

УДК 543.429.3:537.9

ЗОНДОВОЕ МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННОГО МАНГАНИТА $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$

© 2024 г. Я. С. Соболева^{1,*}, С. Шандалова¹, А. В. Соболев^{1,2},
И. А. Пресняков^{1,2}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, , Ленинские горы, 1, Москва, 199991 Россия

²Shenzhen MSU-BIT University, China, 518115, Guangdong province, Shenzhen, International University Park Road, 1
e-mail: janglaz@bk.ru

Поступила в редакцию 26.04.2024 г.

После доработки 14.05.2024 г.

Принята к публикации 15.05.2024 г.

Впервые проведено исследование магнитных сверхтонких взаимодействий зондовых мессбауэровских ядер ^{57}Fe , введенных в решетку манганита ScMnO_3 с гексагональной кристаллической решеткой. На основании полученных данных определены валентное состояние зондовых атомов железа, их локальное кристаллическое окружение и ориентация магнитных катионов Fe^{3+} в структуре $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ в магнитоупорядоченном состоянии при $T < T_N$. В рамках стохастической релаксационной модели проведен анализ температурной зависимости зеемановской структуры спектров ^{57}Fe , на основании которого получены новые данные о фрустрированных обменных взаимодействиях Fe–O–Mn. Определены критические индексы степенной зависимости сверхтонкого магнитного поля $H_h(T)$ на ядрах ^{57}Fe , свидетельствующие о пониженной размерности магнитной подсистемы магнитоупорядоченного манганита $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$.

Ключевые слова: манганит скандия, мессбауэровская спектроскопия, зондовые атомы, магнитная структура, конкурирующие обменные взаимодействия, сверхтонкое магнитное поле

DOI: 10.31857/S0002337X24060099, EDN: MSDBTP

ВВЕДЕНИЕ

Манганиты $h\text{-RMnO}_3$ (где $R = \text{Y}, \text{Ho-Lu}, \text{In}, \text{Sc}$) с гексагональной кристаллической решеткой относятся к активно исследуемому семейству оксидных соединений, проявляющих при низких температурах необычные магнитные свойства [1, 2] и сегнетоэлектрическое упорядочение [3]. В отличие от перовскитоподобных аналогов RMnO_3 ($R = \text{PЗЭ}$), в которых ян-теллеровские катионы Mn^{3+} занимают позиции в искаженном октаэдрическом кислородном окружении, в манганитах $h\text{-RMnO}_3$ катионы Mn^{3+} занимают тригонально-бипирамидальные кислородные полиэдры, образующие двумерную сеть из треугольников марганца (рис. 1а). Двумерная гексагональная структура (пр. гр. $P6_3cm$) этих соединений способствует возникновению геометрически фрустрированных магнитных взаимодействий [1, 4]. Рассматриваемые соединения обладают уникальными физическими свойствами, например,

высокой диэлектрической проницаемостью, мультиферроэлектрическими свойствами, а также демонстрируют необычные типы магнитного упорядочения [2, 3, 5, 6].

Как было показано ранее [7, 8], одним из эффективных локальных методов диагностики рассматриваемого семейства манганитов является мессбауэровская спектроскопия ядер ^{57}Fe . Результаты измерений мессбауэровских спектров двух изоструктурных гексагональных манганитов $h\text{-ScMnO}_3$ и $h\text{-InMnO}_3$ в парамагнитной области температур ($T > T_N$) продемонстрировали разное поведение зондовых атомов ^{57}Fe в этих системах, отражающее различие дефектообразования в их кристаллических решетках [7]. В настоящей работе впервые мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe применена для исследования магнитной структуры и обменных взаимодействий в манганите $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ ниже температуры Нееля $T_N \approx 130 \text{ K}$ [4].

