

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

А. В. Соболев<sup>а</sup>, В. И. Ниценко<sup>а</sup>, А. А. Белиж<sup>б</sup>, Я. С. Глазкова<sup>а\*</sup>, М. С. Кондратьева<sup>с</sup>,  
И. А. Пресняков<sup>а,с</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119991, Москва, Россия

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

<sup>с</sup> 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  $^{57}\text{Fe}$ , 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  $\text{Bi}^{3+}$  в области первого фазового перехода позволил подтвердить случайную ориентацию дипольных моментов  $p_{\text{Bi}}$  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  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  [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  $\text{MnO}_6$ , 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  $\text{Mn}^{3+}$  [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 элек-

\* 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  $^{57}\text{Fe}$  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  $^{57}\text{Fe}$  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  $2\theta$  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<sup>e</sup> 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  $\gamma$ -излучения использовали  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ . Значения изомерных сдвигов приводятся относительно  $\alpha$ -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 рефлекс 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  $I2/m \leftrightarrow Im\bar{3}$ ,

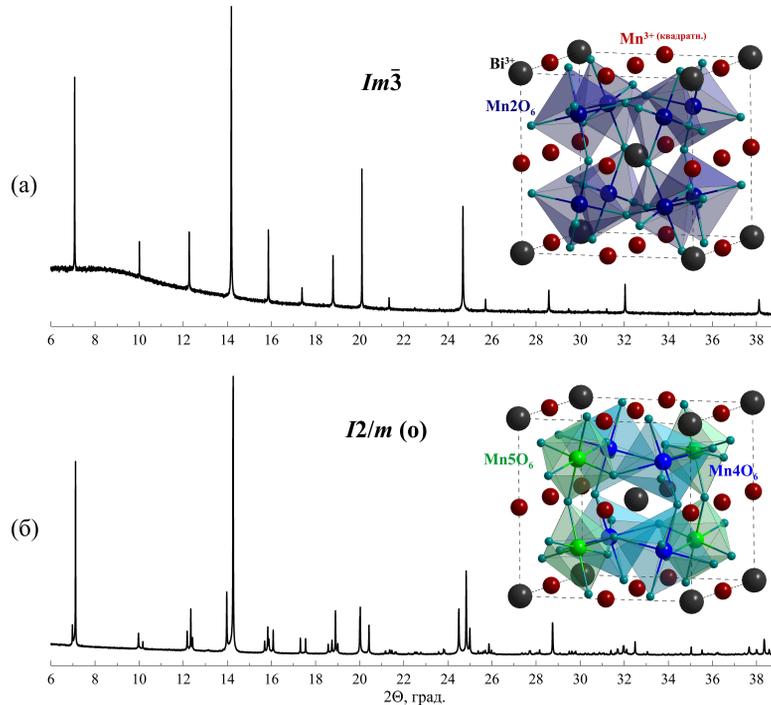


Рис. 1. (В цвете онлайн.) Рентгенограммы манганита  $\text{BiMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ , измеренные при  $T = 615\text{ K}$  ( $T > T_1$ ) (а) и  $T = 480\text{ K}$  ( $T_2 < T < T_1$ ) (б). На вставках изображены структурные фрагменты кубической  $Im\bar{3}$  и моноклинной  $I2/m$  модификаций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

