

ДИНАМИКА ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ПАРАЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЕ $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$: ЗОНДОВАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ ДИАГНОСТИКА НА ЯДРАХ ^{57}Fe

А. В. Соболев^а, В. И. Ниценко^а, А. А. Белиж^б, Я. С. Глазкова^{а*}, М. С. Кондратьева^с,
И. А. Пресняков^{а,с}

^а Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

^б Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA),
National Institute for Materials Science (NIMS)
Tsukuba 305-0044, Ibaraki, Japan

^с Shenzhen MSU-BIT University
Shenzhen 518115, Guangdong province, China

Поступила в редакцию 27 апреля 2023 г.,
после переработки 27 апреля 2023 г.
Принята к публикации 2 мая 2023 г.

Представлены результаты мессбауэровского исследования электрических сверхтонких взаимодействий зондовых ядер ^{57}Fe , стабилизированных в структуре манганита $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$. Измерения спектров проводились в параэлектрической области температур, включающей структурные фазовые переходы $I2/m \leftrightarrow Im\bar{3}$ ($T_1 \approx 600$ К) и $Im \leftrightarrow I2/m$ ($T_2 \approx 450$ К). Расчет параметров тензора градиента электрического поля с учетом дипольных вкладов от катионов Bi^{3+} в области первого фазового перехода позволил подтвердить случайную ориентацию дипольных моментов p_{Bi} в кубической фазе манганита ($Im\bar{3}$). На основании анализа мессбауэровских спектров при $T_2 < T < T_1$ в рамках релаксационной двухуровневой модели рассмотрены различные сценарии проявления динамического эффекта Яна–Теллера, приводящего к «плавлению» орбитального порядка в подрешетке марганца.

DOI: 10.31857/S0044451023090158

EDN: KENEI

1. ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес исследователей к двойному манганиту висмута $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ [1–4] и соединениям на его основе, например, $\text{BiMn}_{7-x}\text{Cu}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 1$) [5, 6] связан с большим числом проявляемых этими перовскитоподобными системами структурных и магнитных фазовых переходов. Предполагается, что подобное разнообразие разных по своей природе переходов во многом связано с входящими в состав этих оксидов двух «активных», с точки зрения структурной неустойчивости, катионов Mn^{3+} и Bi^{3+} [7–10]. Высокоспиновые ян-теллеровские ка-

тионы $\text{Mn}^{3+}(d^4)$ в идеальном октаэдрическом анионном окружении имеют двукратно вырожденную конфигурацию e_g^1 , для которой характерно не только локальное искажение полиэдров MnO_6 , сохраняющее их центр симметрии, но и кооперативное взаимодействие самих ян-теллеровских центров, которое часто приводит к орбитальному упорядочению [7, 8, 11, 12]. Именно с орбитальным упорядочением часто связано образование при низких температурах необычных типов магнитного упорядочения катионов Mn^{3+} [2, 6, 13, 14]. В случае легко поляризуемых катионов $\text{Bi}^{3+}(6s^2)$, имеющих стереохимически активную неподеленную $6s^2$ -электронную пару, индуцируемые искажения кристаллической решетки приводят к исчезновению центросимметричных позиций. В большинстве случаев с этими типами искажений связаны переходы кристаллов в ферроэлектрическое состояние [15, 16]. Сосуществование в одном соединении магнитного порядка и элект-

* E-mail: janglaz@bk.ru

трической поляризации является характерной особенностью «собственных» мультиферроиков, имеющих большое фундаментальное и практическое значение [17].

В последнее время для исследования рассматриваемых манганитов и схожих классов соединений все чаще применяются локальные ядерно-резонансные методы диагностики [18–24]. Получаемые с помощью этих методов температурные зависимости сверхтонких магнитных полей B_{hf} и главных компонент V_{ii} тензора градиента электрического поля (ГЭП) отражают аналогичные зависимости спонтанных намагниченности и электрической поляризации [9, 18–24]. Ранее нами уже были опубликованы результаты исследования $\text{ViMn}_7\text{O}_{12}$ методом зондовой мессбауэровской спектроскопии ядер ^{57}Fe в температурных областях со спонтанной электрической поляризацией $T_N < T < T_2$ (где $T_N \approx 60$ К и $T_2 \approx 450$ К) [25]. На основании полученных экспериментальных данных и разработанных модельных подходов впервые были построены температурные зависимости электрической поляризации $P_S(T)$, по которым удалось установить природу наблюдаемых структурных фазовых переходов.

В настоящей работе зондовый вариант мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe применен для исследования двух высокотемпературных областей, в первой из которых ($T > T_1 \approx 600$ К) $\text{ViMn}_7\text{O}_{12}$ находится в разупорядоченном параэлектрическом состоянии, а во второй ($T_1 > T > T_2 \approx 450$ К), как предполагается в некоторых работах [3, 5, 6], переходит в состояние с орбитальным упорядочением в подрешетке марганца. Цель настоящей работы состоит в построении общей картины наблюдаемых для манганита $\text{ViMn}_7\text{O}_{12}$ структурных и электрических фазовых переходов, демонстрирующих взаимосвязь между так называемыми орбитальными, зарядовыми и спиновыми степенями свободы в фазах с сильной электронной корреляцией.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза легированного манганита $\text{ViMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ при высоких давлениях была подробно описана в наших предыдущих публикациях [3, 25]. Контроль однофазности полученных образцов и структурные исследования проводились с помощью порошковой дифракции на синхротронном источнике рентгеновского излучения в температурном диапазоне 300–650 К в большой камере Дебая–Шеррера на линии BL15XU (SPring-8)

в интервале 2θ от 3 до 60° с шагом 0.003°. Использовали монохроматическое излучение с длиной волны $\lambda = 0.65298$ Å. Интерпретация диффрактограмм и уточнение параметров кристаллической решетки проводились методом Ритвельда с помощью пакета RIETAN-2000 [26].

Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) измеряли в алюминиевых капсулах с помощью калориметра Mettler Toledo DSC1 STAR^e при скорости нагрева/охлаждения 10 К/мин в токе азота и температурном диапазоне от 140 до 673 К.

