

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ДВОЙНОМ МАНГАНИТЕ $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$: МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НА ЗОНДОВЫХ ЯДРАХ ^{57}Fe

В. И. Ниценко^a, А. В. Соболев^a, А. А. Белик^b, Я. С. Глазкова^{a*}, И. А. Пресняков^a

^a Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
199991, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 19 декабря 2022 г.,
после переработки 19 декабря 2022 г. г.
Принята к публикации 21 января 2023 г.

Представлены результаты мессбауэровского исследования электрических сверхтонких взаимодействий зондовых нуклидов ^{57}Fe , локализованных в структуре «двойного» манганита $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$. Измерения проводились в интервале температур $101\text{ K} < T < 447\text{ K}$, в котором данный манганит обладает ненулевой спонтанной электрической поляризацией (P_s), а также включающем температуру $T^* \approx 240\text{ K}$ структурного фазового перехода $P1 \leftrightarrow Im$. Проведен детальный анализ параметров сверхтонких взаимодействий парциальных спектров ядер ^{57}Fe и их кристаллохимическая идентификация определенным позициям ян-теллеровских ионов Mn^{3+} в структуре манганита. В рамках модели «динамических» зарядов Борна предложен алгоритм, позволяющий на основе структурных данных соединения и экспериментальных значений квадрупольных расщеплений $\Delta(T)$ мессбауэровских спектров зондовых атомов ^{57}Fe построить температурную зависимость поляризации $P_s(T)$ кристалла. Полученные по обе стороны от точки T^* зависимости $P_s(T)$ анализировались в рамках модели среднего поля.

DOI: 10.31857/S0044451023050085

EDN: BDXPEX

1. ВВЕДЕНИЕ

Существование для одного соединения намагниченности (M) и электрической поляризации (P_s) является характерной особенностью так называемых собственных мультиферроиков. Такие соединения можно разделить на мультиферроики первого (M и P_s практически не зависят друг от друга) и второго (сильное взаимное влияние M и P_s) родов [1]. Помимо «традиционных» макроскопических дифракционных и магнитных методов исследования этих важных с точки зрения практического использования соединений все чаще применяются локальные ядерно-резонансные методы диагностики: ЯМР [2–9], ЯКР [10, 11], мюонная спектроскопия [12–14], спектроскопия возмущенных угловых

γ – γ -корреляций (РАС-спектроскопия) [15, 16], а также мессбауэровская диагностика (ЯГР) [17–19]. Экспериментальные температурные зависимости сверхтонких магнитных полей (B_{hf}) и главных компонент (V_{ii}) тензора градиента электрического поля (ГЭП), полученные с помощью этих методов, отражают аналогичные зависимости спонтанных намагниченности $M(T)$ и электрической поляризации $P_s(T)$ соответственно. Однако, если для нуклидов ^{57}Fe , ^{55}Mn и ^{53}Cr соотношение $B_{hf} = \alpha M$, как правило, имеет линейный характер, то в случае параметров тензора ГЭП зависимости

$$\{V_{ii}\}_{x,y,z} = f(P_s), \quad \eta = f(P_s),$$

где

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

— параметр асимметрии, имеют нетривиальный характер. Для их установления необходимо учитывать специфику электронного и кристаллического строения соединения. В ряде работ использова-

* E-mail: janglaz@bk.ru

лась аппроксимация в виде квадратичных функций $V_{ii} = a + bP_s^2$ и $\eta \propto P_s^2$ [20–22]. Однако подобный подход носит скорее формальный характер и не позволяет воедино связать значения параметров сверхтонких взаимодействий резонансных нуклидов с кристаллографическими данными и физическими характеристиками исследуемых фаз.

В настоящей работе представлены результаты мессбауэровского исследования электрических сверхтонких взаимодействий зондовых ядер ^{57}Fe , введенных в структуру «двойного» перовскитоподобного манганита $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$, который в области температур $T < T_C \approx 460$ К демонстрирует спонтанную электрическую поляризацию, а при более низких температурах $T < T_N \approx 59$ К переходит в магнитоупорядоченное состояние, демонстрируя мультиферроидные свойства [23]. По сравнению с оксидными перовскитами ABO_3 , в их «двойных» аналогах $(A'A'')B_4\text{O}_{12}$ катионная подрешетка A «распадается» на две подрешетки, образованные крупными катионами A' с высоким координационным числом ($\text{КЧ} = 8\text{--}12$) и ян-теллеровскими катионами $A'' = \text{Cu}^{2+}$ и Mn^{3+} с псевдоквадратной кислородной координацией [24]. В случае $(\text{BiMn}_3)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ эти подрешетки состоят из катионов $A' = \text{Bi}^{3+}$ и $A'' = \text{Mn}^{3+}$, при этом подрешетка с искаженным октаэдрическим кислородным окружением (B) также образована ян-теллеровскими катионами Mn^{3+} , с которыми непосредственно связаны процессы орбитального упорядочения [25]. Совместное действие катионов Mn^{3+} и Bi^{3+} , последний из которых содержит стереохимически активную неподеленную электронную пару [19, 26, 27], индуцирует для манганита $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ целый каскад структурных фазовых переходов [28], одному из которых ($P1 \leftrightarrow Im, T^* \approx 240$ К) посвящена настоящая работа.

Согласно результатам ранее проведенных исследований легированных манганитов $\text{AMn}_{6.94}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$) [29–31] атомы железа локализуются в их структуре исключительно в формальной степени окисления «+3», замещая катионы марганца только в октаэдрической подрешетке. При этом было показано, в том числе и с привлечением теоретических расчетов, что число парциальных спектров ядер ^{57}Fe , а также их параметры адекватно отражают специфику локальной кристаллографической структуры манганитов. Важно также отметить, что исследования с привлечением «макроскопических» методов диагностики указывают лишь на незначительное влияние зондовых атомов на параметры и характер протека-

ния структурных и магнитных фазовых переходов в этих соединениях. Целью настоящей работы является установление количественной зависимости между параметрами тензора ГЭП мессбауэровских ядер ^{57}Fe в манганите $\text{BiMn}_{6.94}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ и его спонтанной электрической поляризацией в области $T_N < T < T_C$, включающей точку T^* структурного перехода $P1 \leftrightarrow Im$ [32].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез манганита $\text{BiMn}_{6.94}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ проводился в аппарате высокого давления «белт»-типа. Смесь стехиометрических количеств оксидов Mn_2O_3 , Bi_2O_3 и $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ запрессовывали в золотую капсулу, которая подвергалась давлению около 6 ГПа с последующим нагревом до 1323 К в течение 10 минут. После выдерживания под высоким давлением в течение 120 мин образец закаливался до комнатной температуры. Более подробное описание методики синтеза манганита висмута можно найти в работе [28].

