

СВЕРХТОНКИЕ МАГНИТНЫЕ ПОЛЯ НА ЯДРАХ ЗОНДОВЫХ АТОМОВ ^{119}Sn И ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МАНГАНИТЕ $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{3.96}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$

В. С. Русаков^{a*}, *И. А. Пресняков*^a, *А. В. Соболев*^a, *Ж. Демазо*^{b**}, *Т. В. Губайдулина*^a,
М. Е. Мацнев^a, *А. М. Гапочка*^a, *О. С. Волкова*^a, *А. Н. Васильев*^a

^a *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

^b *University Bordeaux 1 “Sciences and Technologies”, Centre de Ressources Hautes Pressions ICMCB-ENSCP
33608, Pessac Cedex, France*

Поступила в редакцию 18 июня 2010 г.

Методом месбауэровской спектроскопии с привлечением магнитных измерений проведено исследование сверхтонких магнитных взаимодействий ядер зондовых атомов ^{119}Sn в двойном манганите $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{3.96}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$. Согласованное описание полученных результатов в рамках модели молекулярного поля Вейсса с учетом особенностей локального окружения атомов олова позволило оценить интегралы косвенных обменных взаимодействий $\text{Cu}^{2+}\text{--O--Mn}^{4+}$ ($J_{\text{CuMn}} \approx -51 \pm 1$ К) и $\text{Mn}^{4+}\text{--O--Mn}^{4+}$ ($J_{\text{MnMn}} \approx -0.6 \pm 0.6$ К). В рамках модели Канамори–Гуденафа–Андерсона показано, что величина и знак внутривещеточного обменного интеграла J_{MnMn} соответствуют как электронной конфигурации катионов Mn^{4+} , так и геометрии их локального кристаллографического окружения в исследуемом соединении.

1. ВВЕДЕНИЕ

Манганит $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ является представителем семейства двойных перовскитоподобных оксидов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$), в структуре которых катионы переходных металлов занимают два типа кристаллографических позиций: *8c*-позиции с октаэдрической кислородной координацией (Mn^{4+} , Mn^{3+}); *6b*-позиции, в которых ян-теллеровские катионы переходных металлов (Cu^{2+} , Mn^{3+}) находятся в квадратной кислородной координации [1]. В температурной области магнитного порядка ($T < T_C$) атомы, расположенные в этих позициях, образуют две неэквивалентные магнитные подрешетки, специфика взаимодействий внутри которых и между которыми приводит к целому ряду необычных магнитных свойств данного семейства оксидов [2].

В структуре $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ катионы Cu^{2+} ($3d^9$) и Mn^{4+} ($3d^3$) занимают соответственно позиции *6b*

и *8c*. Данный манганит обладает наибольшей из всего семейства $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) температурой магнитного упорядочения $T_C = 355$ К [1]. Поскольку в перовскитоподобных структурах нет связей катион–катион, магнитные обменные взаимодействия между переходными металлами в рассматриваемом соединении осуществляются только лишь посредством косвенных внутривещеточных ($\text{Mn}^{4+}\text{--O--Mn}^{4+}$) и межподрешеточных ($\text{Cu}^{2+}\text{--O--Mn}^{4+}$) связей. Из анализа электронных конфигураций катионов Mn^{4+} и Cu^{2+} , а также геометрии перекрытия их *3d*-орбиталей с *2p*-орбиталями анионов кислорода следует [2, 3], что внутривещеточные взаимодействия между катионами марганца должны ослабевать при отклонении угла ϑ_1 косвенных обменных связей Mn--O--Mn от значения 180° , характерного для неискаженной структуры перовскита. Напротив, межподрешеточные взаимодействия с участием катионов меди усиливаются по мере отклонения угла ϑ_2 связей Cu--O--Mn от 90° (случай неискаженного перовскита). Согласно кристаллографическим

*E-mail: rusakov@phys.msu.ru

**G. Demazeau

данным работы [1], в структуре $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ оба угла, $\vartheta_1 = 142^\circ$ и $\vartheta_2 = 109^\circ$, существенно отличаются от соответствующих значений для неискаженной структуры перовскита. Таким образом, на основании только лишь качественного анализа нельзя сделать однозначного вывода о том, в какой степени каждое из косвенных обменных взаимодействий оказывает влияние на установление дальнего магнитного порядка в структуре рассматриваемого манганита.