Мессбауэровские спектры измерялись на спектрометре электродинамического типа MS-1104Em, работающем в режиме постоянного ускорения. В качестве источника мессбауэровского γ -излучения использовали $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Значения изомерных сдвигов приводятся относительно α -Fe (298 К). Расшифровка экспериментальных мессбауэровских спектров осуществлялась с использованием программного пакета SpectrRelax [27]. Расчет параметров тензора ГЭП проводился с помощью программы GradientNCMS, разработанной в НИЛ ядерно-химического материаловедения химического факультета МГУ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Кристаллографические и термодинамические данные

Диффрактограммы полученного манганита $\text{ViMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ не выявили присутствия каких-либо дополнительных рефлексов, которые могли бы относиться к примесным фазам (рис. 1). При $T = 615$ К все наблюдаемые рефлексы относятся к кубической фазе ($Im\bar{3}$) $\text{ViMn}_7\text{O}_{12}$, стабильной при $T > T_1$ (рис. 1а). При переходе в область $T_2 < T < T_1$ происходит расщепление рефлексов, соответствующее моноклинной сингонии $I2/m$ (рис. 1б) Диффрактограммы $\text{ViMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ практически не отличаются от недопированного манганита $\text{ViMn}_7\text{O}_{12}$ при тех же температурах [3].

На кривых ДСК образца $\text{ViMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ (рис. 2) в области 350–650 К наблюдаются два фазовых перехода. Один из них (420–440 К) отвечает структурному превращению $Im \leftrightarrow I2/m$, подробному описанию которого была посвящена наша предыдущая работа [25]. Интенсивные сигналы при более высоких температурах (580–600 К) относятся к структурному переходу $I2/m \leftrightarrow Im\bar{3}$,

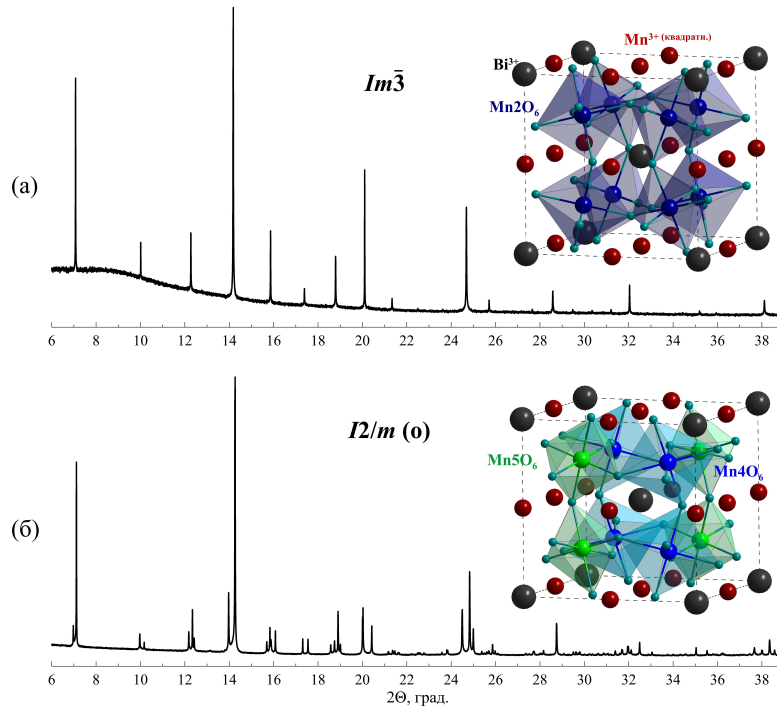


Рис. 1. (В цвете онлайн.) Рентгенограммы манганита $\text{BiMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$, измеренные при $T = 615\text{ K}$ ($T > T_1$) (а) и $T = 480\text{ K}$ ($T_2 < T < T_1$) (б). На вставках изображены структурные фрагменты кубической $Im\bar{3}$ и моноклинной $I2/m$ модификаций двойного манганита $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$, устойчивых при соответствующих температурах [3]

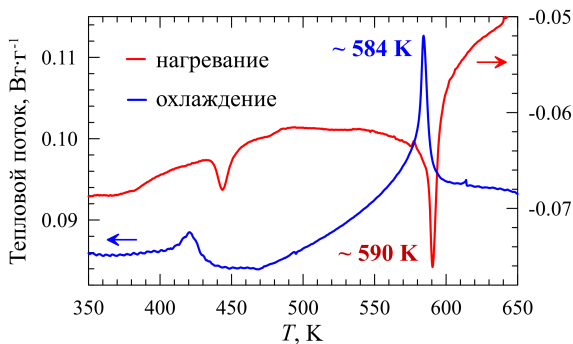


Рис. 2. (В цвете онлайн.) ДСК-кривые манганита $\text{BiMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$, полученные в режимах нагревания и охлаждения

ранее наблюдавшемуся для незамещенного образца $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ при $T_1 = 608\text{ K}$ [3]. Сравнение кривых ДСК, измеренных в режимах охлаждения и нагревания, демонстрирует гистерезис шириной $\Delta T \approx 6\text{ K}$, который сопоставим с соответствующей величиной для $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ (около 18 K) [3]. Небольшое уменьшение величины точки фазового перехода $T_1 \approx 590\text{ K}$ для $\text{BiMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ по сравнению с незамещенным образцом $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ ранее наблюдалось для других манганитов BiMnO_3 [28] и

$\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Sr}, \text{Cd}$) [29] и, таким образом, может служить косвенным подтверждением локализации атомов ^{57}Fe в структуре исследуемого манганита.