Данные порошковой дифракции на синхротронном источнике рентгеновского излучения (SXRPD) были получены в температурном диапазоне от 100–450 К в большой камере Дебая–Шеррера на линии BL15XU (SPring-8) в интервале 2θ от 3° до 60° с шагом 0.003° . Использовалось монохроматическое излучение с длиной волны $\lambda = 0.65298$ Å. Перед проведением измерений образцы в виде порошков плотно упаковывались в стеклянные капилляры (Lindenmann, внутренний диаметр 0.1 мм). Во время низкотемпературных измерений заполненные образцами капилляры охлаждались в токе N_2 . Интерпретация диффрактограмм и уточнение параметров кристаллической решетки были проведены методом Ритвельда с использованием программы RIETAN-2000 аналогично тому, как было описано в работе [28].

Мессбауэровские спектры измерялись на спектрометре электродинамического типа, работающем в режиме постоянного ускорения. В качестве источника мессбауэровского γ -излучения использовался $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Значения изомерных сдвигов приводятся относительно $\alpha\text{-Fe}(298\text{ К})$. Расшифровка экспериментальных мессбауэровских спектров осуществлялась с использованием программного пакета «SpectrRelax» [33]. Расчет параметров тензора ГЭП проводился с помощью программы «GradientNCMS», разработанной в НИЛ ядерно-химического материаловедения химического факультета МГУ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

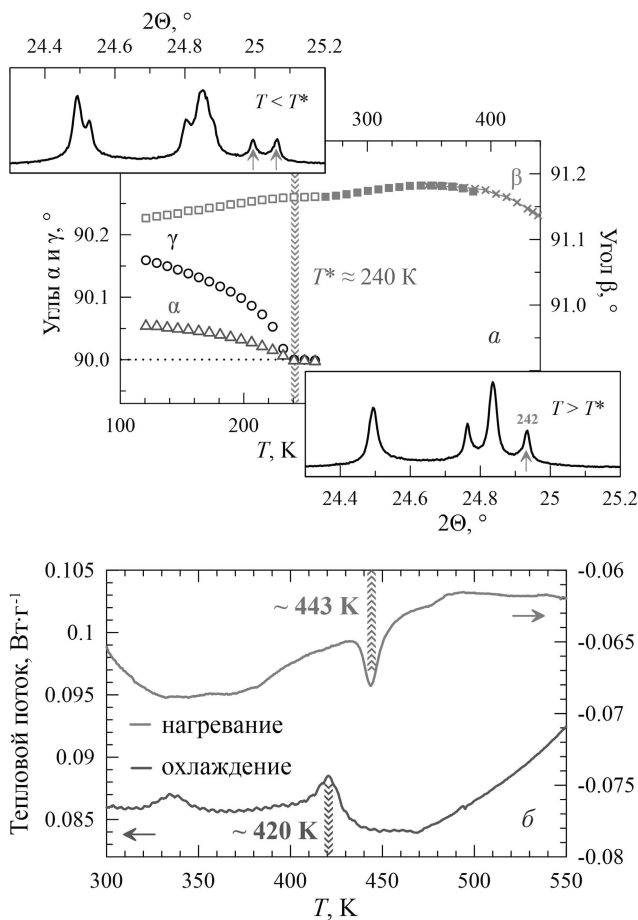


Рис. 1. Температурные зависимости углов (α, β, γ) элементарных ячеек структурных модификаций $P1$ (10–290 К) и Im (250–450 К) манганита $\text{BiMn}_{6.94}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ (а) и кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученных в режимах нагревания и охлаждения (б). Вставки демонстрируют фрагменты дифрактограмм, измеренных в температурных областях $T > T^*$ и $T < T^*$

Рентгеновские дифрактограммы полученного образца показали отсутствие каких-либо дополнительных рефлексов, относящихся к примесным фазам. Измерения при разных температурах демонстрируют сохранение тех же самых кристаллических модификаций, что и у нелегированного железом двойного манганита $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ [28], на что указывает расщепление рефлекса (242) моноклинной фазы при охлаждении образца (рис. 1а, вставки). Аналогично работе [28] температура T^* перехода $P1 \leftrightarrow Im$, не фиксируемая на данных термодинамических исследований, может быть оценена как точка отклонения моноклинных углов α и γ от величины 90° (рис. 1а). Полученное таким образом значение $T^* \approx 240$ К для образца

$\text{BiMn}_{6.94}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ заметно ниже соответствующей температуры (~ 290 К) для нелегированного железом манганита. Измерение термограмм образца $\text{BiMn}_{6.94}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ (рис. 1б) показало наличие фазового перехода в области $T \approx 420$ –440 К, который, согласно литературным данным, отвечает структурному превращению $Im \leftrightarrow I2/m$ [28]. Измерения в режимах охлаждения и нагревания выявили гистерезис шириной около 22 К, что существенно превышает аналогичный параметр для недопированного манганита $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ [28]. Отметим, что ранее проведенные аналогичные измерения для недопированного манганита $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ показали наличие данного перехода примерно при 460 К [28]. Наблюдаемое при легировании манганита смещение температур структурных фазовых переходов косвенно подтверждает локализацию зондовых катионов в объеме исследуемой матрицы, а не выделение их в виде собственной примесной фазы или локализации на поверхности кристаллитов.

Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в $\text{BiMn}_{6.94}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$, измеренные в температурном диапазоне $T^* < T < T_C$, представляют собой уширенный симметричный дублет (рис. 2а). Модельная расшифровка подобных спектров, как правило, неоднозначна из-за сильной корреляции параметров составляющих их парциальных компонент. Поэтому на первом этапе анализа было восстановлено распределение $p(\Delta)$ квадрупольных расщеплений Δ , линейно коррелирующих с величинами изомерного сдвига δ [33]. Полученный при этом двумодальный профиль $p(\Delta)$ (рис. 2а) свидетельствует о локализации зондовых ядер ^{57}Fe в двух разных кристаллографических позициях манганита. Этот вывод согласуется с ранее полученными структурными данными для $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ [28], согласно которым в решетке с симметрией Im ян-теллеровские ионы Mn^{3+} образуют два типа позиций Mn1 и Mn2 в искаженном октаэдрическом кислородном окружении (рис. 3а). Поскольку полученное нами среднее значение $\langle \delta \rangle \approx 0.35$ мм/с соответствует высокоспиновому (ВС) состоянию Fe^{3+} [34], можно предположить, что зондовые катионы Fe^{3+} изовалентно замещают Mn^{3+} в обеих октаэдрических позициях. Следует также отметить, что катионы Fe^{3+} (ВС) обладают сферически-симметричной электронной оболочкой, поэтому наблюдаемое в их спектрах высокое значение $\langle \Delta \rangle \approx 0.62$ мм/с связано с низкой симметрией кислородного окружения замещаемых ими ян-теллеровских ионов Mn^{3+} [28]. Все эти результаты дают основание полагать, что, несмотря на спе-

