

# Сверхтонкие взаимодействия и локальное окружение зондовых атомов $^{57}\text{Fe}$ в перовскитоподобном манганите $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

Губайдулина Татьяна Валиевна

аспирантка

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,

физический факультет, Москва, Россия

E-mail: tgubaidulina@yandex.ru

## Введение

Двойной перовскитоподобный манганит  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  (или  $\text{CaMn}_3^{3+}(\text{Mn}_3^{3+}\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}$ ) принадлежит к классу манганитов с общей формулой  $\text{AC}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , где  $\text{A} = \text{La}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+$  и  $\text{C} = \text{Mn}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$ . Данный класс соединений привлекает большое внимание исследователей, поскольку в их структуре реализуются разнообразные типы фазовых переходов, наблюдаются гигантская диэлектрическая проницаемость и колоссальное магнетосопротивление.

В ромбоэдрической структуре манганита  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  (пр. гр.  $R\bar{3}$ ) крупные диамагнитные катионы  $\text{Ca}^{2+}$  занимают позиции с додекаэдрическим кислородным окружением. При этом ян-теллеровские катионы  $\text{Mn}^{3+}$  занимают кристаллографически неэквивалентные позиции двух типов. В позициях первого типа катионы  $\text{Mn}^{3+}$  локализованы в сильно искаженных полиэдрах  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ , в которых четыре ближайших к марганцу аниона кислорода лежат в вершинах квадрата. В позициях второго типа катионы  $\text{Mn}^{3+}$ , наряду с катионами  $\text{Mn}^{4+}$ , образуют упорядоченные октаэдрические полиэдры  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  и  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ , степень искажения которых определяется электронной конфигурацией этих катионов [1].

При высоких температурах ( $T \geq T_{\text{CO}} \approx 450$  К) манганит претерпевает структурный фазовый переход с повышением симметрии кристаллической решетки до кубической (пр. гр.  $I\bar{m}\bar{3}$ ). Предполагается, что этот переход связан с быстрым электронным обменом между катионами в октаэдрической подрешетке [2]. В кубической структуре  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  существует единственный тип октаэдрических позиций катионов марганца – симметричные октаэдры  $\text{Mn}^{3.25}\text{O}_6$ . В области низких температур также имеют место фазовые переходы при  $T_{\text{M1}} \approx 50$  К и  $T_{\text{M2}} \approx 90$  К [3]. Однако природа этих фазовых переходов остается не ясной.

## Методы

Методами мессбауэровской спектроскопии впервые проведены исследования сверхтонких взаимодействий, валентного состояния и особенностей локального окружения примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  в двойном перовскитоподобном манганите  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  в широкой области температур от 77 К до 500 К.

Синтез образца  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ , допированного микроколичеством атомов  $^{57}\text{Fe}$  (0.3 ат. %), проводился с помощью модифицированного керамического метода [4]. Согласно данным рентгенофазового и химического анализов синтезированного образца, его состав может быть выражен следующей формулой –  $\text{CaMn}_{6.97}^{57}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{12}$ . Магнитные измерения показали, что введение в структуру манганита примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  практически не сказывается на его магнитных свойствах и значениях температур фазовых переходов  $T_{\text{M1}}$  и  $T_{\text{M2}}$ .

## Результаты

Мессбауэровские спектры при  $T_{\text{M2}} \leq T \leq T_{\text{CO}}$  (рис. 1б) представляют собой суперпозицию трех квадрупольных дублетов: Fe(1), Fe(2) и Fe(3) с практически совпадающими сдвигами  $\delta$  ( $\sim 0.4$  мм/с) и существенно различающимися квадрупольными расщеплениями  $\Delta$ . Для кристаллохимической идентификации наблюдаемых парциальных спектров были проведены расчеты тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$ , замещающих марганец в полиэдрах  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ ,  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  и  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_{12}$ . Полученные тензоры ГЭП были использованы для оценки величин квадрупольных расщеплений  $\Delta^{(\text{расч})}$ . В результате сравнения расчетных и экспериментальных значений  $\Delta$  были сделаны следующие выводы. Дублет Fe(1) с

большим расщеплением соответствует катионам  $Fe^{3+}$ , замещающим  $Mn^{3+}$  в искаженных октаэдрических позициях. Дублет  $Fe(2)$  с меньшим расщеплением может быть отнесен к катионам  $Fe^{3+}$ , замещающим  $Mn^{4+}$  в симметричных октаэдрических позициях. Третий дублет  $Fe(3)$ , характеризующийся аномально высоким для трехвалентных ионов железа квадрупольным расщеплением, может соответствовать либо катионам  $Fe^{3+}$ , замещающим марганец в полиэдрах  $Mn^{3+}O_{12}$ , либо катионам железа, локализованным на поверхности частиц манганита.