3.2. Мессбауэровские данные для диапазона $T > T_1$

На рис. 3а представлен характерный мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe в манганите $\text{BiMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$, измеренный в «высокотемпературном» диапазоне $T > T_1 \approx 600\text{ K}$. Для всего указанного диапазона спектры представляют собой уширенный дублет с небольшим и практически не зависящим от температуры квадрупольным расщеплением $\Delta \approx 0.26\text{ мм/с}$ (рис. 3б). Полученное нами среднее значение изоэнергетического сдвига $\langle \delta \rangle_{633\text{ K}} \approx 0.17\text{ мм/с}$ соответствует катионам Fe^{3+} [30], изовалентно замещающим Mn^{3+} в октаэдрических позициях. Несмотря на то, что при $T > T_1$ манганит $\text{BiMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ обладает кубической структурой (пр. гр. $Im\bar{3}$), частные октаэдрические позиции $\text{Mn}2$, в которых стабилизируются зондовые катионы Fe^{3+} , имеют более низкую локальную симметрию, что объясняет тем самым ненулевое значение ГЭП

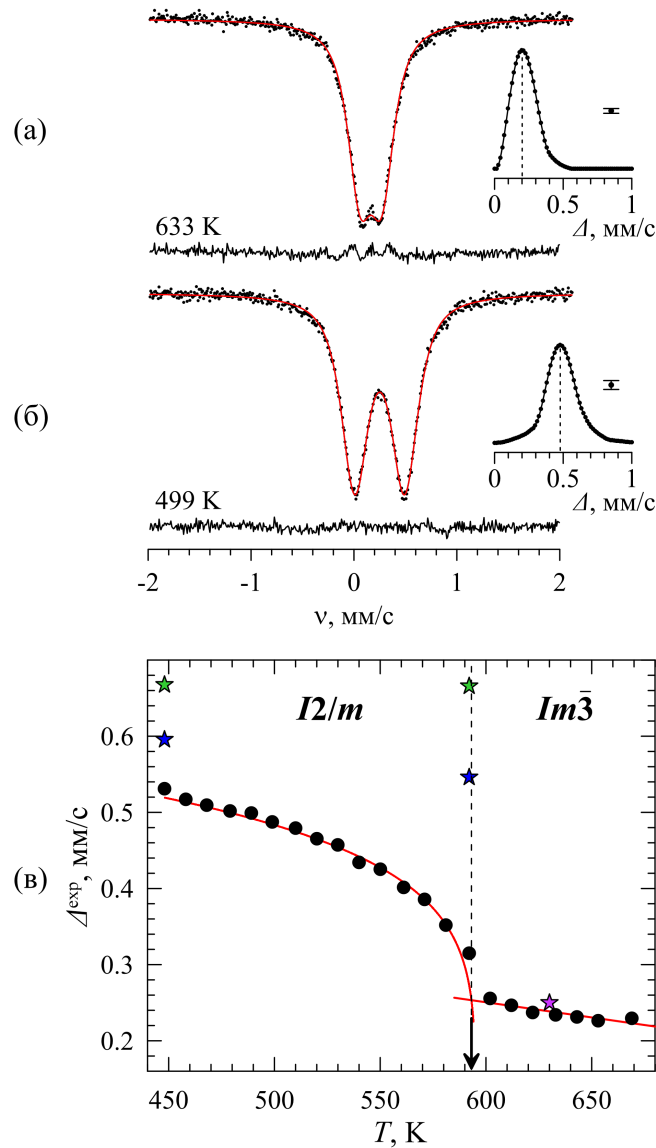


Рис. 3. (В цвете онлайн.) Характерные мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в манганите $\text{BiMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$, измеренные в диапазонах $T > T_1$ (а) и $T_2 < T < T_1$ (б). Справа на рис. а и б приведены распределения $p(\Delta)$ квадрупольных расщеплений Δ . На рис. в приведены полученные экспериментальные (черные точки) и теоретические (цветные звездочки) значения квадрупольных расщеплений Δ

и, как следствие, наблюдаемое квадрупольное расщепление дублета. Для подтверждения этого предположения нами был проведен расчет радиальной зависимости парциальных вкладов всех сортов ионов в главную компоненту V_{ZZ} тензора ГЭП. Расчет проводился в рамках «ионной модели» с учетом только monopольных вкладов V_{ZZ}^{mon} ионов, заряды которых принимались равными их формальным степеням окисления (Bi^{3+} , Mn^{3+} и O^{2-}) (рис. 4). Параметры кристаллической решетки были взяты для нелегированного $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ при $T = 630 \text{ K}$ [3].

Как видно на рис. 4, основной вклад в V_{ZZ} для кубической фазы дают катионы Bi^{3+} ($V_{ZZ}^{mon} > 0$) и Mn^{3+} ($V_{ZZ}^{mon} < 0$). Однако из-за практически полной взаимной компенсации этих противоположных по знаку вкладов решающее влияние на результирующее значение V_{ZZ} также могут оказывать ионы O^{2-} ($V_{ZZ,\text{O}}^{mon} > 0$). Несмотря на то, что проведенные расчеты позволяют качественно объяснить происхождение ГЭП в позициях Mn2 кубической фазы $\text{BiMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$, полученное теоретическое значение $\Delta^{theor} \propto V_{ZZ}$ все же заметно отличается от экс-

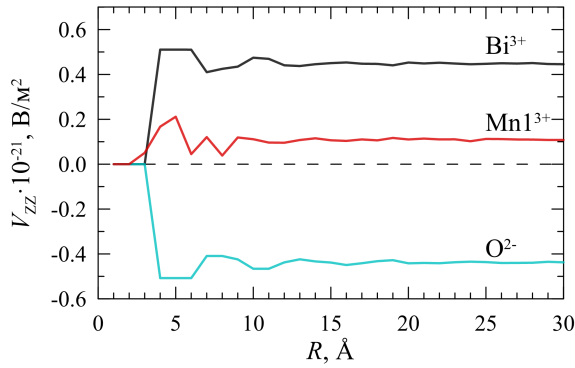


Рис. 4. Радиальные зависимости вкладов подрешеток висмута, марганца и кислорода в манганите $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ в главную составляющую ГЭП V_{ZZ}

периментальной величины $\Delta \approx 0.26$ мм/с. Кроме того, несмотря на эквивалентность всех позиций марганца $\text{Mn}2$, занимаемых зондовыми катионами Fe^{3+} , экспериментальные спектры не могут быть удовлетворительно описаны в виде единственного квадрупольного дублета с неуширенными компонентами, что свидетельствует о некотором распределении $p(V_{ZZ})(\sim p(\Delta))$ значений $V_{ZZ}(\sim \Delta)$ на ядрах ^{57}Fe .