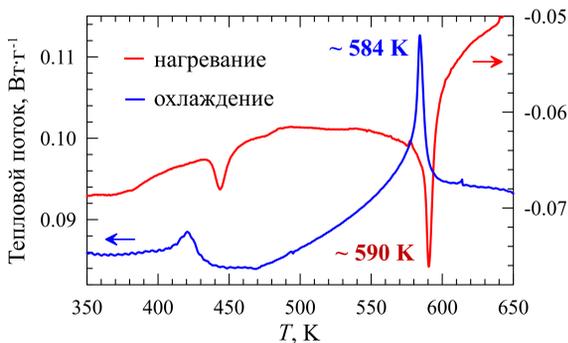


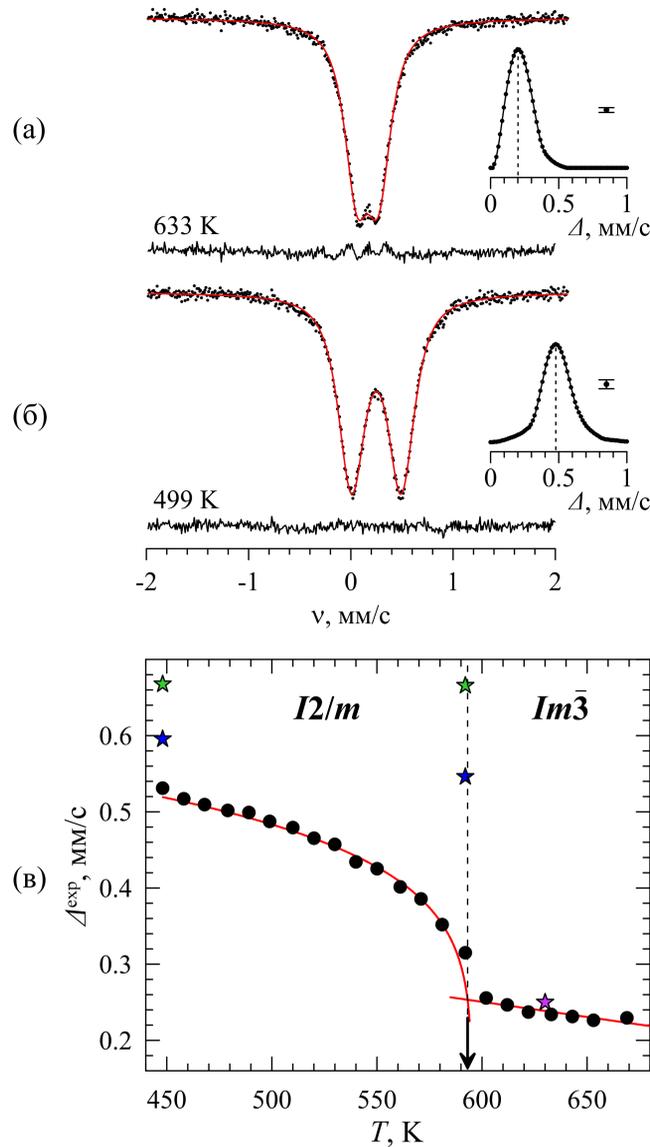
Рис. 2. (В цвете онлайн.) ДСК-кривые манганита  $\text{BiMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ , полученные в режимах нагревания и охлаждения

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  $18\text{ K}$ ) [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  $\text{BiMnO}_3$  [28] и

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

### 3.2. Мессбауэровские данные для диапазона $T > T_1$

На рис. 3а представлен характерный мессбауэровский спектр ядер  $^{57}\text{Fe}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  [30], изовалентно замещающим  $\text{Mn}^{3+}$  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  $\text{Fe}^{3+}$ , имеют более низкую локальную симметрию, что объясняет тем самым ненулевое значение ГЭП



**Рис. 3.** (В цвете онлайн.) Характерные мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  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  $\Delta$ . На рис. в приведены полученные экспериментальные (черные точки) и теоретические (цветные звездочки) значения квадрупольных расщеплений  $\Delta$

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 ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$ ) (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  $\text{Bi}^{3+}$  ( $V_{ZZ}^{mon} > 0$ ) и  $\text{Mn}^{3+}$  ( $V_{ZZ}^{mon} < 0$ ). Однако из-за практически полной взаимной компенсации этих противоположных по знаку вкладов решающее влияние на результирующее значение  $V_{ZZ}$  также могут оказывать ионы  $\text{O}^{2-}$  ( $V_{ZZ,\text{O}}^{mon} > 0$ ). 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-

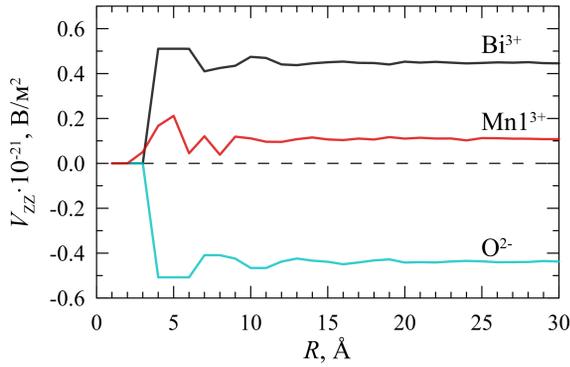


Рис. 4. Радиальные зависимости вкладов подрешеток висмута, марганца и кислорода в манганите  $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$  в главную составляющую ГЭП  $V_{ZZ}$