В нашей предыдущей работе [3] впервые для исследования манганита $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ была использована мессбауэровская спектроскопия на ядрах зондовых атомов ^{119}Sn , введенных в микроколичествах (около 1 ат. % по отношению к атомам марганца) в структуру данного соединения. Было установлено, что катионы Sn^{4+} замещают изовалентные им катионы марганца в октаэдрической подрешетке манганита. При температурах $T \ll T_C$ мессбауэровские спектры атомов ^{119}Sn имеют сложную магнитную сверхтонкую структуру, связанную со спиновой поляризацией ns -орбиталей ($n = 1-5$) катионов Sn^{4+} окружающими их магнитными катионами Mn^{4+} и Cu^{2+} . В рамках кластерного варианта метода молекулярных орбиталей в приближении линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО) нами были рассчитаны парциальные вклады h_{Mn} и h_{Cu} в сверхтонкое магнитное поле H_{Sn} на ядрах катионов $^{119}\text{Sn}^{4+}$ от окружающих их катионов марганца и меди. Показано, что основной вклад в экспериментальную величину $H_{\text{Sn}} = 105$ кЭ (при $T = 77$ К) вносят катионы Mn^{4+} ($6h_{\text{Mn}} \approx 206$ кЭ), в то время как катионы Cu^{2+} индуцируют заметно меньший по величине и противоположный по знаку парциальный вклад $6h_{\text{Cu}} \approx -104$ кЭ [3]. Тем не менее, остается открытым вопрос, в какой степени величины парциальных вкладов h_{Mn} и h_{Cu} , определенных из спектров зондовых атомов ^{119}Sn , коррелируют с характером внутри- и межподрешеточных обменных взаимодействий в структуре $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$. Кроме того, результаты мессбауэровских исследований ранее не сравнивались с данными магнитных измерений легированного оловом манганита.

Настоящая работа посвящена детальному исследованию температурной зависимости магнитных сверхтонких полей на ядрах зондовых атомов ^{119}Sn в структуре манганита $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{3.96}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$. С учетом того, что парамагнитные катионы Mn^{4+} и Cu^{2+} вносят соизмеримые по величине и противоположные по знаку парциальные вклады в сверхтонкое поле H_{Sn} , изменение этих вкладов с температурой должно быть непосредственно связано с характе-

ром температурной зависимости намагниченностей соответствующих магнитных подрешеток. Количественный анализ полученных в работе мессбауэровских данных проводится с использованием модели локального молекулярного поля Вейсса в сопоставлении с результатами магнитных измерений исследуемого манганита. В рамках единого «орбитально-го подхода», основанного на анализе симметрии перекрытия и степени заполнения $3d$ -орбиталей катионов переходных металлов, рассмотрены механизмы индуцирования сверхтонких полей H_{Sn} катионами Mn^{4+} и Cu^{2+} , а также характер магнитных обменных внутри- и межподрешеточных взаимодействий.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза образца $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{3.96}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$, содержащего примерно 1 ат. % (по отношению к атомам Mn) зондовых атомов ^{119}Sn , была подробно описана в нашей предыдущей работе [3]. Дифрактограмма синтезированного образца показала образование основной фазы манганита и незначительных количеств примесной фазы CuO . Полученный при индицировании рентгенограммы параметр кубической ячейки (пространственная группа $Im\bar{3}$) манганита $a = 7.2321(2)$ Å несколько отличался от соответствующего значения для недопированного оловом образца $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($a = 7.22793(6)$ Å [1, 2]).