Мы предполагаем, что причина отмеченных выше расхождений может быть связана с необходимостью учета при расчете параметров тензора ГЭП не только монополярных V_{ZZ}^{mon} , но и дипольных V_{ZZ}^{dip} вкладов от ионов, находящихся в нецентросимметричных позициях структуры. Точное решение этой задачи невозможно из-за отсутствия надежных данных о значениях дипольных моментов ионов и их ориентации в кристалле. Однако в нашем случае основной вклад в V_{ZZ} связан только с катионами Bi^{3+} (см. рис. 4), имеющими стереохимически активную неподеленную $6s^2$ -пару [1, 3]. Наличие такой пары вызывает смещение катионов Bi^{3+} из центросимметричных позиций, что фактически равносильно индуцированию у них электрического дипольного момента p_{Bi} . Поэтому в дальнейших вычислениях V_{ZZ} учитывались дипольные вклады $V_{ZZ, \text{Bi}}^{dip}$ только от катионов Bi^{3+} , при этом сами дипольные моменты p_{Bi} выступали в качестве варьируемых параметров. Кроме того, поскольку при высоких температурах $T > T_1$ манганит $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ является параэлектриком, мы предполагали, что дипольные моменты p_{Bi} случайным образом разориентированы в кубической решетке манганита [3]. Детали расчетов приведены в нашей работе [25].

Полученные результаты показали, что даже в рамках сделанных приближений учет дипольного вклада от катионов Bi^{3+} позволяет достичь практи-

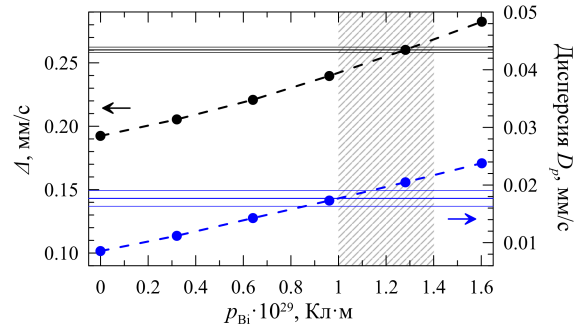


Рис. 5. (В цвете онлайн.) Зависимости квадрупольного расщепления Δ^{theor} (черные точки) и дисперсии квадрупольного расщепления D_p^{theor} (синие точки) от дипольного момента p_{Bi} катионов Bi^{3+} . Горизонтальные линии соответствуют экспериментальным значениям Δ^{exp} и D_p^{exp} с учетом погрешности

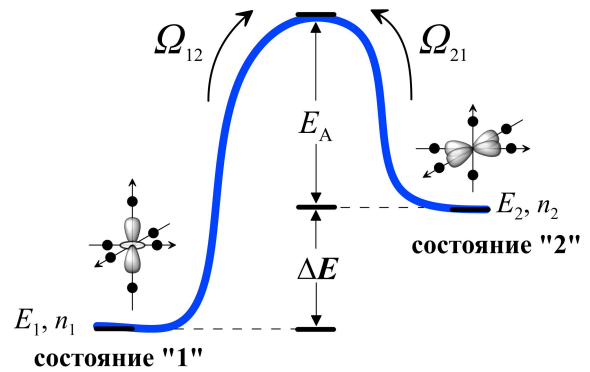


Рис. 6. Схема, поясняющая модель двухуровневой релаксации: E_i — энергии состояний «1» и «2»; n_i — их заселенности; Ω_{ij} — частоты перехода между соответствующими состояниями; E_A — энергия активации

чески полного совпадения теоретического и экспериментального значений квадрупольного расщепления (рис. 5). Полученная в расчетах величина электрического дипольного момента $p_{\text{Bi}} \approx 1.2 \cdot 10^{-29}$ Кл·м попадает в диапазон соответствующих значений для других оксидных соединений Bi(III) [10]. Наиболее важный результат вычислений состоит в том, что даже при случайной ориентации дипольных моментов p_{Bi} позиции $\text{Mn}2$ становятся неэквивалентными с точки зрения индуцируемого в них решеточного вклада в ГЭП. По сути, это и служит основной причиной наблюдаемого уширения спектров, т. е. появления распределения $p(\Delta)$ (см. рис. 3а). Используя рассчитанные теоретические значения Δ^{theor} для каждой из позиций $\text{Mn}2$, различающихся лишь относительной ориентацией окружающих их моментов p_{Bi} , было смоделировано распределение $p^{theor}(\Delta)$, дисперсия которого $D_p^{theor} = 0.020$ мм²/с² оказалась