периментальной величины  $\Delta \approx 0.26$  мм/с. Кроме того, несмотря на эквивалентность всех позиций марганца  $\text{Mn}2$ , занимаемых зондовыми катионами  $\text{Fe}^{3+}$ , 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  $^{57}\text{Fe}$ .

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  $\text{Bi}^{3+}$  (см. рис. 4), имеющими стереохимически активную неподеленную  $6s^2$ -пару [1, 3]. Наличие такой пары вызывает смещение катионов  $\text{Bi}^{3+}$  из центросимметричных позиций, что фактически равносильно индуцированию у них электрического дипольного момента  $p_{\text{Bi}}$ . Поэтому в дальнейших вычислениях  $V_{ZZ}$  учитывались дипольные вклады  $V_{ZZ, \text{Bi}}^{dip}$  только от катионов  $\text{Bi}^{3+}$ , при этом сами дипольные моменты  $p_{\text{Bi}}$  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  $p_{\text{Bi}}$  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  $\text{Bi}^{3+}$  позволяет достичь практи-

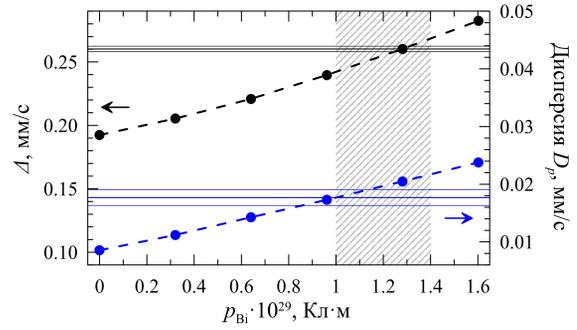


Рис. 5. (В цвете онлайн.) Зависимости квадрупольного расщепления  $\Delta^{theor}$  (черные точки) и дисперсии квадрупольного расщепления  $D_p^{theor}$  (синие точки) от дипольного момента  $p_{\text{Bi}}$  катионов  $\text{Bi}^{3+}$ . Горизонтальные линии соответствуют экспериментальным значениям 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