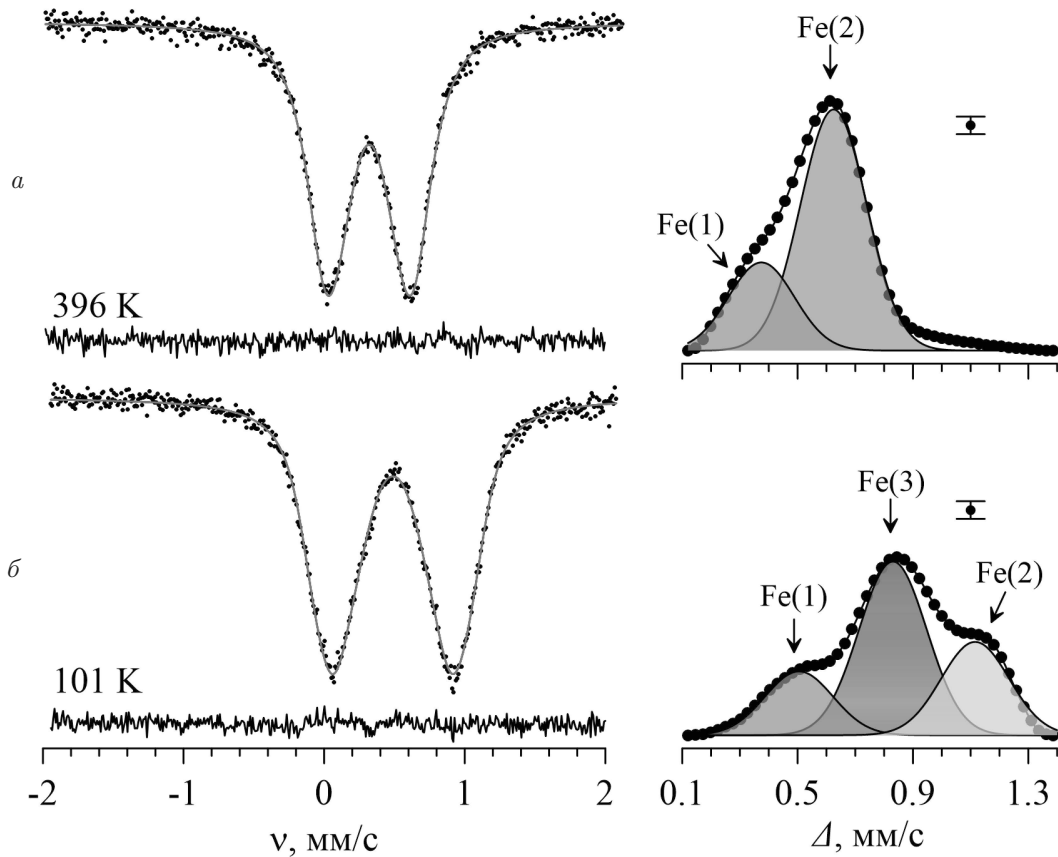


Рис. 2. Характерные мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в манганите $\text{BiMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$, измеренные при $T > T^*$ (а); при $T < T^*$ (б). На правой панели приведены распределения $p(\Delta)$ и их представление в виде суперпозиции нормальных распределений, отвечающих определенным позициям зондовых ядер ^{57}Fe

цифику собственной электронной конфигурации, зондовые катионы Fe^{3+} , замещая в структуре манганита ян-теллеровские катионы Mn^{3+} , сохраняют особенности их локального кристаллического окружения. Возможным объяснением этого может служить кооперативный характер искажения решетки манганита, в том числе и той его составляющей, которая непосредственно связана с эффектом Яна–Теллера.

На основании представленных выше результатов анализа распределения $p(\Delta)$ была реализована модельная расшифровка всей серии спектров, измеренных в диапазоне $T^* < T < T_C$, в виде суперпозиции двух квадрупольных дублетов Fe(1) и Fe(2) с близкими друг к другу значениями сдвигов $\delta_1 \approx \delta_2$ (рис. 4а). Поскольку между параметрами двух дублетов наблюдаются сильные корреляции, нами были наложены дополнительные условия в виде попарного равенства ширин ($\Gamma_1 = \Gamma_2$), а также интенсивностей ($I_1 = I_2$) компонент, так как согласно структурным данным обе позиции Mn1 и Mn2 в манганите $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ (пр. гр. Im) имеют оди-

наковую заселенность [28]. Одним из неожиданных результатов является резкая для обоих парциальных спектров Fe(1) и Fe(2) температурная зависимость их квадрупольных расщеплений (рис. 5). Действительно, как уже было отмечено, для высокоспиновых катионов Fe^{3+} основной вклад в параметры тензора ГЭП обусловлен решеточными суммами (V_{ij}^{lat}), которые связаны исключительно с симметрией кристаллической решетки и поэтому при отсутствии каких-либо структурных превращений не могут вызывать столь сильное изменение квадрупольного расщепления с температурой. Наконец, из-за одинаковой заселенности позиций Mn(i) остается открытым вопрос о соответствии наблюдаемых парциальных спектров Fe(i) определенным позициям манганца. Для ответа на все эти вопросы была предпринята попытка расчета решеточных параметров тензора ГЭП с использованием кристаллографических данных для $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ [28], а также моделирования на основе этих расчетов температурных зависимостей расщеплений $\Delta_i(T)$ для парциальных спектров Fe(1) и Fe(2).