Измерение намагниченности в интервале температур $5 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$ осуществлялось на магнетометре MPMS-5T Quantum Design во внешнем магнитном поле до 10000 Э (охлаждение образца проводилось в нулевом поле).

Мессбауэровские спектры ядер ^{119}Sn измерялись в интервале температур от 4.6 до 360 К на спектрометре MS-1104Em в режиме постоянных ускорений. Измерения спектров при низких температурах ($4.6 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$) проводились в криостате SHI-850-5 производства Janis Research Co (США). Для измерений спектров при высоких температурах ($T > 300 \text{ K}$) использовалась мессбауэровская печь MBF-1100-TR производства Wissenschaftliche Elektronik GmbH (Германия). Источник $^{119\text{m}}\text{Sn}$ в матрице CaSnO_3 находился при комнатной температуре. Калибровка спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью стандартного поглотителя BaSnO_3 , а также $\alpha\text{-Fe}$ с использованием источника ^{57}Co в матрице Rh. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров были исполь-

зованы методы модельной расшифровки и восстановления распределений сверхтонких параметров парциальных спектров, реализованных в программном комплексе MSTools [4]. Сдвиги мессбауэровских спектров ядер ^{119}Sn в исследуемом образце приведены относительно BaSnO_3 . Величины сверхтонкого магнитного поля H_{Sn} получены с использованием следующих значений ядерных характеристик изотопа ^{119}Sn [5]: энергии γ -перехода $E_\gamma = 23.8795$ кэВ и g -факторов основного $g_{gr} = -2.09456$ и возбужденного $g_{ex} = 0.422$ состояний.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерный мессбауэровский спектр ядер ^{119}Sn в образце манганита $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{3.96}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$, измеренный при температурах, существенно более низких, чем точка магнитного фазового перехода ($T \ll T_C$), представлен на рис. 1. Ранее нами было показано [3], что все спектры из этой области температур могут быть представлены в виде суперпозиции трех зеемановских секстетов, Sn(1), Sn(2), Sn(3), и одного немагнитного квадрупольного дублета Sn(4) (рис. 1).

Согласно проведенному нами анализу [3], наиболее интенсивный ($I_{\text{Sn}(1)} \approx 56\%$) зеемановский секстет Sn(1) соответствует катионам Sn^{4+} , замещающим изовалентные им катионы Mn^{4+} в октаэдрической подрешетке манганита. В ближайшем окруже-

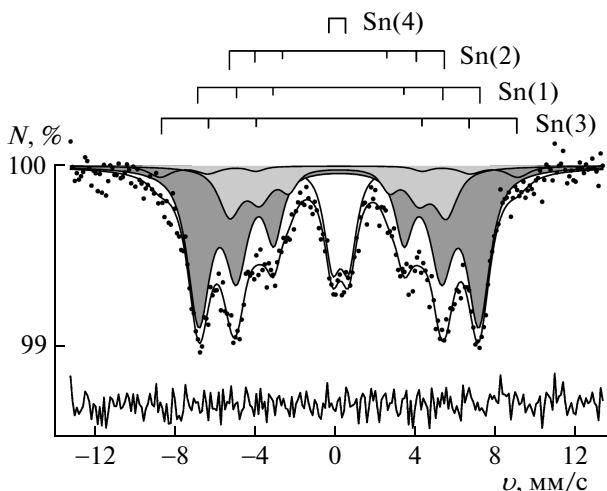


Рис. 1. Результат модельной расшифровки мессбауэровского спектра ядер ^{119}Sn в манганите $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{3.96}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$, измеренного при $T = 77$ К