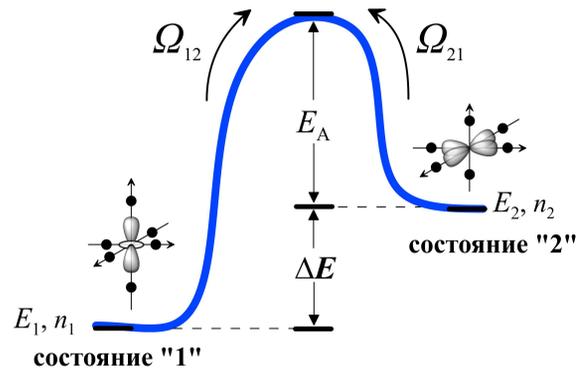
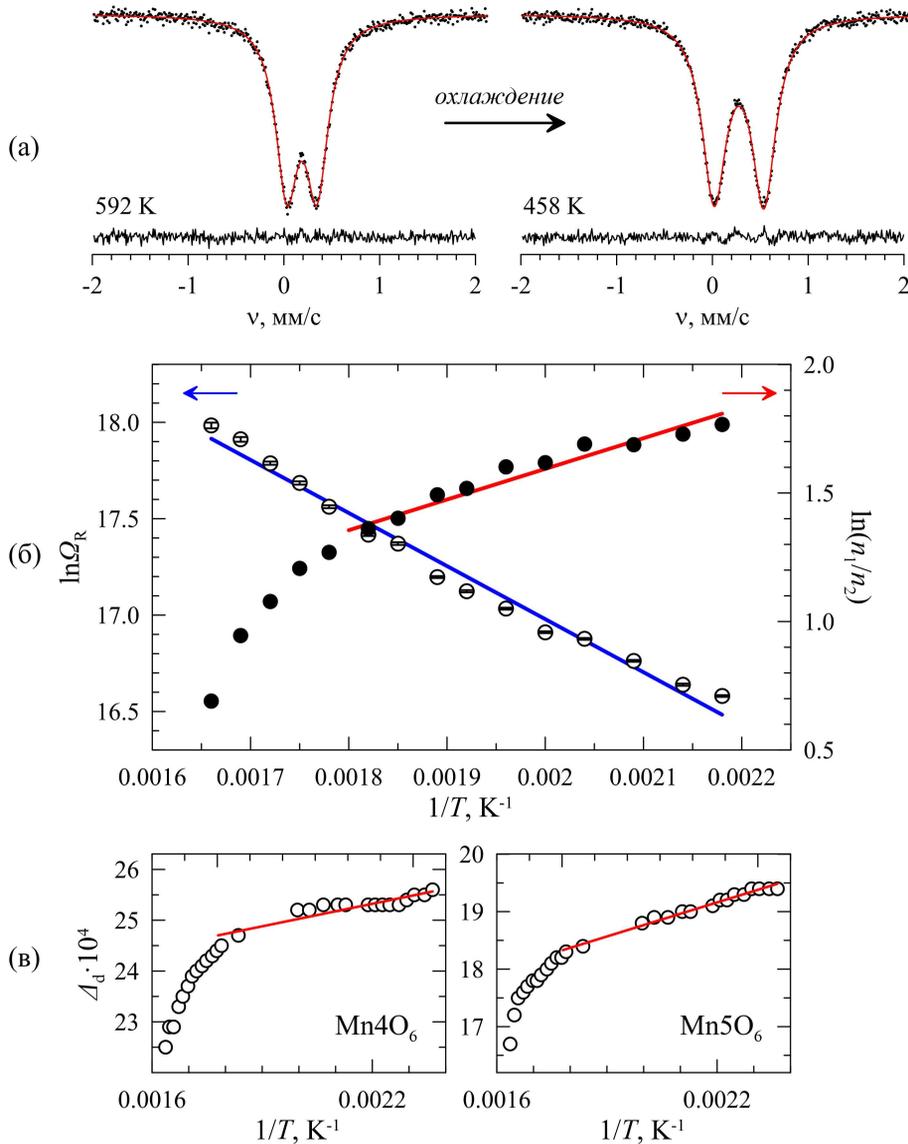


Рис. 6. Схема, поясняющая модель двухуровневой релаксации:  $E_i$  — энергии состояний «1» и «2»;  $n_i$  — их заселенности;  $\Omega_{ij}$  — частоты перехода между соответствующими состояниями;  $E_A$  — энергия активации

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  $\text{Bi(III)}$  [10]. Наиболее важный результат вычислений состоит в том, что даже при случайной ориентации дипольных моментов  $p_{\text{Bi}}$  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  $\Delta^{theor}$  для каждой из позиций  $\text{Mn}2$ , различающихся лишь относительной ориентацией окружающих их моментов  $p_{\text{Bi}}$ , было смоделировано распределение  $p^{theor}(\Delta)$ , дисперсия которого  $D_p^{theor} = 0.020$  мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup> 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  $\text{Mn}_4\text{O}_6$  и  $\text{Mn}_5\text{O}_6$ , 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  $\text{Bi}^{3+}$ , оставаясь в локально искаженном кристаллическом окружении, сохраняют электрические дипольные моменты  $p_{\text{Bi}}$ , 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  $p_{\text{Bi}}$ , т.е. являются фазовыми переходами типа порядок–беспорядок [31] как альтернатива фазовым переходам типа смещения [32]. В некоторых работах статические дипольные моменты  $p_{\text{Bi}}$  связывают с наличием у катионов  $\text{Bi}^{3+}$  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  $\text{Bi}^{3+}$ . 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  $\text{Bi}^{3+}$ , является наглядной, но все же очень упрощенной моделью, которая для большинства известных оксидных фаз  $\text{Bi(III)}$  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  $^{57}\text{Fe}$  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  $\Delta$  (см. рис. 3б), линейно связанных с величиной изомерного сдвига  $\delta$  [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  $\text{Mn}^{3+}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  избирательно замещают катионы  $\text{Mn}^{3+}$  лишь в одной из двух октаэдрических подрешеток. Если