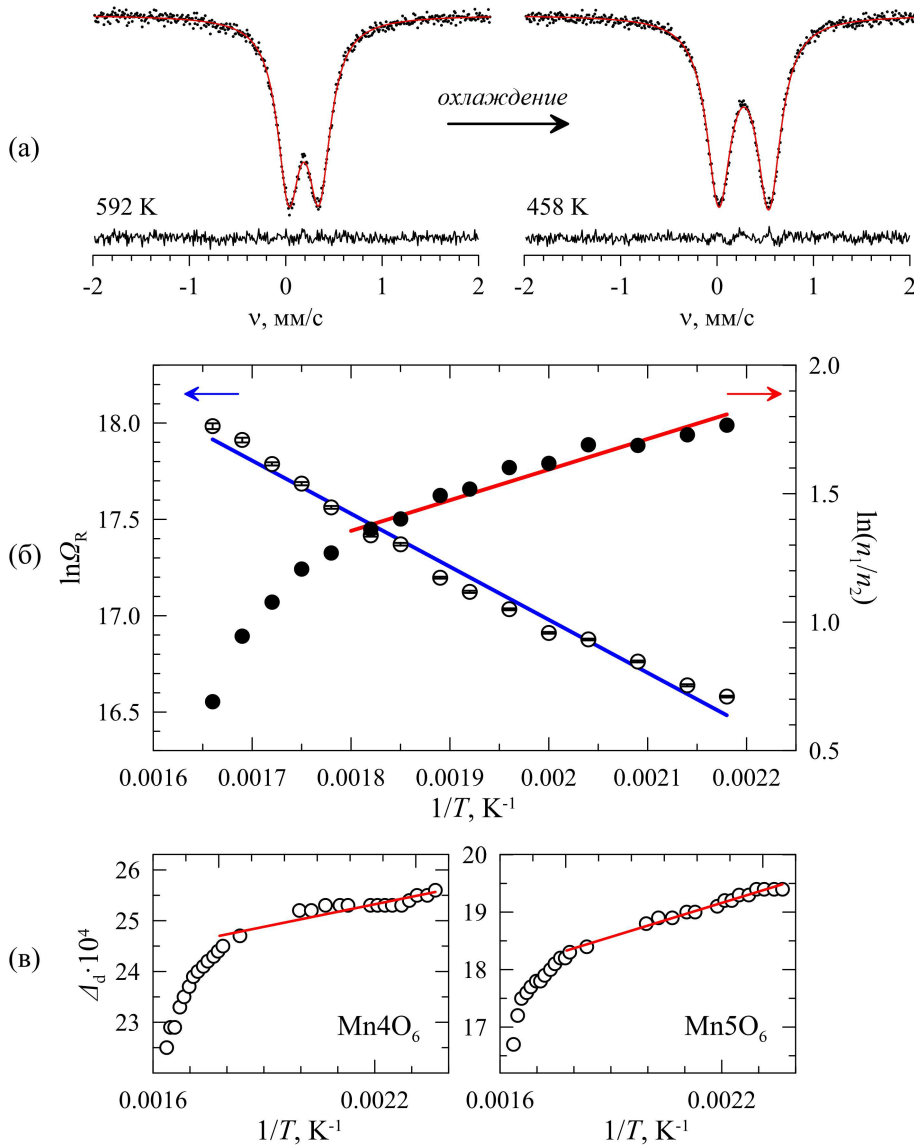


Рис. 7. (В цвете онлайн.) а) Мессбауэровские спектры $\text{BiMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ ($T_2 < T < T_1$), обработанные в рамках двухуровневой модели. б) Полученные зависимости логарифма $\ln \Omega_R$ средней частоты релаксации и логарифма $\ln(n_1/n_2)$ отношения заселенностей n_1 и n_2 от обратной температуры. в) Аналогичные зависимости параметров дисторсии D_d октаэдров Mn_4O_6 и Mn_5O_6 , рассчитанные с использованием структурных данных [3]. Линии красного цвета соответствуют линейной аппроксимации в выбранных диапазонах

очень близкой к дисперсии $D_p^{exp} = 0.017(1)\text{мм}^2/\text{с}^2$ экспериментального распределения $p(\Delta)$ (рис. 5).

Таким образом, представленные выше мессбауэровские данные свидетельствуют о том, что в параэлектрической кубической фазе $\text{BiMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ (при $T > T_1$) катионы Bi^{3+} , оставаясь в локально искаженном кристаллическом окружении, сохраняют электрические дипольные моменты p_{Bi} , разориентированные случайным образом в кубической решетке. В этом случае фазовые переходы при более низ-

ких температурах ($T < T_2$) в антиферро- или ферроэлектрическое состояние будут сопровождаться упорядочением диполей p_{Bi} , т.е. являются фазовыми переходами типа порядок–беспорядок [31] как альтернатива фазовым переходам типа смещения [32]. В некоторых работах статические дипольные моменты p_{Bi} связывают с наличием у катионов Bi^{3+} неподеленной sp^x -гибридной электронной пары, направленной в противоположную сторону от направления смещения катиона висмута из его условной

центросимметричной позиции. В рамках такого подхода можно качественно объяснить отмеченный в работах [1, 3] для $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ ($T > T_1$) аномально большой по объему эллипсоид тепловых колебаний катионов Bi^{3+} . Можно предположить, что этот эллипсоид является результатом наложения разнонаправленных sp^x -гибридных электронных пар, вершины которых образуют сферу, «воспринимаемую» дифракционными методами как аномально объемные позиции висмута. Следует однако отметить, что подобный подход, основанный на теории гибридизации валентных $6s$ - и $6p$ -орбиталей катионов Bi^{3+} , является наглядной, но все же очень упрощенной моделью, которая для большинства известных оксидных фаз Bi(III) не нашла теоретического и экспериментального подтверждения [33–35].

3.3. Мессбауэровские данные для диапазона $T_2 < T < T_1$

При понижении температуры манганит $\text{BiMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ претерпевает структурный переход при $T_1 \approx 600$ К, сопровождающийся понижением симметрии кристаллической решетки из кубической (пр. гр. $Im\bar{3}$) в моноклинную (пр. гр. $I2/m$) сингонию. Выше на рис. 3б приведен характерный мессбауэровский спектр зондовых ядер ^{57}Fe в моноклинной структуре $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$, представляющий собой уширенный симметричный квадрупольный дублет. Модельное описание подобных спектров очень неоднозначно из-за сильной корреляции параметров составляющих их компонент. Поэтому на первом этапе анализа было восстановлено распределение $p(\Delta)$ квадрупольных расщеплений Δ (см. рис. 3б), линейно связанных с величиной изомерного сдвига δ [27]. На рис. 3б видно, что, несмотря на понижение симметрии кристаллической решетки манганита, полученные распределения $p(\Delta)$ содержат единственный максимум, отвечающий квадрупольному расщеплению $\Delta(T)$, величина которого резко возрастает при понижении температуры измерения спектров (см. рис. 3в). Данный результат кажется неожиданным, поскольку в моноклинной структуре $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ имеются две неэквивалентные позиции (Mn4 и Mn5) катионов Mn^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении (см. рис. 1б). Поскольку синтез манганита $\text{BiMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ требует использования высоких температур (около 1300 К), представляется маловероятным, что зондовые катионы Fe^{3+} избирательно замещают катионы Mn^{3+} лишь в одной из двух октаэдрических подрешеток. Если

же допустить, что катионы Fe^{3+} с равной вероятностью замещают в октаэдрической подрешетке изовалентные им катионы марганца, то в спектре ^{57}Fe должны присутствовать две парциальные компоненты. Кроме того, учитывая, что основной вклад в ГЭП на ядрах сферических катионов Fe^{3+} обусловлен искажением их кристаллического окружения (решеточный вклад), трудно объяснить наблюдаемое нами довольно резкое изменение с температурой квадрупольного расщепления.