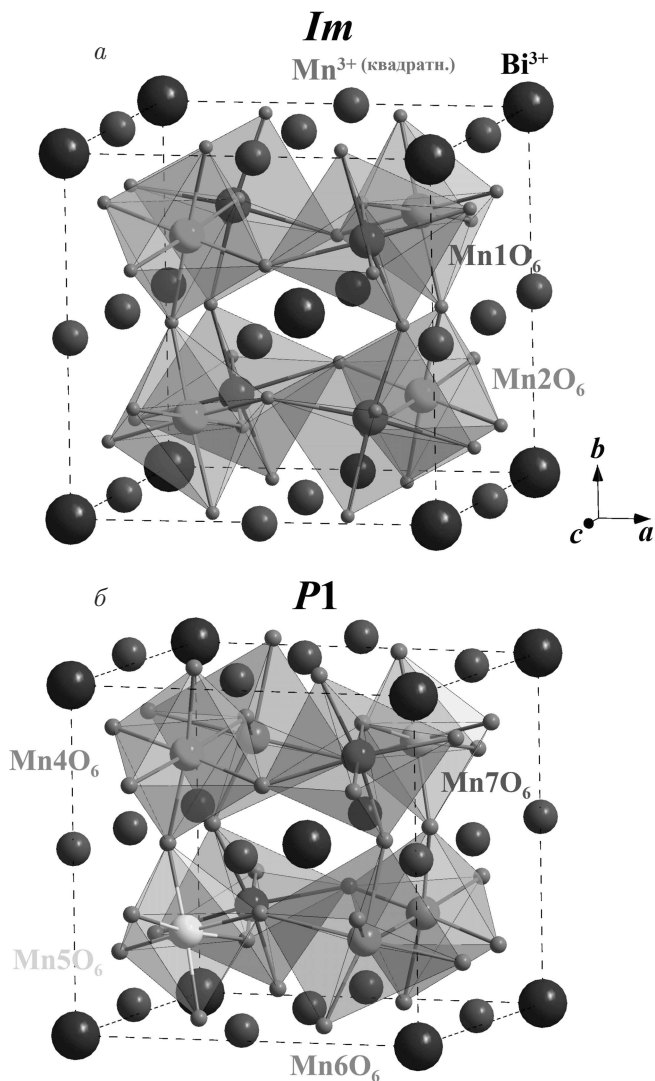


Рис. 3. Псевдокубические ячейки моноклинной (а) и триклинной (б) структурных модификаций «двойного» манганита $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$, воспроизведенных на основе данных [28, 32]. Символами $\text{Mn}(i)$ указаны неэквивалентные кристаллографические позиции ионов Mn^{3+} в подрешетке с октаэдрической кислородной координацией

В рамках ионного приближения, т. е. без учета ковалентности химических связей между анионной и катионной подрешетками, компоненты тензора решеточной части ГЭП на ядрах ^{57}Fe представляют собой сумму монопольного V^{mon} и дипольного V^{dip} вкладов [35]:

$$V_{ij}^{lat} = V_{ij}^{mon} + V_{ij}^{dip} = (1 - \gamma_\infty) \sum_k \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \left[\frac{q_k}{r_k} + \frac{r_{ik} p_{ik}}{r_k^3} \right], \quad (1)$$

где γ_∞ — фактор антиэкранирования Штернхеймера; q_k — эффективный заряд k -го иона в решетке;

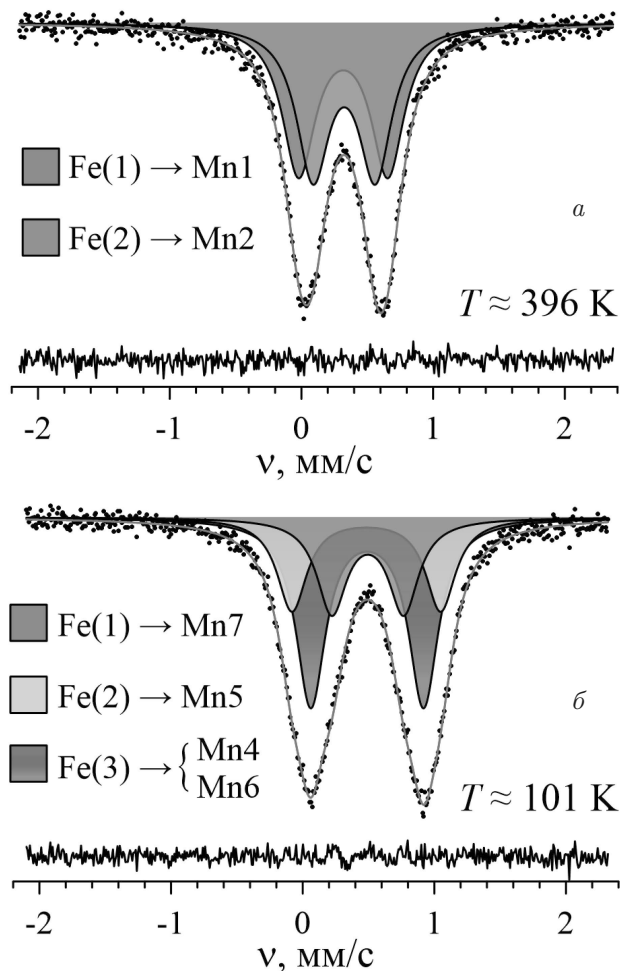


Рис. 4. Примеры модельной расшифровки мессбауэровских спектров на ядрах ^{57}Fe в $\text{BiMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$, измеренных по разные стороны от точки структурного перехода $P1 \leftrightarrow Im$ при $T > T^*$ (а) и при $T < T^*$ (б)

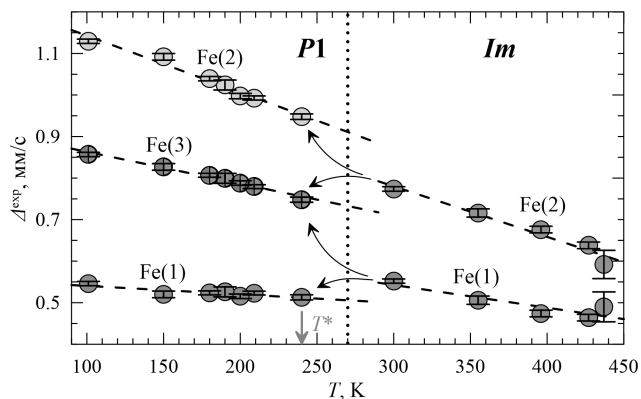


Рис. 5. Температурные зависимости экспериментальных квадрупольных расщеплений $\Delta_i^{exp}(T)$ парциальных спектров $\text{Fe}(i)$ в диапазонах температур устойчивости моноклинной (Im) и триклинной ($P1$) фаз $\text{BiMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ (розовой стрелкой обозначена температура T^* , полученная из структурных данных)

Таблица 1. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в манганите $\text{BiMn}_{6.94}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ при $T = 101\text{ K}$ и $T = 396\text{ K}$

