия

<sup>b</sup> 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  $^{57}\text{Fe}$ . 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  $\text{ACrO}_3$  ( $A = \text{Sc, In}$  [9],  $\text{Tl}$  [10],  $\text{Bi}$  [11–13]) по своим свойствам существенно отличаются от изоструктурных хромитов  $\text{RCrO}_3$  редкоземельных (РЗ) элементов R, что связано с особенностями не только сильно искаженной кристаллической структуры ( $\text{ScCrO}_3$ ,  $\text{InCrO}_3$ ), но и электронного строения иона  $\text{A}^{3+}$  и химических связей ( $\text{TlCrO}_3$ ,  $\text{BiCrO}_3$ ) в этих соединениях. Перечисленные факторы оказывают влияние как на локальную симметрию, так и на параметры химических связей Cr–O в полиэдрах ( $\text{Cr}^{3+}\text{O}_6$ ).

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  $^{57}\text{Fe}$ , 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  $\text{ACr}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  ( $A = \text{Bi, Tl, Sc, In}$ ) 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  $\text{In}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (99.9%),  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  (99.99%) и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (99.9%) и  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  (обогащенный 95.5%). В случае  $\text{TlCrO}_3$  подготовка прекурсоров проводилась с большой осторожностью ввиду высокой токсичности таллия и его соединений. Стехиометрическую смесь оксидов перетирали 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 закалывали 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  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $80^\circ$ , шаг  $0.02^\circ$ , время экспозиции 1 мин/град) в Центре исследования функциональных материалов Национального института наук о материалах (NIMS). Для интерпретации дифрактограмм и уточнения параметров решетки методом Ритвельда использовали программу RIETAN-2000 [14].

Экспериментальные мессбауэровские спектры на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  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  $^{57}\text{Fe}$  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  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{TlCr}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  (рис. 1а), измеренный в парамагнитной области температур ( $T > T_N$ ), состоит из единственного неуширенного квадрупольного дублета, соответствующего по своим параметрам (табл. 2) высокоспиновым катионам  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом окружении [17]. Отсутствие видимых примесных фаз при анализе дифрактограмм, а также существенное отличие сверхтонких параметров ядер  $^{57}\text{Fe}$  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  $\text{TlFeO}_3$  [19], позволяют предполагать, что наблюдаемый спектр относится к примесным катионам железа в матрице хромита  $\text{TlCrO}_3$ . Учитывая близость ионных радиусов катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , можно предположить, что зондовые катионы железа стабилизируются исключительно в подрешетке атомов хрома. Аналогичные результаты были получены ранее при исследовании хромитов РЗ-элементов  $\text{RCrO}_3$ , 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	$x^*$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta$
$ScCr_{1-x}Fe_xO_3$	0	5.35845(1)	7.37523(1)	5.03139(1)	$90^\circ$
	0.05	5.36287	7.39061	5.03725	$90^\circ$
$InCr_{1-x}Fe_xO_3$	0	5.35536(1)	7.54439(1)	5.16951(1)	$90^\circ$
	0.05	5.35701	7.55264	5.17107	$90^\circ$
$TlCr_{1-x}Fe_xO_3$	0	5.40318(1)	7.64699(1)	5.30196(1)	$90^\circ$
	0.05	5.4009(1)	7.6461(2)	5.2991(1)	$90^\circ$
$BiCr_{1-x}Fe_xO_3$	0	9.4684(3)	5.4838(2)	9.5932(3)	$108.571(3)^\circ$
	0.05	9.48005	5.48856	9.58596	$108.5788^\circ$

*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:*  $\delta$  — химический сдвиг,  $\Delta$  — квадрупольное расщепление,  $\Gamma$  — 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 ( $\delta = 0.39(1) \div 0.43(1)$  мм/с) и квадрупольного расщепления ( $\Delta = 1.16(1) \div 1.36(1)$  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-