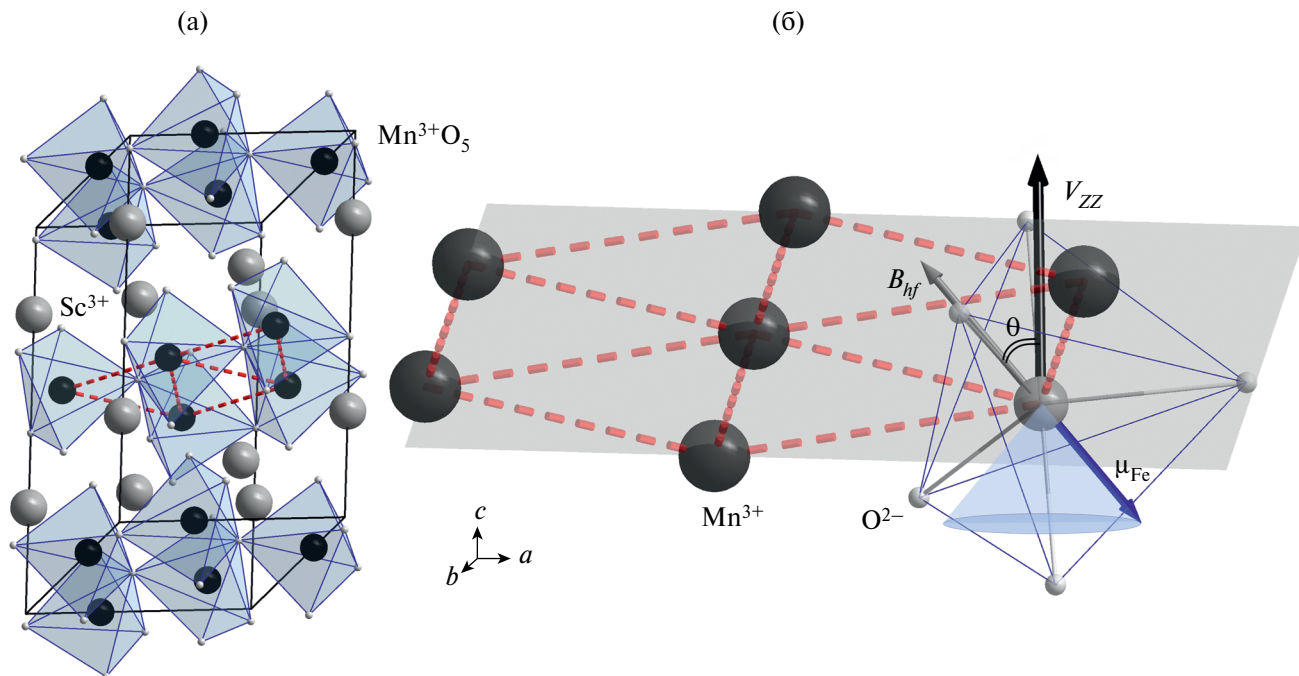


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры гексагонального манганита ScMnO_3 , чередование слоев из тригональных бипирамид Mn^{3+}O_5 и катионов Sc^{3+} в элементарной ячейке (а); схематическое изображение локальной структуры тригональной бипирамиды, где показаны направления сверхтонкого магнитного поля H_{hf} и магнитного момента μ_{Fe} на ядрах ^{57}Fe , а также основной компоненты V_{zz} тензора градиента электрического поля (б).

Цель работы — выяснение характера влияния зондовых атомов ^{57}Fe на локальную магнитную структуру и обменные взаимодействия в магнитоупорядоченном манганите $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез манганита $h\text{-ScMnO}_3$, допированного ^{57}Fe , проводили в два этапа из прекурсоров: оксида железа $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (на 95% обогащенного изотопом ^{57}Fe , Merck, 99.995%), оксида скандия Sc_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%) и тетрагидрата нитрата марганца(II) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99.9%). Подробная методика синтеза приведена в работах [7, 9]. Чистоту полученного образца подтвердили методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex600 ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54059 \text{ \AA}$, шаг 0.02° , диапазон $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$) [10]. На дифрактограмме линии примесных фаз не обнаружены, все линии проиндексированы в гексагональной решетке, пр. гр. $R\bar{6}_3cm$, полученные параметры решетки $a = 5.779(2) \text{ \AA}$, $c = 11.083(5) \text{ \AA}$ соответствуют данным [4].