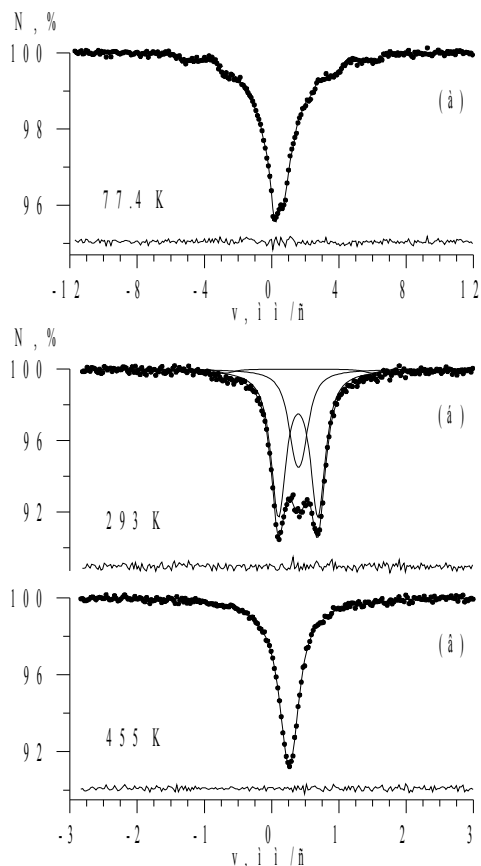


Рис.1. Мессбауэровские спектры  $CaMn_{6.97}Fe_{0.03}O_{12}$ , полученные при различных температурах.

свидетельствующих о существовании на ядрах  $^{57}Fe$  непрерывного распределения сверхтонких магнитных полей  $H_n$ . При  $T = 77.4$  К максимальная величина сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядер  $^{57}Fe$  достигает значения  $H_n \sim 350$  кЭ. Таким образом, можно утверждать, что при  $T_{M2}$  происходит фазовый переход, связанный с возникновением упорядочения магнитных моментов катионов марганца в октаэдрической подрешетке манганита.

### Литература

1. J. Alonso, J. Sanchez-Benitez, H. Falcon, M.J. Martinez-Lope, A. Munoz. Z. Naturforsch B, **61**, 1507 (2006).
2. R. Przenioslo, W. van Beek and I. Sosnowska. Sol. State Comm. **126**, 485 (2003).
3. O. Volkova, Yu. Arango, N. Tristan, V. Kataev, E. Goodilin, D. Meiyer, T. Lorentze, B. Bukhner, A. Vasiliev. JETP Lett. **82**, 498 (2005).
4. A.M. Balagurov, V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, N.A. Babushkina, L.M. Belova, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul Europ. Phys. J. B. **19**, 1434 (2004).
5. G. Kallias, M. Pissas, E. Devlin, A. Simopoulos. Phys. Rev. B. **65**, 144426 (2002).

Анализ спектров, полученных в интервале температур  $T_{M2} \leq T \leq T_{CO}$ , показал, что не происходит изменений валентного состояния и локального атомного окружения примесных атомов  $^{57}Fe$ . Измерения спектров в режимах «нагрева» и «охлаждения» не выявили гистерезиса в температурных зависимостях сверхтонких параметров обнаруженных квадрупольных дублетов, ранее отмечавшегося в исследованиях перовскитоподобных манганитов  $La_{1-x}Ca_xMnO_3:^{57}Fe$  [5].

В интервале температур  $380 \text{ K} < T < 455 \text{ K}$  мессбауэровские спектры ядер  $^{57}Fe$  претерпевают резкое изменение, которое может быть связано с образованием кубической фазы манганита и постепенным ростом ее при увеличении температуры. При  $T \geq 455 \text{ K}$  спектр соответствует единственной позиции катионов  $Fe^{3+}$  в симметричном октаэдрическом кислородном окружении (рис. 1в). Таким образом, структурный фазовый переход от ромбоэдрической фазы манганита к кубической происходит в интервале температур  $380 \text{ K} < T < 455 \text{ K}$  при одновременном существовании этих двух фаз.

В мессбауэровских спектрах манганита, полученных при температурах ниже точки фазового перехода  $T_{M2} 90 \text{ K}$ , наблюдается появление парциальных вкладов магнитоупорядоченного типа (рис. 1а),