$T, \text{ K}$	Парциальный спектр	$\delta, \text{ мм/с}$	$\Delta^{exp}, \text{ мм/с}$	$\Gamma, \text{ мм/с}$	$I, \%$
396	$\text{Fe}(1) \rightarrow \text{Mn}1$	0.32(1)	0.47(1)	0.30(1)	50(1)
	$\text{Fe}(2) \rightarrow \text{Mn}2$	0.32(1)	0.68(1)		50(1)
101	$\text{Fe}(1) \rightarrow \text{Mn}7$	0.49(1)	0.55(2)	0.27(1)	25(1)
	$\text{Fe}(2) \rightarrow \text{Mn}5$	0.48(1)	1.11(2)		25(1)
	$\text{Fe}(3) \rightarrow (\text{Mn}4 + \text{Mn}6)$	0.49(1)	0.85(1)		50(1)

r_k — расстояние между k -ым ионом и ядром ^{57}Fe ; r_{ik} — проекция радиус-вектора \mathbf{r}_k на направление i -ой проекции электрического дипольного момента k -го иона p_{ik} (где $i = x, y, z$). Допускалось, что величины дипольных моментов ионов (\mathbf{p}_k) и их проекций (p_{ik}) могут быть рассчитаны в рамках модели Борна [36]: $\mathbf{p}_k = Z_k \Delta \mathbf{r}_k$ или $p_{ik} = Z_k \Delta x_{ik}$, где Z_k — заряд Борна k -ого иона, который в наших расчетах считался изотропной скалярной величиной, $\Delta \mathbf{r}_k$ (Δx_{ik}) — вектор смещения k -ого иона (и его i -ая проекция) из его центросимметричной позиции. Расчет величин $\Delta \mathbf{r}_k$ и Δx_{ik} проводился с использованием кристаллографических данных для манганита $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$, полученных при 300 K [28]. Для оценки зарядов Борна нами использовалась процедура, суть которой состояла в последовательном варьировании в выражении (1) зарядов $Z_{\text{Bi}}, Z_{\text{Mn}(i)}, Z_{\text{O}(i)}$ и соответствующих им дипольных моментов p_{ik} при заданных значениях смещений Δx_{ik} до достижения наилучшего согласия с экспериментальными квадратурными расщеплениями Δ_i (табл. 1). На первой стадии этой процедуры искомые борновские заряды Z_k ионов принимались равными их формальным степеням окисления в соединении $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$. В результате были получены значения $Z_{\text{Bi}} = +3.30$, $Z_{\text{Mn}1} \approx Z_{\text{Mn}2} = +3.30$ и $Z_{\text{O}} = -2.20$, которые попадают в диапазон ранее полученных зарядов Борна для соответствующих ионов в других перовскитоподобных оксидах [37]. Используя величины проекций электрических дипольных моментов p_{ik} , можно рассчитать спонтанную поляризацию манганита:

$$P_s = \frac{1}{V} \left(\sum_i \left(\sum_k p_{ik} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2)$$

Полученное нами при $T_0 = 300\text{ K}$ значение $P_s(T_0) \sim 9\text{ мКл/см}^2$ согласуется с ранее полученной величиной порядка 7 мКл/см^2 (при 300 K) для нелегированного ^{57}Fe манганита $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ (пр. гр. Im) [28]. Все эти результаты свидетельствуют о том, что, несмотря на сделанные исходные

допущения, предложенная расчетная схема носит вполне самосогласованный характер и далее может быть распространена на область температур, для которой уже отсутствуют структурные данные.

Полученные для ионов Bi^{3+} , Mn^{3+} и O^{2-} заряды Борна (Z_i) могут быть сопоставлены с эффективными зарядами (S), рассчитанными по модели Брауна с использованием данных о кристаллической структуре незамещенного манганита $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ [28]:

$$S = \sum_k s_k = \sum_k \exp\left(\frac{r_0 - r_k}{B}\right), \quad (3)$$

где r_k — расстояние металл-кислород для k -ой пары $M^{3+}-\text{O}^{2-}$ (где $M = \text{Bi}, \text{Mn}$), r_0 — константа для данного сорта металла: $r_0 = 2.09$ для $\text{Bi}^{3+}-\text{O}^{2-}$ и $r_0 = 1.760$ для $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}$, $B = 0.37$ [38]. С помощью выражения (3) для каждой из двух структурных модификаций $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ были рассчитаны эффективные заряды S ионов Bi^{3+} , Mn^{3+} и O^{2-} , занимающих неэквивалентные кристаллографические позиции.

Таблица 2. Рассчитанные борновские заряды Z и средние эффективные заряды $\langle S \rangle$ ионов в различных структурных модификациях $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$

Структурная модификация	Атом	Z	$\langle S \rangle$
$Im(T > T^*)$	Bi	+3.30	+2.55
	Mn	+3.30	+3.03
	O	-2.20	-1.99
$P1(T < T^*)$	Bi	+4.50	+2.45
	Mn	+4.50	+3.08
	O	-3.00	-2.00

Усредненные для каждого сорта ионов значения зарядов $\langle S_{\text{Bi}} \rangle$, $\langle S_{\text{Mn}} \rangle$ и $\langle S_{\text{O}} \rangle$ представлены в табл. 2. Как этого и следовало ожидать, полученные значения $\langle S \rangle$ очень близки к формальным степеням окисления соответствующих атомов, но имеют более низкие значения, чем их борновские заряды. Высокие

значения зарядов Борна, которые для большинства перовскитоподобных оксидов металлов в несколько раз превышают формальные степени окисления, связаны с деформацией (поляризуемостью) электронной оболочки иона при его смещении из centrosymmetric позиции кристалла [36]. Однако в нашем случае расхождение борновских (Z) и эффективных зарядов $\langle S \rangle$ не столь значительно (табл. 2), что косвенно подтверждает обоснованность используемой в настоящей работе ионной модели.

$T_0 = 300$ К. Как показали наши предварительные расчеты, для достижения согласия с экспериментом и уменьшения числа варьируемых параметров можно принять одинаковый для всех ионов вид функций $\xi_k(T) \equiv \xi_k(T_0)$:

$$\xi(T) = \frac{p_{\text{Bi}}(T)}{p_{\text{Bi}}(T_0)} = \frac{p_{\text{Mn}(i)}(T)}{p_{\text{Mn}(i)}(T_0)} = \frac{p_{\text{O}(i)}(T)}{p_{\text{O}(i)}(T_0)} = \frac{P_s(T)}{P_s(T_0)}. \quad (4)$$

В рамках сделанных выше приближений можно выписать выражение для величины квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра зондового нуклида как функции i -ых проекций $\{P_i\}_{i=x,y,z} = \sum_k p_{ik}$ спонтанной поляризации $P_s = (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)^{\frac{1}{2}}$:

$$\Delta(T) = (1 - \gamma_\infty) \frac{eQ}{2} \times \sum_k \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \left[\frac{q_k}{r_k} + \frac{r_{ik} P_i(T)}{r_k^3} \left(\frac{p_k(T_0)}{P_s(T_0)} \right) \right], \quad (5)$$

где eQ — квадрупольный момент ядра ^{57}Fe в первом возбужденном состоянии; $p_k(T_0)/P_s(T_0)$ — отношение дипольного момента k -го иона к спонтанной поляризации кристалла, которые рассчитывались с использованием кристаллографических данных для $\text{ViMn}_7\text{O}_{12}$ (пр. гр. Im) при 300 К. Воспользовавшись уравнением (5), мы построили теоретические зависимости $\Delta_1(P_s)$ и $\Delta_2(P_s)$ (рис. 6а), предполагая, что зондовые катионы $^{57}\text{Fe}^{3+}$ не вносят в структуру манганита $\text{ViMn}_7\text{O}_{12}$ существенных искажений. Далее, имея экспериментальные значения квадрупольных расщеплений Δ_1 и Δ_2 при определенной температуре (рис. 5), мы построили температурную зависимость $P_s(T)$, удовлетворяющую с учетом статистических ошибок условиям $\Delta_1(P_s) = \Delta_1(T)$ и $\Delta_2(P_s) = \Delta_2(T)$ (рис. 7).