В качестве второго этапа в анализе полученных мессбауэровских данных нами были проведены расчеты параметров тензора ГЭП с учетом монопольных вкладов от всех ионов (Bi^{3+} , Mn^{3+} и O^{2-}) и дополнительных дипольных вкладов от катионов Bi^{3+} и анионов O^{2-} . При этом дипольный момент для Bi^{3+} ($p_{\text{Bi}} \approx 1.2 \cdot 10^{-29}$ Кл·м) был взят из наших расчетов для высокотемпературной области ($T > T_1$). В расчетах использовались кристаллографические параметры для моноклинной решетки (пр. гр. $I2/m$) нелегированного манганита $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ при разных температурах [3].

Согласно полученным данным, значения главной компоненты ГЭП (V_{ZZ}) для позиций Mn4 и Mn5 оказываются очень близкими друг к другу ($3.76 \cdot 10^{20}$ и $4.21 \cdot 10^{20}$ В/м² соответственно), что, по-видимому, объясняет наличие в распределениях единственного максимума (см. рис. 3б). Как этого следовало ожидать, значения параметров ГЭП для обеих позиций марганца практически не зависят от температуры. Наконец, было установлено, что рассчитанные для Mn4 и Mn5 значения квадрупольных расщеплений $\Delta_{\text{Mni}}^{\text{theor}} \approx eQ_{\text{Fe}}V_{ZZ, \text{Mni}}^{\text{theor}}$ (где Q_{Fe} — квадрупольный момент ядра ^{57}Fe в возбужденном состоянии) существенно превышают соответствующие экспериментальные расщепления Δ^{exp} (см. рис. 3в).

Мы предполагаем, что отмеченное расхождение рассчитанных и экспериментальных значений квадрупольных расщеплений, $\Delta^{\text{theor}} > \Delta^{\text{exp}}$, а также аномально резкая зависимость от температуры решеточного вклада в ГЭП на ядрах зондовых катионов Fe^{3+} могут быть связаны с проявлением в данной области температур динамического эффекта Яна–Теллера (ЯТ) катионов Mn^{3+} [36]. Взаимодействие ян-теллеровских центров Mn^{3+} в структуре $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ приводит к так называемому орбитальному упорядочению (или кооперативному эффекту ЯТ), которое также наблюдалось для других перовскитоподобных оксидных систем Mn(III) : RMnO_3 [37, 38]; $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ [11]; $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ [14, 23] (R — редкоземельный элемент (РЗЭ), $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$). Для этих соединений переход в область вы-

соких температур ($T > T_{JT}$) часто сопровождается структурным переходом с повышением симметрии их кристаллической решетки, который связывают с динамическим эффектом ЯТ или, как говорят, плавлением кооперативного ян-теллеровского искажения [36].

Подобные переходы могут осуществляться либо за счет постепенного повышения симметрии искаженных полиэдров $Mn^{3+}O_6$ до полного «выравнивания» заселенностей e_g -орбиталей катионов Mn^{3+} , либо за счет ориентационного разупорядочения искаженных полиэдров $Mn^{3+}O_6$ с сохранением вплоть до высоких температур ($T \gg T_{JT}$) поляризации e_g -орбиталей [39]. В ряде работ отмечалось, что локальное разупорядочение полиэдров $Mn^{3+}O_6$ может начинаться при температуре T^* , существенно меньшей, чем температура самого структурного фазового перехода, $T_{JT} (\gg T^*)$ [40–42]. Предполагается, что переход в область ян-теллеровского разупорядочения протекает через образование двухфазной области, в которой сосуществуют упорядоченная и разупорядоченная фазы. Ширина «переходной области» $T^* < T < T_{JT}$ в существенной степени зависит от структурных факторов [39, 43]. В частности, для семейства $RMnO_3$ ($R = PЗЭ$) протяженность данной области растет с уменьшением фактора толерантности τ Гольдшмидта [39]. Однако до сих пор отсутствуют надежные экспериментальные данные о том, какие структурные и электронные изменения манганитов происходят в «переходной области» температур.

Известно, что при учете ангармонизма вибронных взаимодействий на поверхности адиабатического потенциала возможных ядерных конфигураций анионов O^{2-} , образующих октаэдрические полиэдры $Mn^{3+}O_6$, возникают локальные минимумы, которым отвечают определенные орторомбические искажения соответствующих полиэдров. При повышении температуры кристаллическое окружение ян-теллеровских катионов Mn^{3+} стохастически релаксирует между этими минимумами за счет туннельного эффекта или активационных возбуждений [44]. Несмотря на то, что сами зондовые катионы Fe^{3+} не принимают участия в вибронных взаимодействиях, из-за кооперативного характера эффекта ЯТ их локальное кристаллическое окружение также будет испытывать динамические флуктуации.

Таким образом, можно предположить, что наблюдаемое для диапазона $T_2 < T < T_1$ существенное занижение значений Δ^{exp} по сравнению с теоретическими расчетами может быть связано с релакса-

ционным характером мессбауэровских спектров. В работах [44, 45] было показано, что в пределе «быстрой релаксации», т. е. при условии $\Omega_R \gg \Omega_0$ (где Ω_R и Ω_0 — частоты релаксации окружения и квадрупольной прецессии ядерного спина ^{57}Fe соответственно), мессбауэровские спектры могут быть описаны в рамках двухуровневой модели [45]. В этой модели в качестве варьируемых параметров выступают частоты прямого Ω_{12} и обратного Ω_{21} переходов из состояний «1» и «2» релаксирующей системы, связанные друг с другом в соответствии с принципом «детального равновесия» $n_1\Omega_{12} = n_2\Omega_{21}$, где n_1 и n_2 — заселенности состояний (рис. 6) [45].