Измерения мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe проводили на спектрометре ЕМ1104 электродинамического типа, работающем в режиме постоянных

ускорений. В качестве мессбауэровского источника использовали ^{57}Co в матрице родия. Величины изомерных сдвигов приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$. Обработка мессбауэровских спектров проводилась с использованием программы SpectrRelax [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мессбауэровский спектр манганита $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$, измеренный при $T > T_N \approx 130\text{ K}$, представляет собой единственный квадрупольный

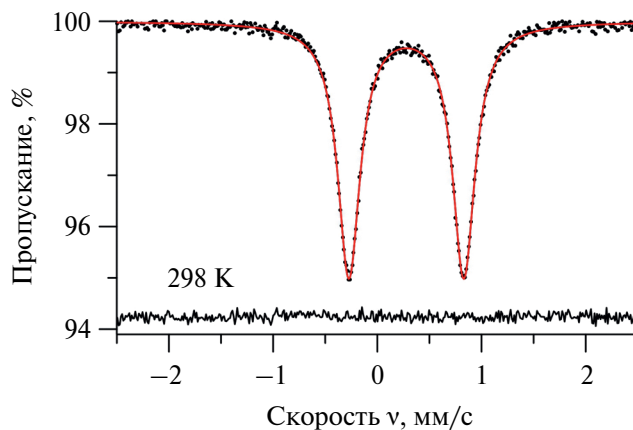


Рис. 2. Мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe в манганите $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ при 298 K.