Описанная выше процедура построения зависимостей $P_s(T)$ по экспериментальным значениям $\Delta_i(T)$ была применена далее для триклинной фазы манганита $\text{ViMn}_7\text{O}_{12}$ (пр. гр. $P1$). Для данной структурной модификации распределение $p(\Delta)$ имеет трехмодальный профиль (рис. 2б), что может свидетельствовать о локализации зондовых ионов Fe^{3+} , как минимум, в трех неэквивалентных позициях. Согласно структурным данным [32] в триклинной фазе катионы Mn^{3+} образуют четыре равнозаселенные позиции Mn4, Mn5, Mn6 и Mn7 с октаэдрическим кислородным окружением (рис. 3б). По-видимому, какие-то две из этих позиций име-

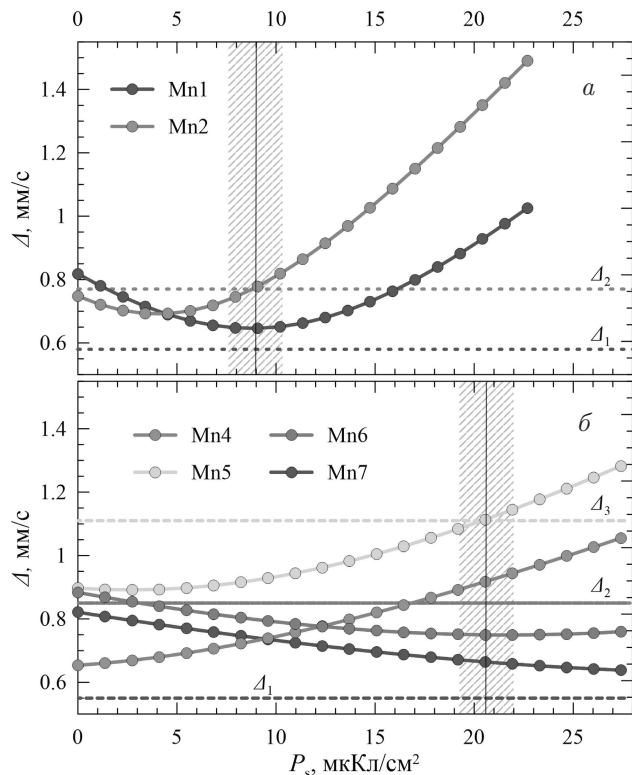


Рис. 6. Зависимости теоретических значений $\Delta_i(P_s)$ от поляризации P_s кристалла при температуре $T = 300$ К (а) и $T = 10$ К (б). Пунктирные прямые соответствуют экспериментальным значениям Δ_i^{exp} по данным мессбауэровской спектроскопии при температурах 300 К (а) и 101 К (б). Заштрихованные области соответствуют оцененным значениям поляризации P_s , при которых теоретические $\Delta_i(P_s)$ и экспериментальные Δ_i^{exp} величины согласуются наилучшим образом

Учет температурной зависимости величин дипольных моментов $p_k(T)$ и связанной с ними спонтанной поляризации $P_s(T)$, которые, по-видимому, являются основной причиной резкого изменения с температурой расщеплений $\Delta_1(T)$ и $\Delta_2(T)$, проводился с помощью приближенных выражений $p_k(T) = \xi_k(T) p_k(T_0)$ и $P_s(T) = \xi_s(T) P_s(T_0)$, в которых $p_k(T_0)$, $P_s(T_0)$ — известные значения соответствующих параметров при данной температуре

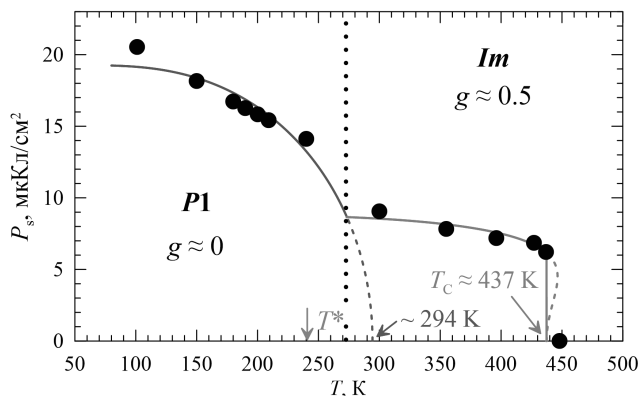


Рис. 7. Температурные зависимости спонтанной поляризации $P_s(T)$ для структурных модификаций манганита $\text{BiMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ (розовой стрелкой обозначена температура T^* , полученная из структурных данных)

ют настолько близкое по симметрии кристаллическое окружение, что уже не могут быть неразличимы в мессбауэровских спектрах. Для проверки этого предположения был проведен расчет параметров дисторсии (Δ_d) полиэдров MnO_6 :

$$\Delta_d = \frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 \left[\frac{l_n - \frac{1}{6} \left(\sum_{n=1}^6 l_n \right)}{\frac{1}{6} \left(\sum_{n=1}^6 l_n \right)} \right]^2 = \frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 \left[\frac{l_n - l_{med}}{l_{med}} \right]^2, \quad (6)$$

где l_n — значения длины n -ой связи $\text{Mn}-\text{O}_{(n)}$; l_{med} — среднее значение соответствующих связей в MnO_6 . Рассчитанные с помощью выражения (4) параметры $\Delta_d(\text{Mn}4) = 13.7 \cdot 10^{-4}$, $\Delta_d(\text{Mn}5) = 32.1 \cdot 10^{-4}$, $\Delta_d(\text{Mn}6) = 32.5 \cdot 10^{-4}$ и $\Delta_d(\text{Mn}7) = 14.3 \cdot 10^{-4}$ условно можно объединить в две близких по величинам группы, при этом в одной группе оказываются позиции $\text{Mn}5$ и $\text{Mn}6$, а в другой — позиции $\text{Mn}4$ и $\text{Mn}7$. По-видимому, эти группы позиций демонстрируют динамику взаимопревращения с октаэдрическими позициями марганца $\text{Mn}(i)$ при более высоких температурах: позиция $\text{Mn}1$ «распадается» на позиции $\text{Mn}4$ и $\text{Mn}7$, в то же время позиция $\text{Mn}2$ — на позиции $\text{Mn}5$ и $\text{Mn}6$. Стоит отметить, что наблюдаемые величины параметров дисторсии не позволяют объяснить наблюдаемого профиля распределения квадрупольного расщепления $p(\Delta)$ в данном температурном диапазоне. Действительно, все наши попытки обработать спектры в виде суперпозиции четырех парциальных компонент приводили к очень неустойчивому решению с сильно коррелирующими друг с другом параметрами.