Спектры $BiMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$, обработанные в рамках ДУМ, представлены на рис. 7а. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что средняя частота релаксации $\Omega_R = \Omega_{12}\Omega_{21}/(\Omega_{12} + \Omega_{21}) \approx (2-7) \cdot 10^7$ Гц в указанном диапазоне температур (рис. 7б) значительно превышает частоту квадрупольной прецессии $\Omega_0 \approx 8.5 \cdot 10^6$ Гц ядерного спина ^{57}Fe . Увеличение температуры приводит к постепенному выравниванию заселенностей ($n_1 \approx n_2$), что в пределе быстрой релаксации ($\Omega_R \gg \Omega_0$) должно проявляться в виде резкого уменьшения видимого квадрупольного расщепления и лишь небольшого уширения линий самого дублета [45]. Именно такой сценарий полностью воспроизводит изменение всех экспериментальных спектров при $T_2 < T < T_1$ (рис. 7а). Из линейной аппроксимации температурной зависимости $\ln(n_1/n_2) = f(1/T)$ (рис. 7б) была оценена средняя разница энергий $\Delta E = 69(2)$ мэВ двух состояний, между которыми происходит релаксация, а энергия активации составила $E_A = 220(9)$ мэВ, что коррелирует с другими перовскитоподобными манганитами $Mn(III)$ [46]. Любые другие варианты аппроксимации всей совокупности спектров при $T_2 < T < T_1$ в предположении изотропной релаксации между вырожденными по энергии уровнями адиабатического потенциала приводят к неудовлетворительному описанию спектров и физически неразумному изменению параметров сверхтонких взаимодействий.

Необходимо отметить, что некоторое отклонение зависимостей средней частоты релаксации и соотношения заселенностей (рис. 7б) может быть связано с температурной эволюцией энергетического профиля релаксирующей системы вследствие изменения значений параметров дисторсии Δ_d полиэдров MnO_6 :

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

где l_n — длина n -й связи Mn–O_(n), l_{med} — среднее значение длины соответствующих связей в полиэдре MnO₆. Полученные зависимости этого параметра для области $T_2 < T < T_1$ с использованием более «быстрого» метода — рентгеновской дифракции (рис. 7б), качественно согласуются с полученными экспериментальными зависимостями релаксационных параметров.

В моноклинной структуре ViMn₇O₁₂ искажение полиэдров MnO₆, соответствующее минимуму энергии ε^- адиабатического потенциала, описывается в виде «связывающей» $Q^{(-)}$ линейной комбинации орторомбической Q_2 и тетрагональной Q_3 мод колебаний [47]. В этом случае искажению с большей энергией ε^+ соответствует «разрыхляющая» мода колебания $Q^{(+)}$. В «локальном приближении» (т. е. с учетом только ближайшего анионного окружения металла) модам $Q^{(-)}$ и $Q^{(+)}$ соответствуют искажения с одинаковыми по величине, но противоположными по знаку компонентами V_{ZZ} тензора ГЭП на ядрах ^{57}Fe в позициях Mn⁴⁺ и Mn⁵⁺ [44]. Поэтому «выравнивание» при увеличении температуры заселенностей двух уровней, ε^+ и ε^- , проявляется в мессбауэровских спектрах зондовых ядер $^{57}\text{Fe}^{3+}$ в виде резкого уменьшения их квадрупольного расщепления $\Delta(T) \propto \langle V_{ZZ} \rangle$ (где $\langle V_{ZZ} \rangle$ — усредненное по энергетическим состояниям ε^+ и ε^- значение главной компоненты тензора ГЭП) [44]. С другой стороны, наблюдаемое монотонное уменьшение $\Delta(T)$ вплоть до точки T_1 может свидетельствовать о постепенном повышении симметрии полиэдров Fe³⁺O₆ по мере приближения к температуре структурного фазового перехода $I\bar{m}\bar{3} \leftrightarrow I2/m$ (при T_1). Данный вывод согласуется с дифракционными исследованиями нелегированного манганита ViMn₇O₁₂ с использованием синхротронного излучения, которые также показывают постепенное уменьшение параметра дисторсии Δ_d полиэдров Mn³⁺O₆ по мере приближения температуры к T_1 [3]. Подобное поведение, независимо проявляющееся в совершенно разных по своей физической сути методах диагностики, свидетельствует о ян-теллеровском фазовом переходе второго рода, механизм протекания которого можно отнести к

структурным переходам типа смещения как альтернативы переходам типа порядок–беспорядок.

Важно отметить, что описанные выше структурные изменения ViMn₇O₁₂ в области температур ян-теллеровского перехода схожи со случаем изоструктурной фазы LaMn₇O₁₂ [48], но принципиально отличаются от ставших уже «классическими» перовскитов RMnO₃ (R = PЗЭ), для которых кооперативный эффект ЯТ проходит по механизму типа порядок–беспорядок [31]. В случае этих оксидов даже при температурах, заметно превышающих T_{JT} , полиэдры Mn³⁺O₆ остаются искаженными, однако направления этих искажений случайным образом разориентированы в кристалле, делая, таким образом, структуру «макроскопически» более симметричной, чем низкотемпературная орбитально-упорядоченная фаза.

4. ВЫВОДЫ

Впервые методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах зондовых атомов ^{57}Fe исследована эволюция локальной кристаллической структуры манганита ViMn_{6.96}Fe_{0.04}O₁₂ в параэлектрической области температур $T_2 < T < T_1$. Установлено, что параметры электрических сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe отражают особенности симметрии кристаллического окружения катионов Mn³⁺ в этих позициях. Расчеты параметров тензора ГЭП с учетом монополярных и дипольных вкладов показали, что в параэлектрической кубической фазе манганита (при $T > T_2$) катионы Vi³⁺, оставаясь в локально искаженном кристаллическом окружении, сохраняют электрические дипольные моменты p_{Vi} , которые разориентированы случайным образом в кубической решетке. Таким образом, фазовые переходы в ферроэлектрическое состояние будут сопровождаться упорядочением диполей p_{Vi} , т. е. являются фазовыми переходами типа порядок–беспорядок. Установлено, что наблюдаемое монотонное уменьшение квадрупольного расщепления $\Delta(T)$ вплоть до точки T_1 может свидетельствовать о постепенном повышении симметрии полиэдров Fe³⁺O₆ при приближении к температуре структурного перехода $I\bar{m}\bar{3} \leftrightarrow I2/m$, что согласуется с синхротронными дифракционными исследованиями нелегированного манганита ViMn₇O₁₂. Подобное поведение, независимо проявляющееся в совершенно разных по своей физической сути методах диагностики, свидетельствует о ян-теллеровском фазовом переходе второго рода, механизм протекания которого можно отнести

к структурным переходам типа смещения как альтернативы переходам типа порядок–беспорядок.