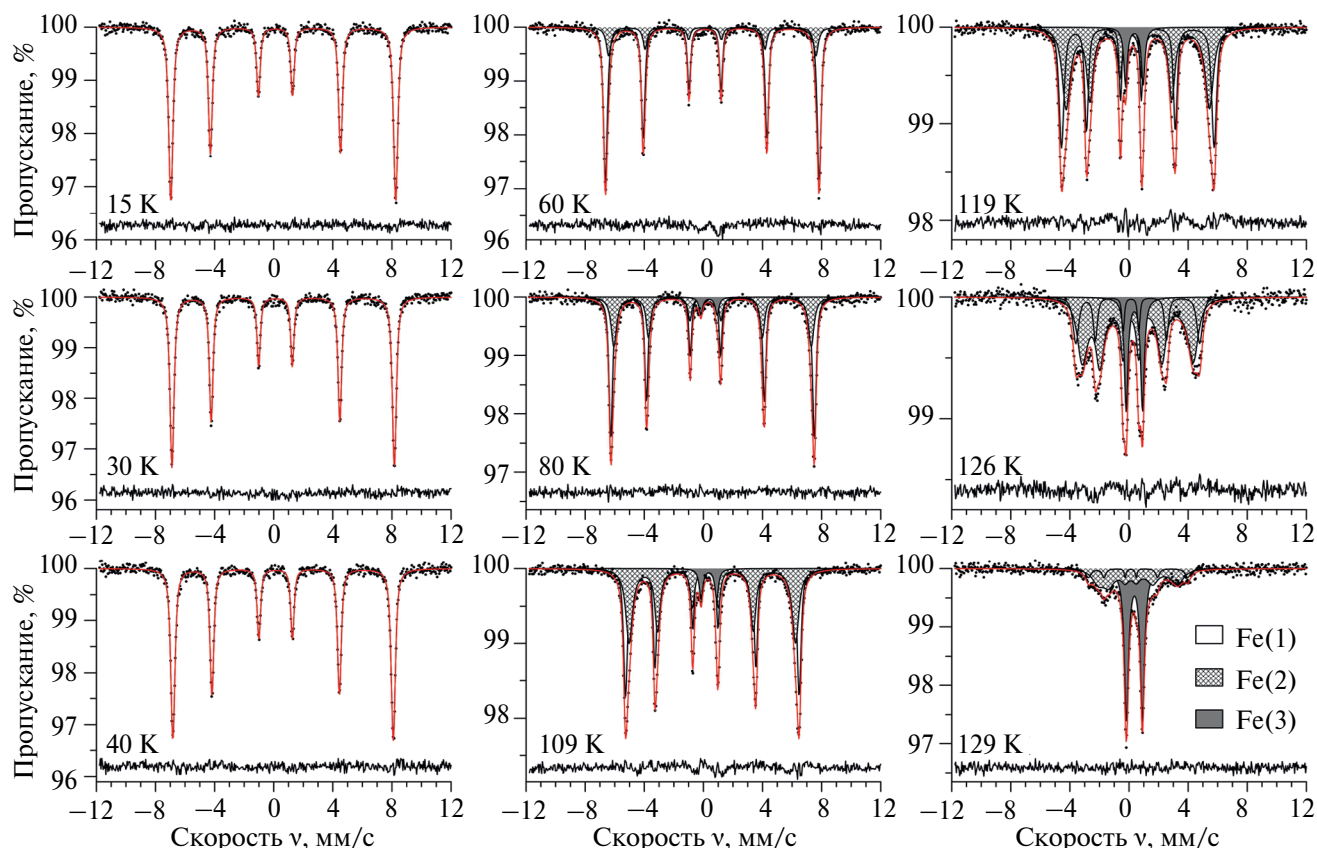


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в манганите $\text{ScMn}_{0.996}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ в диапазоне температур магнитного упорядочения $T < T_N$.

дублет с неуширенными компонентами (рис. 2). Наличие единственного парциального спектра, а также значения сверхтонких параметров зондовых атомов ^{57}Fe ($\delta_{(298\text{K})} = 0.28(1)$ мм/с, $\Delta_{(298\text{K})} = 1.10(1)$ мм/с) свидетельствуют о том, что в структуре $\text{ScMn}_{0.996}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ при $T > T_N$ катионы Fe^{3+} занимают эквивалентные позиции в подрешетке марганца.

Характерные мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в образце $\text{ScMn}_{0.996}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ при низких температурах ($T \ll T_N$) приведены на рис. 3 (левая колонка). Все спектры представляют собой единственный зеемановский секстет Fe(1) с неуширенными компонентами, что свидетельствует об эквивалентности магнитных позиций, занимаемых в структуре ScMnO_3 атомами железа. Значения изомерного сдвига ($\delta_{(15\text{K})} = 0.38(1)$ мм/с) и сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe ($H_{hf(15\text{K})} \approx 467$ кЭ) соответствуют высокоспиновым катионам Fe^{3+} ($S_{\text{Fe}} = 5/2$) в октаэдрическом кислородном окружении.

Значительное понижение величины поля H_{hf} по сравнению с соответствующими значениями (520–530 кЭ) для ортоферритов RFeO_3 [12] может быть связано с квазидвумерной кристаллической структурой ScMnO_3 [12–15].

В случае, когда энергия магнитных сверхтонких взаимодействий намного превышает квадрупольные электрические взаимодействия ($\mu H_{hf} \gg eQ_{3/2}V_{ZZ}$), относительное смещение компонент зеемановского секстета ϵ_Q зависит от ориентации вектора магнитного поля H_{hf} относительно главных осей тензора градиента электрического поля (ГЭП):

$$\epsilon_Q = 1/8eQV_{ZZ} \cdot [3/2\cos^2\theta - 1 + \eta \cdot \sin^2\theta \cdot \cos 2\varphi], \quad (1)$$

где eQ – квадрупольный момент ядра ^{57}Fe в возбужденном состоянии; V_{ZZ} – главная составляющая тензора ГЭП; $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ – параметр асимметрии тензора ГЭП ($V_{zz} > V_{xx} > V_{yy}$); θ и φ – полярные углы, определяющие ориентацию