В то же время аппроксимация спектров в виде суперпозиции двух парциальных квадрупольных дублетов, согласно полученным результатам расчетов параметров дисторсии, приводит к неудовлетворительным результатам. В результате, спектры, измеренные при $T_N < T < T^*$, были представлены в виде суперпозиции трех парциальных квадрупольных дублетов $\text{Fe}(1)$, $\text{Fe}(2)$ и $\text{Fe}(3)$, при этом интенсивность $\text{Fe}(3)$ ровно в два раза превышает интенсивность компонент $\text{Fe}(1)$ и $\text{Fe}(2)$ (рис. 4б). Используя известные структурные данные для триклинной фазы $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ при 10 К [32], а также применяя описанный выше алгоритм расчета решеточных вкладов в параметры ГЭП на ядрах ^{57}Fe , для каждой из четырех позиций марганца мы построили теоретические зависимости $\Delta_i(P_s)$ (рис. 6). Как уже обсуждалось, использование подобных зависимостей совместно с экспериментальными значениями Δ_i в исследуемом диапазоне температур позволило смоделировать зависимость $P_s(T)$ (рис. 7).

Помимо информации о спонтанной поляризации, на основании расчетов параметров тензора ГЭП было проведено соотнесение парциальных спектров $\text{Fe}(i)$ соответствующим позициям $\text{Mn}(i)$ в октаэдрической подрешетке. Показано, что в области температур $T^* < T \approx 447\text{K}$ дублету $\text{Fe}(1)$ с наименьшим значением Δ_1 (рис. 4а) соответствует позиция $\text{Mn}1$, которая в низкотемпературной области $T_N < T < T^*$ «распадается» на позиции $\text{Mn}6$ и $\text{Mn}7$, проявляющиеся в спектрах в виде неразрешенного дублета $\text{Fe}(3)$ и дублета $\text{Fe}(1)$ (рис. 4б). В то же время, позиция $\text{Mn}2$ «расщепляется» при понижении температуры на позиции $\text{Mn}4$ и $\text{Mn}5$, что проявляется в мессбауэровском спектре в виде неразрешенного дублета $\text{Fe}(3)$ и дублета $\text{Fe}(2)$ (рис. 4б).

При описании полученных для двух интервалов температур зависимостей $P_s(T)$ нами была использована модель среднего эффективного поля [39]. В рамках данного подхода предполагается, что на каждый ион в кристалле сегнетоэлектрика действует эффективное электрическое поле (E_{eff}), величина которого может быть представлена в виде ряда

$$E_{eff} = E_0 + \beta P_s + \gamma P_s^3 + \delta P_s^5 + \dots, \quad (7)$$

где E_0 — внешнее электрическое поле, β , γ и δ — коэффициенты в слагаемых, отвечающих дипольному, квадрупольному и октупольному взаимодействиям соответственно. В наших расчетах принималось, что $E_0 = 0$, а также учитывались только дипольные и квадрупольные взаимодействия, последнее из которых (γ) позволяет в рамках единого подхода описывать фазовые переходы как первого, так и второго

рода. Согласно статистической механике, температурная зависимость поляризации может быть представлена в общем виде [39]:

$$P_s(T) = P_0 \operatorname{th} \left(\frac{E_{\text{eff}} P_0 N^{-1}}{k_B T} \right) = P_0 \operatorname{th} \left(\frac{(\beta P_s + \gamma P_s^3) P_0 N^{-1}}{k_B T} \right), \quad (8)$$

где P_0 — спонтанная поляризация насыщения, N — число элементарных диполей на единицу объема кристалла. Воспользовавшись соотношением

$$k_B T_C = \frac{\beta P_0^2}{N}$$

(где T_C — точка Кюри), а также вводя обозначения нормированных величин

$$\sigma_s \equiv \frac{P_s}{P_0}, \quad \tau \equiv \frac{T}{T_C}, \quad g \equiv \frac{\gamma P_0^2}{\beta},$$

можно получить удобное для анализа экспериментальных данных выражение

$$\sigma_s(T) = \operatorname{th} \left(\frac{\sigma_s(T) + g \sigma_s^3(T)}{\tau} \right), \quad (9)$$

где значение параметра g является количественным критерием природы (рода) перехода в ферроэлектрическое состояние кристалла [39]. Обработка экспериментальных зависимостей $P_s(T)$ с использованием выражения (9) представлена на рис. 7. Полученное значение параметра $g \approx 0.48(3)$ в области температур интервала $T^* < T < T_C$ указывает на значительный вклад квадрупольных взаимодействий ($\gamma \neq 0$ в выражении (8)), что, в свою очередь, является характерной особенностью фазовых переходов первого рода [39, 40]. Подобное поведение наблюдалось для многих оксидных систем, в частности, проявляющих мультиферроидные свойства [41]. Определенная в рамках данного подхода к описанию $P_s(T)$ точка перехода в ферроэлектрическое состояние $T_C \approx 437$ К лишь незначительно отличается от температуры ($T_t \approx 447$ К) структурного перехода $Im \leftrightarrow I2/m$, определенной для образца $\text{BiMn}_{6.94}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ из термодинамических данных (рис. 1б). При переходе же в область $T_N < T < T^*$ зависимость $P_s(T)$ не только претерпевает излом в точке T^* , но и описывается выражением (8) с параметром $g \approx 0$, что при экстраполяции к температуре ~ 294 К (см. рис. 7) должно соответствовать

«плавному» фазовому переходу второго рода [39]. Обсуждение природы полученного нами нетривиального характера зависимостей $P_s(T)$ хоть и выходит за рамки целей настоящей работы, но в дальнейшем должно стимулировать привлечение для исследования данного необычного соединения независимых локальных и макроскопических экспериментальных методов, а также теоретических подходов.