нии каждого из этих катионов находятся шесть катионов Mn^{4+} из той же октаэдрической подрешетки и шесть катионов Cu^{2+} , принадлежащих подрешетке с квадратной кислородной координацией. Второй секстет, Sn(2), также отвечает катионам Sn^{4+} в октаэдрической подрешетке, но в ближайшем окружении этих катионов один из шести катионов марганца замещен на катион олова. Предполагается, что относительно высокое значение парциального вклада ($I_{\text{Sn}(2)} \approx 26\%$) секстета Sn(2) в общий экспериментальный спектр свидетельствует о том, что атомы олова стремятся образовывать в структуре манганита ассоциаты Sn-Sn. Данное предположение согласуется с существованием собственной фазы $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_4$ [6], в которой катионы Sn^{4+} полностью формируют октаэдрическую подрешетку. Наконец, третий зеемановский секстет, Sn(3), с наименьшей интенсивностью ($I_{\text{Sn}(3)} \approx 6\%$) может быть отнесен к небольшой части зондовых атомов олова, локализованных либо на поверхности частиц манганита, либо в объеме какой-либо примесной фазы, малые количества которой не позволяют зафиксировать ее с помощью рентгенофазового анализа.

С учетом того, что в области температур $T \ll T_C$ исследуемый манганит находится в магнитоупорядоченном состоянии, присутствующая в его спектрах сравнительно небольшая ($I_{\text{Sn}(4)} \approx 13\%$) парамагнитная составляющая в виде квадрупольного дублета Sn(4), может быть отнесена к катионам Sn^{4+} , принадлежащим одной из немагнитных примесных (в том числе собственных) оксидных фаз.

Мессбауэровские спектры ядер ^{119}Sn в манганите $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{3.96}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$, полученные в области температур $170 \text{ K} < T < T_C$, имеют плохо разрешенную магнитную структуру (рис. 2). Чтобы проследить за температурным изменением сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{119}Sn во всей магнитоупорядоченной области, включая температуры, близкие к ожидаемой для исследуемого образца точке магнитного фазового перехода, были восстановлены распределения $p(H_{\text{Sn}})$ сверхтонких магнитных полей (рис. 3).

В результате анализа температурных зависимостей среднего поля $\overline{H}_{p(H_{\text{Sn}})}$ и дисперсии $D_{p(H_{\text{Sn}})}$ полученных распределений была определена температура (рис. 4), при которой полностью исчезает магнитная сверхтонкая структура спектров. Полученное значение 337 ± 3 К в пределах ошибки измерения совпадает с температурой Кюри $T_C = 336 \pm 1$ К, определенной методом Арротта из полевой зависимости намагниченности M образца $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{3.96}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$ при различных температу-