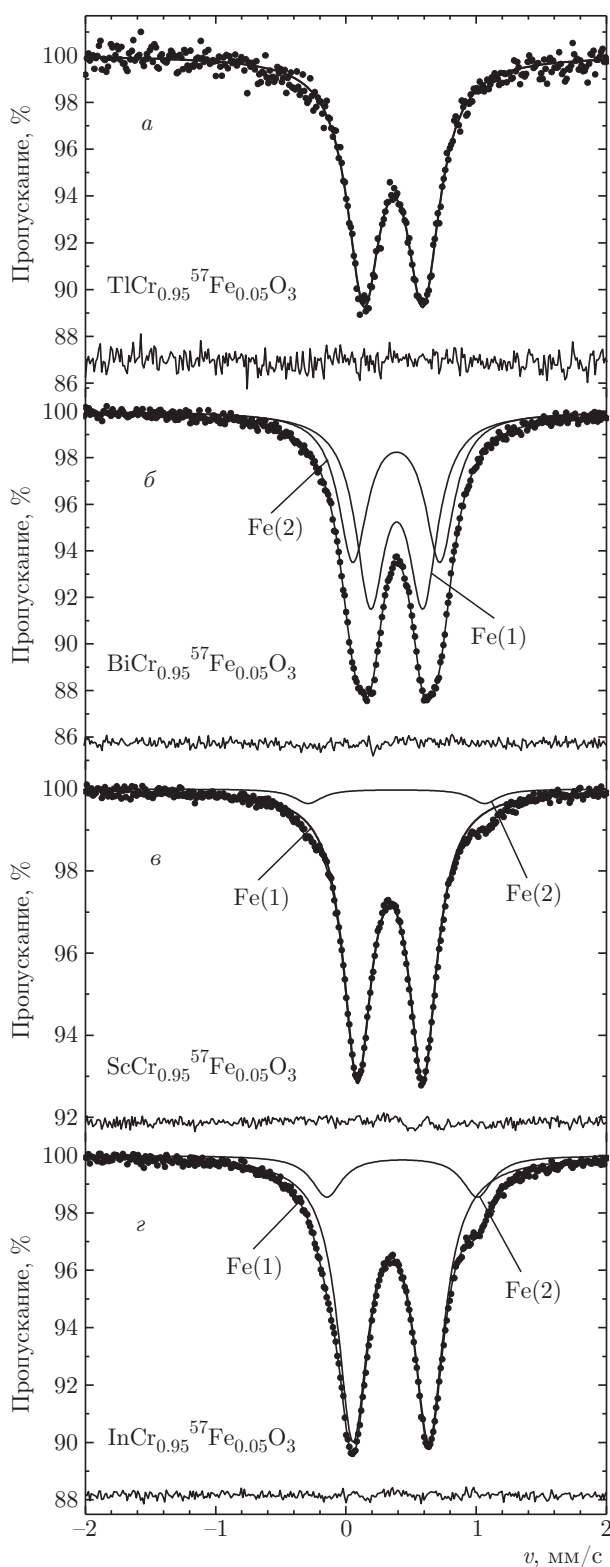


Рис. 1. Мессбауэровские спектры хромитов  $ACr_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  ( $A = Tl$  (а),  $Bi$  (б),  $Sc$  (в),  $In$  (г)), измеренные при  $T = 298$  К

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 монопольных 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 монопольного 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  $\alpha$  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  $\text{Bi}^{3+}$  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  $\alpha_{\text{Bi}}$  для феррита  $\text{BiFeO}_3$  [25], манганита  $\text{BiMnO}_3$  [30] и никелата  $\text{BiNiO}_3$  [31], в которых катионы  $\text{Bi}^{3+}$  имеют схожее с хромитом  $\text{BiCrO}_3$  локальное кислородное окружение. Во всех расчетах поляризуемость  $\alpha_{\text{O}}$  анионов  $\text{O}^{2-}$  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

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

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  $^{57}\text{Fe}$  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  $\alpha_{\text{O}}$  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  $\text{Bi}^{3+}$  и варьируемая в широком диапазоне ( $0-3 \text{ \AA}^3$ ) поляризуемость анионов  $\text{O}^{2-}$  не позволили приблизиться к экспериментальным значениям  $\Delta_{\text{Fe}(i)}$ . По-видимому, данное разногласие связано с тем, что катионы  $\text{Bi}^{3+}$  характеризуются стереохимически активной неподеленной электронной парой, для которой величина ненулевого дипольного электрического момента  $p_{\text{Bi}}$  связана с относительным вкладом  $6s$ - и  $6p$ -волновых функций в гибридную орбиталь. Мы провели полуколичественные расчеты величины и направления  $p_{\text{Bi}}$  в кристаллической