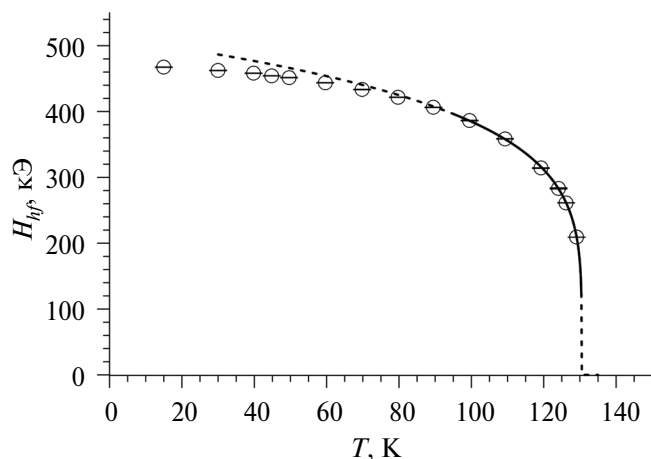


Рис. 4. Температурная зависимость сверхтонкого магнитного поля H_{hf} в мессбауэровских спектрах $\text{ScMn}_{0.996}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$.

вектора H_{hf} относительно осей тензора ГЭП. Согласно нашим расчетам параметров тензора ГЭП для $\text{ScMn}_{0.996}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$, выполненным в рамках ионной модели с использованием данных о кристаллической структуре для нелегированного манганита ScMnO_3 [7], отрицательная компонента $V_{zz} < 0$ расположена вдоль оси $[111]$, при этом сам тензор ГЭП является аксиально-симметричным ($V_{xx} = V_{yy}$). С учетом полученного из мессбауэровских измерений в области $T > T_N$ значения константы квадрупольного взаимодействия $eQV_{zz} = 2.20(1)$ мм/с [7], было оценено значение угла $\theta = 85.3(4)^\circ$ между направлением ГЭП и V_{zz} (рис. 16). Из-за аксиальной симметрии тензора ГЭП невозможно определить ориентацию проекции вектора μ_{Fe} на базисную плоскость $(111)_h$, поэтому на рис. 16 магнитный момент μ_{Fe} изображен в виде вектора, прецессирующего вокруг наибольшей по величине компоненты тензора ГЭП.

В отличие от μ_{Fe} , согласно нейтронографическим данным ScMnO_3 [4], магнитные моменты μ_{Mn} подрешеток Mn^{3+} полностью ориентированы в гексагональных плоскостях $(111)_h$. Это означает, что, локализуясь в структуре ScMnO_3 , зондовые ионы Fe^{3+} оказывают лишь незначительное возмущение магнитной подрешетки марганца. Результатом такого возмущения является хоть и малое, но все же фиксируемое в мессбауэровских спектрах отклонение моментов μ_{Fe} из базисной плоскости. Однако, несмотря на малое возмущение зондовыми катионами марганцевой подрешетки, спектры магнитных возбуждений железа и марганца могут существенно различаться. Для проверки этого пред-

положения были проведены измерения во всей магнитоупорядоченной области температур $T < T_N$.

При повышении температуры от 15 К вплоть до $T \sim 40$ К зеемановский секстет не претерпевает значимых изменений (рис. 3, левая колонка). Наблюдается лишь небольшое смещение к центру всех компонент секстета, свидетельствуя о монотонном уменьшении сверхтонкого магнитного поля $H_{hf}(T)$. Однако при дальнейшем повышении температуры, помимо отмеченного смещения компонент, наблюдается их попарное уширение, которое усиливается по мере повышения температуры измерения (рис. 3, средняя колонка). Начиная с температуры $T^* = 70(5)$ К в спектрах появляется квадрупольный дублет Fe(3), вклад которого монотонно растет по мере приближения к температуре T_N (рис. 3, правая колонка). Сверхтонкие параметры этого дублета полностью соответствуют парамагнитной ($T \gg T_N$) фазе $\text{ScMn}_{0.996}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$.