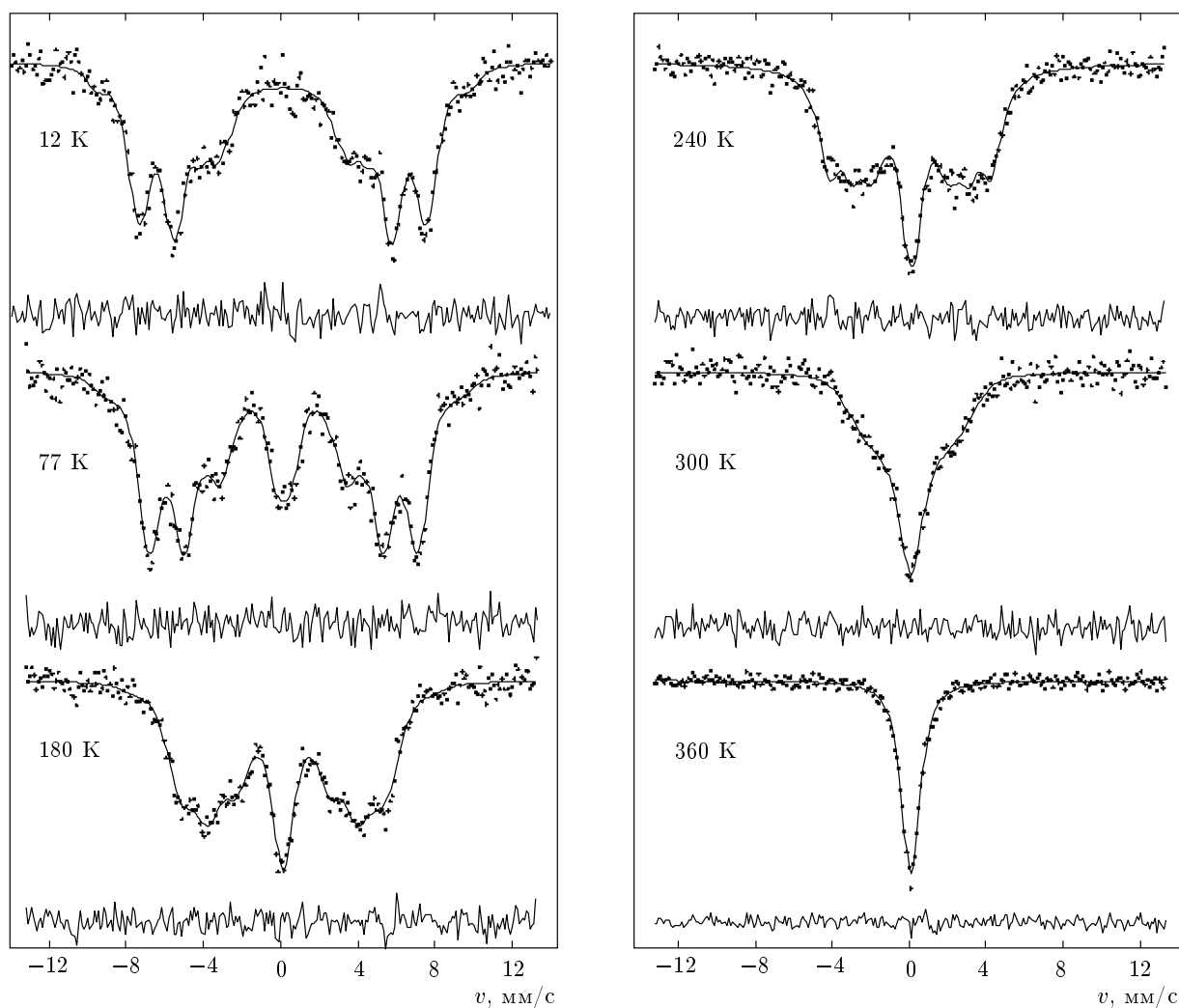


Рис. 2. Характерные мессбауэровские спектры ядер ^{119}Sn в манганите $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{3.96}^{119}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$ при различных температурах

рах (см. вставку на рис. 4). Данный результат свидетельствует об отсутствии для исследуемого манганита каких-либо ближних магнитных корреляций в области $T > T_C$, обнаруженных, например, для допированных зондовыми атомами ^{57}Fe манганитов семейства $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, обладающих неоднородной магнитной микроструктурой [7]. Отметим также, что полученная температура Кюри оказывается существенно меньше соответствующего значения $T_C = 355$ К для недопированного оловом манганита $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ [2]. Подобное понижение температуры магнитного упорядочения может быть связано с эффектом «магнитного разбавления», т. е. с разрывом немагнитными атомами олова части магнитоактивных связей $\text{Cu}-\text{O}-\text{Mn}$ и $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$.

Для восстановленных распределений $p(H_{\text{Sn}})$ сверхтонких магнитных полей (см. рис. 3) оказалось характерно наличие основного локального максимума, который можно соотнести со сверхтонким полем на ядрах атомов ^{119}Sn , имеющих в своем окружении только магнитоактивные катионы Mn^{4+} и Cu^{2+} . На рис. 5 представлена температурная зависимость сверхтонкого поля $H_{\text{Sn}}^{\text{max}}$, соответствующего максимальному значению распределения $p(H_{\text{Sn}})$ (см. рис. 3). Для количественного описания зависимости $H_{\text{Sn}}^{\text{max}}(T)$ мы воспользовались тем, что сверхтонкое поле на ядрах катионов Sn^{4+} , имеющих в своем ближайшем окружении по шесть магнитных катионов Mn^{4+} и Cu^{2+} , может быть представлено в виде