4. ВЫВОДЫ

С помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах зондовых атомов ^{57}Fe исследована взаимосвязь локальной кристаллической структуры и процессов спонтанной электрической поляризации в манганите $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$. Показано, что зондовые катионы Fe^{3+} статистически замещают изовалентные им катионы Mn^{3+} в позициях с октаэдрическим кислородным окружением. Параметры электрических сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe отражают симметрию кристаллического окружения катионов Mn^{3+} в этих позициях. Расчеты параметров тензора ГЭП с учетом монополярных и дипольных вкладов позволили оценить дипольные моменты, вызванные смещением ионов Vi^{3+} , Mn^{3+} , O^{2-} в моноклинной и триклинной структурных модификациях манганита $\text{BiMn}_{6.94}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$. В рамках модели Борна были рассчитаны динамические заряды ионов, значения которых свидетельствуют о незначительной поляризации всех ионов и преобладании ионного вклада в спонтанную электрическую поляризацию кристалла. Показано, что наблюдаемая резкая зависимость квадрупольных расщеплений $\Delta_i(T)$ парциальных спектров $\text{Fe}(i)$ связана с температурной зависимостью $P_s(T)$. Установлено, что по разные стороны от точки $T^* \approx 240$ К фазового перехода $P1 \leftrightarrow Im$ зависимости $P_s(T)$ имеют существенно разный характер. В области $T^* < T < T_C$ полученная зависимость $P_s(T)$ свидетельствует о фазовом переходе сегнетоэлектрик — параэлектрик первого рода. Полученная из мессбауэровских данных температура Кюри $T_C \approx 437$ К близка к температуре структурного перехода $Im \leftrightarrow I2/m$. Предложенный нами алгоритм поиска взаимосвязи экспериментальных зависимостей $\Delta_i(T)$ для зондовых нуклидов ^{57}Fe и поляризуемости $P_s(T)$ кристалла может быть применен для других систем с сегнетоэлектрическими или мультиферроидными свойствами.

Финансирование. Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду (РНФ, грант № 19-73-10034П) за финансовую поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Khomskii, *Physics* **2**, 20 (2009).
2. K. Kouřil, V. Chlan, H. Štěpánková et al., *Acta Phys. Pol. A* **127(2)**, 234 (2015).
3. Yu. N. Ivanov, A. A. Sokhovskii, and N. V. Volkov, *J. Struct. Chem.* **54**, S130 (2013).
4. A. G. Smol'nikov, V. V. Ogloblichev, S. V. Verkhovskii et al., *JETP Lett.* **102**, 674 (2015).
5. M. Prinz-Zwick, T. Gimpel, K. Geirhos et al., *Phys. Rev. B* **105**, 014301 (2022).
6. A. G. Smol'nikov, V. V. Ogloblichev, A. Yu. Germov et al., *JETP Lett.* **107(2)**, 134 (2018).
7. A. V. Zalesky, A. A. Frolov, T. A. Khimich et al., *Europhys. Lett.* **50(4)**, 547 (2000).
8. S.-H. Baek, A. P. Reyes, M. J. R. Hoch et al., *Phys. Rev. B* **74**, 140410(R) (2006).
9. E. Jo, S. Park, J. Lee et al., *Sci. Rep.* **7**, 2178 (2017).
10. A. G. Smol'nikov, V. V. Ogloblicheva, S. V. Verkhovskii et al., *Phys. Met. Metallogr.* **118**, 134 (2017).
11. M. Pregelj, P. Jeglič, A. Zorko et al., *Phys. Rev. B* **87**, 144408 (2013).
12. G. M. Kalvius, F. J. Litterst, O. Hartmann et al., *J. Phys. Conf. Ser.* **551**, 012014 (2014).
13. P. J. Baker, H. J. Lewtas, S. J. Blundell et al., *Phys. Rev. B* **81**, 214403 (2010).
14. H. J. Lewtas, T. Lancaster, P. J. Baker et al., *Phys. Rev. B* **81**, 014402 (2010).
15. G. N. P. Oliveira, R. C. Teixeira, R. P. Moreira et al., *Sci. Rep.* **10**, 4686 (2020).
16. A. M. L. Lopes, G. N. P. Oliveira, and T. M. Mendonça, *Phys. Rev. B* **84**, 014434 (2011).
17. A. Sobolev, V. Rusakov, A. Moskvina et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 275803 (2017).
18. A. В. Соболев, И. А. Пресняков, В. С. Русаков и др., *ЖЭТФ* **151**, 1104 (2017).
19. A. V. Sobolev, V. S. Rusakov, A. M. Gapochka et al., *Phys. Rev. B* **101**, 224409 (2020).
20. S. S. M. Santos, M. L. Marcondes, I. P. Miranda et al., *J. Mater. Chem. C* **9**, 7005 (2021).
21. T. T. Dang, J. Schell, A. G. Boa et al., *Phys. Rev. B* **106**, 054416 (2022).
22. Y. Yeshurun, S. Havlin, and Y. Schlesinger, *Solid State Commun.* **27**, 181 (1978).
23. A. Gauzzi, G. Rousse, F. Mezzandri et al., *J. Appl. Phys.* **113**, 043920 (2013).
24. I. Yamada, *Sci. Technol. Adv. Mat.* **18**, 541 (2017).
25. С. В. Стрельцов, Д. И. Хомский, *УФН* **187**, 1205 (2017).
26. А. В. Соболев, А. В. Боков, В. И и др., *ЖЭТФ* **156**, 972 (2019).
27. D. I. Khomskii, *Transition metal compounds*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2014).
28. A. A. Belik, Y. Matsushita, Y. Kumagai et al., *Inorg. Chem.* **56**, 12272 (2017).
29. I. A. Presniakov, V. S. Rusakov, T. V. Gubaidulina et al., *Phys. Rev. B* **76**, 214407 (2007).
30. Y. S. Glazkova, N. Terada, Y. Matsushita et al., *Inorg. Chem.* **54**, 9081 (2015).
31. A. A. Belik, Y. S. Glazkova, Y. Katsuya et al., *Phys. Chem. C* **120**, 8278 (2016).
32. W. A. Slawinski, H. Okamoto, and H. Fjellwag, *Acta Cryst.* **73**, 313 (2017).
33. M. E. Matsnev and V. S. Rusakov, *AIP Conf. Proc.* **1489**, 178 (2012).
34. D. P. E. Dickson and F. J. Berry, *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1986).
35. Z. M. Stadnik, *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 311 (1984).
36. Ph. Ghosez, J.-P. Michenaud, and X. Gonze, *Phys. Rev. B* **58**, 6224 (1998).
37. R. D. Shannon and R. X. Fischer, *Phys. Rev. B* **73**, 235111 (2006).
38. N. E. Brese and M. O'Keeffe, *Acta Cryst. B* **47**, 192 (1991).
39. C. L. Wang, J. C. Li, M. L. Zhao et al., *Physica A* **387**, 115 (2008).
40. C. L. Wang, Z. K. Qin, and D. L. Lin, *Phys. Rev. B* **40(1)**, 680 (1989).
41. D. C. Arnold, K. S. Knight, F. D. Morrison, and P. Lightfoot, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 027602 (2009).