Финансирование. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10034-П).

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Mezzandri, G. Calestani, M. Calicchio et al., *Phys. Rev. B* **79**, 100106 (2009).
2. A. Gauzzi, G. Rousse, F. Mezzandri et al., *J. Appl. Phys.* **113**, 043920 (2013).
3. A. A. Belik, Y. Matsushita, Y. Kumagai et al., *Inorg. Chem.* **56**, 12272 (2017).
4. W. A. Slawinski, H. Okamoto, and H. Fjellwag, *Acta Cryst.* **73**, 313 (2017).
5. A. A. Belik, Y. Matsushita, and D. D. Khalyavin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 10423 (2017).
6. D. D. Khalyavin, R. D. Johnson, F. Orlandi et al., *Science* **369**, 680 (2020).
7. D. I. Khomskii, *Transition Metal Compounds*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2014).
8. С. В. Стрельцов, Д. И. Хомский, *УФН* **187**, 1205 (2017).
9. A. V. Sobolev, V. S. Rusakov, A. M. Gapochka et al., *Phys. Rev. B* **101**, 224409 (2020).
10. А. В. Соболев, А. В. Боков, В. И. и др., *ЖЭТФ* **156**, 972 (2019).
11. J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
12. P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio et al., *Phys. Rev. B* **55**, 3015 (1997).
13. R. D. Johnson, D. D. Khalyavin, P. Manuel et al., *Phys. Rev. B* **93**, 180403 (2016).
14. R. D. Johnson, D. D. Khalyavin, P. Manuel et al., *Phys. Rev. B* **96**, 054448 (2017).
15. А. П. Пятаков, А. К. Звездин, *УФН* **182**, 593 (2012).
16. J. G. Park, M. D. Le, J. Jeong et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 433202 (2014).
17. D. Khomskii, *Physics* **2**, 20 (2009).
18. E. Jo, S. Park, J. Lee et al., *Sci. Rep.* **7**, 2178 (2017).
19. M. Prinz-Zwick, T. Gimpel, K. Geirhos et al., *Phys. Rev. B* **105**, 014301 (2022).
20. A. V. Zalessky, A. A. Frolov, T. A. Khimich et al., *Europhys. Lett.* **50**, 547 (2000).
21. M. Pregelj, P. Jeglič, A. Zorko et al., *Phys. Rev. B* **87**, 144408 (2013).
22. A. M. L. Lopes, G. N. P. Oliveira, T. M. Mendonça, *Phys. Rev. B* **84**, 014434 (2011).
23. A. A. Belik, Y. S. Glazkova, Y. Katsuya et al., *J. Phys. Chem. C* **120**, 8278 (2016).
24. A. Sobolev, V. Rusakov, A. Moskvina et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 275803 (2017).
25. В. И. Ниценко, А. В. Соболев, А. А. Белик и др., *ЖЭТФ* **163**, 698 (2023).
26. F. Izumi, T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum* **321–324**, 198 (2000).
27. M. E. Matsnev and V. S. Rusakov, *AIP Conf. Proc.* **1489**, 178 (2012).
28. Я. С. Глазкова, А. А. Белик, А. В. Соболев и др., *Неорг. материалы* **52**, 546 (2016).
29. Y. S. Glazkova, N. Terada, Y. Matsushita et al., *Inorg. Chem.* **54**, 9081 (2015).
30. D. P. E. Dickson and F. J. Berry, *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1986).
31. M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford Univ. Press, Oxford (1977).
32. В. А. Strukov and A. P. Levanyuk, *Ferroelectric Phenomena in Crystals*, Springer, Berlin, Heidelberg (1998).
33. S. Hussain, S. K. Hasanain, G. H. Jaffari et al., *J. Amer. Ceram. Soc.* **96**, 3141 (2013).
34. T. Lottermoser and D. Meier, *Phys. Sci. Rev.* **6**, 20200032 (2021).
35. Z. C. Xia, L. X. Xiao, C. H. Fang et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **297**, 1 (2006).

36. M. D. Kaplan and B. G. Vekhter, *Cooperative Phenomena in Jahn–Teller Crystals*, Springer, New York (1995).
37. J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais et al., *Inorg. Chem.* **39**, 917 (2000).
38. M. Tachibana, T. Shimoyama, H. Kawaji et al., *Phys. Rev. B* **75**, 144425 (2007).
39. T. Chatterjee, *Indian J. Phys.* **80**, 665 (2006).
40. L. Martín-Carrón and A. de Andrés, *Eur. Phys. J. B* **22**, 11 (2001).
41. A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Gerashenko et al., *Phys. Rev. B* **87**, 125142 (2013).
42. S. Schaile, H.-A. Krug von Nidda, J. Deisenhofer et al., *Phys. Rev. B* **90**, 054424 (2014).
43. J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa et al., *Phys. Rev. B* **57**, R3189(R) (1998).
44. F. Ham, *J. Phys. Colloq.* **35**, C6-121 (1974).
45. M. Blume and J. A. Tjon, *Phys. Rev.* **165**, 446 (1968).
46. M. Capone, D. Feinberg, and M. Grilli, *AIP Conf. Proc.* **554**, 395 (2001).
47. I. Bersuker, *The Jahn–Teller Effect*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2006).
48. H. Okamoto, M. Karppinen, H. Yamauchi et al., *Sol. St. Sci.* **11**, 1211 (2009).