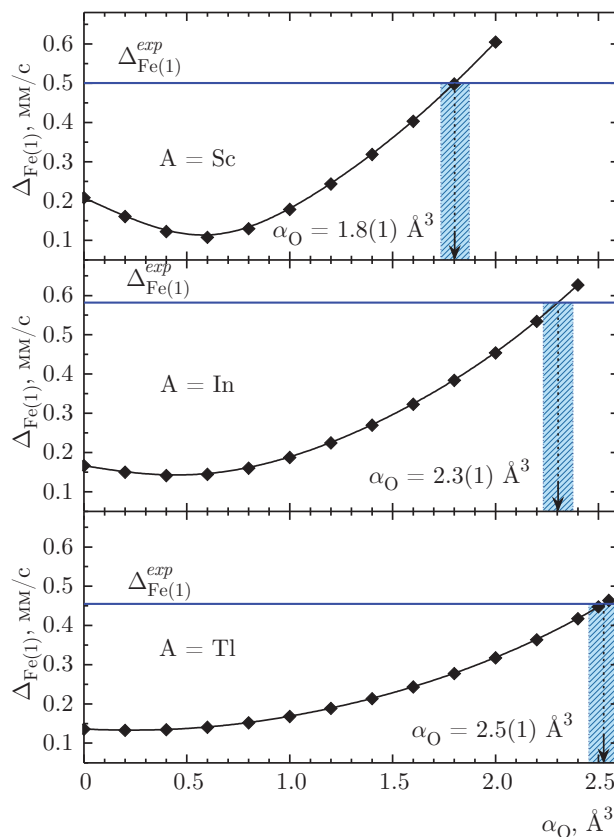


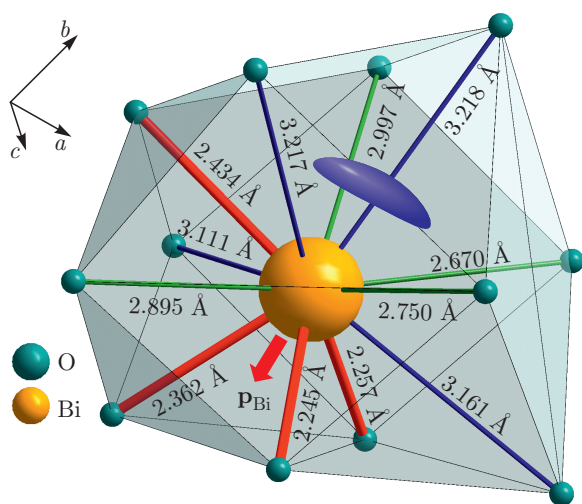
Рис. 2. Зависимости теоретических значений квадрупольных расщеплений  $\Delta_{\text{Fe}(1)}$  от поляризуемости кислорода  $\alpha_{\text{O}}$ . Сплошными прямыми линиями приведены экспериментальные значения  $\Delta_{\text{Fe}(1)}^{\text{exp}}$  для хромитов  $\text{ACr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$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

структуре  $\text{BiCrO}_3$ . 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  $\text{Bi-O}$ , позволило определить направление результирующего электрического диполя для каждого атома висмута. Поскольку геометрически такие векторы направлены в стороны «пустот» в локальном полиэдре  $\text{BiO}_{12}$  (рис. 3), можно предположить, что максимум электронной плотности гибридной орбитали локализуется именно в этой области. При оценке абсолютной величины дипольного момента катионов  $\text{Bi}^{3+}$  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 <sub>3</sub>	InCrO <sub>3</sub>	TlCrO <sub>3</sub>	BiCrO <sub>3</sub>			
				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°
$\eta$	0.944	0.594	0.683	0.505	0.432	0.253	0.148



**Рис. 3.** (В цвете онлайн) Локальное кристаллографическое окружение катиона  $\text{Bi}^{3+}$  в хромите  $\text{BiCrO}_3$ . Сегмент шара синего цвета схематично изображает неподеленную электронную пару катиона  $\text{Bi}^{3+}$ , красная стрелка показывает направление электрического дипольного момента  $p_{\text{Bi}}$

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

где  $\varphi_{6s}$  и  $\varphi_{6p}$  — атомные волновые функции  $6s$ - и  $6p$ -электронов иона  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\lambda$  — 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:

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

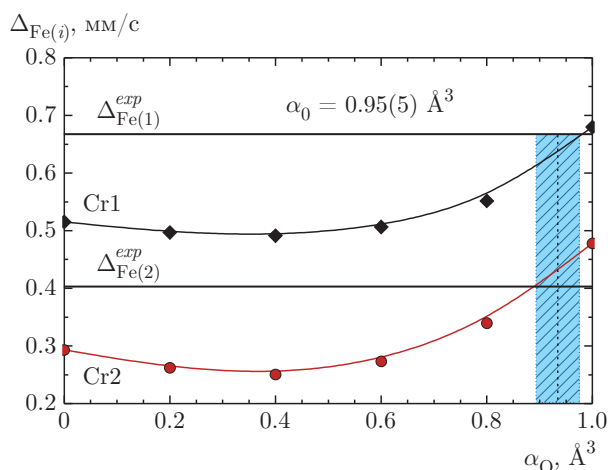
где  $N = (1 + \lambda^2)^{-1/2}$  — нормировочная константа. Поскольку первые два интеграла,  $\langle \varphi_{6s} | z | \varphi_{6s} \rangle$  и  $\langle \varphi_{6p} | z | \varphi_{6p} \rangle$ , в выражении (4) равны нулю, результирующий дипольный момент от пары электронов определяется как

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

Для получения количественного результата мы воспользовались эмпирическими выражениями для  $6s$ - и  $6p$ -орбиталей  $\text{Bi}^{3+}$  слэйтеровского типа [37], а степень гибридизации  $\lambda$  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  $\text{BiCrO}_3$  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  $\text{InCrO}_3$  и  $\text{ScCrO}_3$  анализ теоретических значений



**Рис. 4.** Зависимости теоретического значения квадрупольного расщепления  $\Delta_{Fe}$  от поляризуемости кислорода  $\alpha_O$ , полученные с учетом поляризуемости  $\alpha_{Bi}$  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 монополярных, дипольных вкладов в ГЭП приводит к существенно завышенным значениям  $\Delta_i$  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. Moskvin, 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. Moskvin 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).