же допустить, что катионы  $\text{Fe}^{3+}$  с равной вероятностью замещают в октаэдрической подрешетке изовалентные им катионы марганца, то в спектре  $^{57}\text{Fe}$  должны присутствовать две парциальные компоненты. Кроме того, учитывая, что основной вклад в ГЭП на ядрах сферических катионов  $\text{Fe}^{3+}$  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 ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$ ) и дополнительных дипольных вкладов от катионов  $\text{Bi}^{3+}$  и анионов  $\text{O}^{2-}$ . При этом дипольный момент для  $\text{Bi}^{3+}$  ( $p_{\text{Bi}} \approx 1.2 \cdot 10^{-29}$  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/м<sup>2</sup> 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  $Q_{\text{Fe}}$  — квадрупольный момент ядра  $^{57}\text{Fe}$  в возбужденном состоянии) существенно превышают соответствующие экспериментальные расщепления  $\Delta^{\text{exp}}$  (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  $\text{Fe}^{3+}$  могут быть связаны с проявлением в данной области температур динамического эффекта Яна–Теллера (ЯТ) катионов  $\text{Mn}^{3+}$  [36]. Взаимодействие ян-теллеровских центров  $\text{Mn}^{3+}$  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  $\text{Mn(III)}$ :  $\text{RMnO}_3$  [37, 38];  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  [11];  $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$  [14, 23] ( $\text{R}$  — 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  $\tau$  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  $\Delta^{exp}$  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  $\Omega_R$  и  $\Omega_0$  — 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  $\Omega_{12}$  и обратного  $\Omega_{21}$  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  $\Delta_d$  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  $MnO_6$ . 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  $ViMn_7O_{12}$  искажение полиэдров  $MnO_6$ , соответствующее минимуму энергии  $\varepsilon^-$  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  $\varepsilon^+$  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  $Mn4^{3+}$  и  $Mn5^{3+}$  [44]. Поэтому «выравнивание» при увеличении температуры заселенностей двух уровней,  $\varepsilon^+$  и  $\varepsilon^-$ , проявляется в мессбауэровских спектрах зондовых ядер  $^{57}Fe^{3+}$  в виде резкого уменьшения их квадрупольного расщепления  $\Delta(T) \propto \langle V_{ZZ} \rangle$  (где  $\langle V_{ZZ} \rangle$  — усредненное по энергетическим состояниям  $\varepsilon^+$  и  $\varepsilon^-$  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  $Fe^{3+}O_6$  по мере приближения к температуре структурного фазового перехода  $Im\bar{3} \leftrightarrow I2/m$  (при  $T_1$ ). Данный вывод согласуется с дифракционными исследованиями нелегированного манганита  $ViMn_7O_{12}$  с использованием синхротронного излучения, которые также показывают постепенное уменьшение параметра дисторсии  $\Delta_d$  полиэдров  $Mn^{3+}O_6$  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  $ViMn_7O_{12}$  в области температур ян-теллеровского перехода схожи со случаем изоструктурной фазы  $LaMn_7O_{12}$  [48], но принципиально отличаются от ставших уже «классическими» перовскитов  $RMnO_3$  ( $R = P3\bar{9}$ ), для которых кооперативный эффект ЯТ проходит по механизму типа порядок–беспорядок [31]. В случае этих оксидов даже при температурах, заметно превышающих  $T_{JT}$ , полиэдры  $Mn^{3+}O_6$  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  $ViMn_{6.96}Fe_{0.04}O_{12}$  в параэлектрической области температур  $T_2 < T < T_1$ . Установлено, что параметры электрических сверхтонких взаимодействий ядер  $^{57}Fe$  отражают особенности симметрии кристаллического окружения катионов  $Mn^{3+}$  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  $Vi^{3+}$ , 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  $Fe^{3+}O_6$  при приближении к температуре структурного перехода  $Im\bar{3} \leftrightarrow I2/m$ , что согласуется с синхротронными дифракционными исследованиями нелегированного манганита  $ViMn_7O_{12}$ . 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. Rouse, 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. Струков and А. П. Леванюк, *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).