Описанный выше характер изменения спектров может быть связан с особенностями магнитных возбуждений примесных катионов в магнитоупорядоченных соединениях с конкурирующими обменными взаимодействиями. Стабилизируясь в структуре манганита, сферически симметричные катионы Fe^{3+} во второй координационной сфере окружены ян-теллеровскими катионами Mn^{3+} с анизотропным заполнением e_g -орбиталей, что может приводить к ослабленным фрустрированным взаимодействиям катионов железа со своим магнитным окружением. С учетом этого описание мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe проводили в виде суперпозиции статического зеемановского секстета Fe(1) и релаксационной компоненты Fe(2). Помимо статических параметров (δ , eQV_{zz} и H_{hf}), в качестве варьируемых релаксационных параметров были частота релаксации (Ω) и относительная заселенность (s) зеемановских уровней, между которыми происходит релаксация. Детальное описание и примеры использования этой модели приведены в работе [16]. Как уже было отмечено, несмотря на гибкость применяемой релаксационной модели, нельзя было описать спектры при $T^* < T < T_N$ без включения возрастающей с температурой парамагнитной компоненты (дублета) Fe(3). Результаты обработки всей серии спектров представлены на рис. 3.

На рис. 4 приведена температурная зависимость сверхтонкого магнитного поля $H_{hf}(T)$, аппроксимированная степенной функцией вида $D \cdot (1 - T/T_0)^\beta$ с параметрами $D = 0.91(1)$ и $\beta = 0.197(3)$, которые от-

ражают установление 3D-изотропного магнитного упорядочения [17, 18].

Таким образом, несмотря на квазидвумерную кристаллическую структуру манганита ScMnO_3 , характер магнитных взаимодействий в этом оксиде при $T \rightarrow T_N$ соответствует 3D-гайзенберговской модели. Экстраполированная из степенной зависимости критическая температура $T_0 = 130.5(1)$ К оказывается очень близкой к температуре Нееля, определенной из магнитных измерений авторами [4]. Данный результат не подтверждает возможности проявления локальных магнитных взаимодействий при $T > T_N$, которых можно было бы ожидать в случае неоднородного распределения примесных катионов Fe^{3+} в исследуемом оксиде. Наконец, анализ с помощью выражения (1) статической магнитной компоненты $\text{Fe}(1)$ спектров показывает, что при увеличении температуры измерения происходит монотонное уменьшение угла θ от $85.3(1)^\circ$ до $77.6(5)^\circ$ между направлениями $\mu_{\text{Fe}}(\parallel H_{\text{hf}})$ и $c_h(\parallel V_{\text{ZZ}})$ (рис. 16). Интересно отметить, что указанное изменение θ коррелирует с упоминавшимся ранее возрастанием остаточной (нескомпенсированной) намагниченности в ScMnO_3 [4].

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 позициях подрешетки Mn^{3+} с пирамидальным кислородным окружением. При $T \ll T_N$ катионы Fe^{3+} находятся в магнитоупорядоченном состоянии. Понижение величины магнитного сверхтонкого поля $H_{\text{hf}(15\text{K})} \approx 467$ кЭ, а также характер температурной зависимости $H_{\text{hf}}(T)$ вблизи T_N отражают квазидвумерную магнитную структуру манганита. Повышение температуры приводит к отклонению моментов μ_{Fe} из базисной плоскости по направлению к гексагональной оси [111].

Релаксационное изменение зеемановской магнитной структуры спектров ^{57}Fe при увеличении температуры свидетельствует о фрустрации взаимодействий $\text{Fe}-\text{O}-\text{Mn}$ с участием сферически симметричных и ян-теллеровских катионов железа и марганца соответственно.