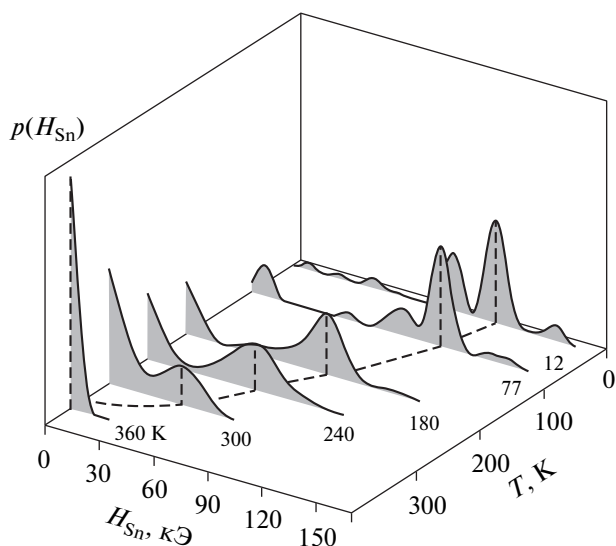


Рис. 3. Распределения $p(H_{Sn})$ сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{119}Sn в манганите $CaCu_3Mn_{3.96}^{119}Sn_{0.04}O_{12}$ при различных температурах

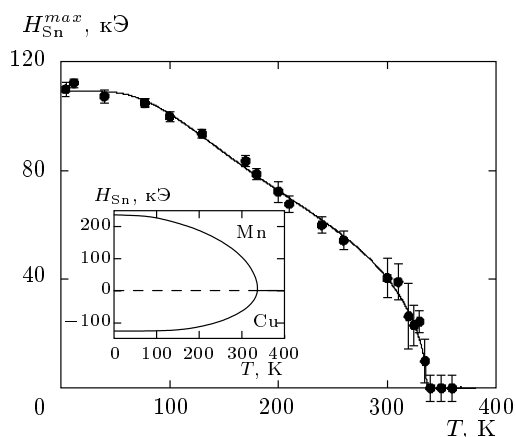


Рис. 5. Температурная зависимость сверхтонкого магнитного поля H_{Sn}^{max} , соответствующего максимальному значению распределения $p(H_{Sn})$: точки — эксперимент; кривая — расчет. На вставке показаны расчетные температурные зависимости парциальных вкладов в сверхтонкое поле H_{Sn} от атомов марганца и меди

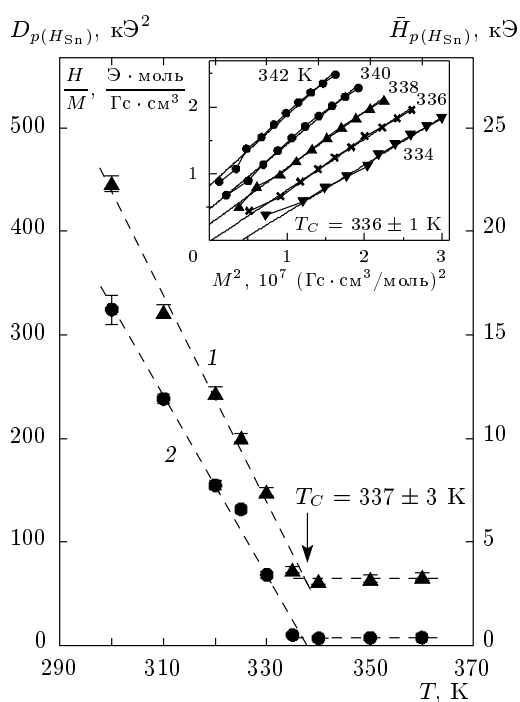


Рис. 4. Температурные зависимости среднего поля $\bar{H}_{p(H_{Sn})}$ (кривая 1) и дисперсии $D_{p(H_{Sn})}$ (кривая 2) распределений $p(H_{Sn})$. На вставке представлен результат анализа данных магнитных измерений образца $CaCu_3Mn_{3.96}^{119}Sn_{0.04}O_{12}$ методом Аррота