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., Cable J.W. A Note on the Magnetic Structures of Rare Earth Manganese Oxides // *Phys. Lett.* 1964. V. 9. № 2. P. 93–95.
2. Wood V.E., Austin A.E., Collings E.W., Brog K.C. Magnetic Properties of Heavy-Rare-Earth Orthomanganites // *Phys. Chem. Solids*. 1973. V. 34. № 5. P. 859–868.
3. Fiebig M., Frohlich D., Lottermoser T., Pisarev R.V. Photoinduced Instability of the Magnetic Structure of Hexagonal ScMnO_3 // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65. P. 224421.
4. Munoz A., Alonso J.A., Matinez-Lope M.J. et al. Magnetic Structure of Hexagonal RMnO_3 ($R = \text{Y}, \text{Sc}$): Thermal Evolution from Neutron Powder Diffraction Data // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 62. № 14. P. 9498–9510.
5. Lorenz B. Hexagonal Manganites — (RMnO_3): Class (I) Multiferroics with Strong Coupling of Magnetism and Ferroelectricity // *ISRN. Condens. Matter Phys.* 2013. V. 2013. P. 497073.
6. Uusi-Esko K., Malm J., Imamura N. et al. Characterization of RMnO_3 ($R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Dy-Lu}$): High-Pressure Synthesized Metastable Perovskites and Their Hexagonal Precursor Phases // *Mater. Chem. Phys.* 2008. V. 112. P. 1029–1034.
7. Соболев А.В., Шандалова С., Смирнова М.Н. и др. Структура локального окружения и сверхтонкие взаимодействия зондовых ядер ^{57}Fe в AMnO_3 ($A = \text{Sc}, \text{In}$) // *Журн. неорганической химии*. 2023. Т. 68. № 10. С. 1364–1372.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600779>
8. Глазкова Я.С., Белик А.А., Соболев А.В., Пресняков И.А. Исследование особенностей локальной кристаллографической структуры мультиферроика BiMnO_3 методами зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe // *Неорганические материалы*. 2016. Т. 52. № 5. С. 546–550.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16050055>
9. Chen H., Yu T., Gao P. et al. Synthesis and Structure of Perovskite ScMnO_3 // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 16. P. 9692–9697.
10. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features // *Z. Crystallogr.* 2014. V. 229. № 5. P. 345–352.
11. Matsnev M.E., Rusakov V.S. SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting // *AIP Conf. Proc.* 2012. V. 1489. P. 178–185.

12. *Berdonosov P.S., Kuznetsova E.S., Dolgikh V.A. et al.* Crystal Structure, Physical Properties, and Electronic and Magnetic Structure of the Spin $S = 5/2$ Zigzag Chain Compound $\text{Bi}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_2\text{OCl}_3$ // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. № 11. P. 5830–5838.
<https://doi.org/10.1021/ic500706f>
13. *Sobolev A., Rusakov V., Moskvina A. et al.* ^{57}Fe Mössbauer Study of Unusual Magnetic Structure of Multiferroic $3R\text{-AgFeO}_2$ // *J. Phys. Condens. Matter.* 2017. V. 29. № 27. P. 275803.
14. *Nawa K., Avdeev M., Berdonosov P. et al.* Magnetic Structure Study of the Sawtooth Chain Antiferromagnet $\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. P. 24049.
15. *Belik A.A., Dönni A., Tanaka M. et al.* Different Magnetic and Magnetodielectric Behavior of BaRFeO_4 Ferrites with $R = \text{Ho, Er, Tm, and Yb}$ // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 922. P. 166297.
16. *Bhargava S.C., Knudsen J.E., Mørup S.* Mössbauer Study of Spin-Spin Relaxation of Fe^{3+} Ions in the Presence of Other Paramagnetic Ions // *J. Phys. Chem. Solids.* 1979. V. 40. P. 45–53.
17. *Keller H., Savic I.M.* Mössbauer Studies of the Static and Dynamic Critical Behavior of the Layered Antiferromagnets RbFeF_4 and KFeF_4 // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 28. № 5. P. 2638–2652.
18. *Petrenko O.A., Lees M.R., Balakrishnan G. et al.* Revised Magnetic Properties of CuFeO_2 — a Case of Mistaken Identity // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2005. V. 17. P. 2741–2747.