$$H_{Sn}(T) = 6h_{Mn}(T) + 6h_{Cu}(T), \quad (1)$$

где $h_{Mn}(T)$ и $h_{Cu}(T)$ — парциальные вклады в сверхтонкое поле от каждого из ближайших к зондovому атому олова катионов Mn^{4+} и Cu^{2+} . Проведенные нами расчеты в рамках кластерного варианта метода МО ЛКАО показали, что при $T \rightarrow 0$ рассматриваемые парциальные вклады составляют $h_{Mn}(0) = 34.3$ кЭ и $h_{Cu}(0) = -17.4$ кЭ [3]. Знак «минус» для парциального вклада $h_{Cu}(T)$ учитывает антиферромагнитный характер взаимодействий двух неэквивалентных магнитных подрешеток, образованных катионами Mn^{4+} в позициях 8с и катионами Cu^{2+} в позициях 6b, и, как следствие, различие знаков индуцируемых ими парциальных вкладов в H_{Sn} .

Поскольку парциальные вклады $h_{Mn}(T)$ и $h_{Cu}(T)$ являются результатом спиновой поляризации ns -орбиталей катионов олова соседними с ними катионами Mn^{4+} и Cu^{2+} , температурное изменение каждого из них должно быть связано с температурными зависимостями приведенных намагниченностей σ_{Mn} и σ_{Cu} соответствующих магнитных подрешеток. Температурные зависимости этих намагниченностей могут быть описаны в рамках теории локального молекулярного поля Вейсса [8]:

$$\sigma_{\text{Mn}}(T) = B_{3/2} \left(2S_{\text{Mn}} \frac{z_{\text{Mn}(\text{Mn})} J_{\text{MnMn}} S_{\text{Mn}} \sigma_{\text{Mn}}(T) + z_{\text{Mn}(\text{Cu})} J_{\text{MnCu}} S_{\text{Cu}} \sigma_{\text{Cu}}(T)}{k_B T} \right), \quad (2a)$$

$$\sigma_{\text{Cu}}(T) = B_{1/2} \left(2S_{\text{Cu}} \frac{z_{\text{Cu}(\text{Mn})} J_{\text{CuMn}} S_{\text{Mn}} \sigma_{\text{Mn}}(T)}{k_B T} \right), \quad (2b)$$

где $B_S(x)$ — функции Бриллюэна для спинов $S_{\text{Mn}} = 3/2$ и $S_{\text{Cu}} = 1/2$, J_{MnMn} и $J_{\text{CuMn}} = J_{\text{MnCu}}$ — интегралы косвенных обменных взаимодействий соответственно $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ и $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$; k_B — константа Больцмана; $z_{\text{Mn}(\text{Mn})}$ и $z_{\text{Mn}(\text{Cu})}$ — числа катионов Mn^{4+} и Cu^{2+} в окружении катиона марганца; $z_{\text{Cu}(\text{Mn})}$ — число катионов Mn^{4+} в окружении катиона меди. В соответствии с химическим составом манганита $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{3.96}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$ необходимо принять $z_{\text{Mn}(\text{Cu})} = 6$ и $z_{\text{Mn}(\text{Mn})} = z_{\text{Cu}(\text{Mn})} = 5.94$.

Предполагая коллинеарность магнитных моментов катионов Mn^{4+} и Cu^{2+} [2] для манганита данного состава, можно выразить его приведенную общую намагниченность $\sigma(T)$ через приведенные намагни-

ченности $\sigma_{\text{Mn}}(T)$ и $\sigma_{\text{Cu}}(T)$ соответствующих подрешеток:

$$\sigma(T) = \frac{n_{\text{Mn}} S_{\text{Mn}} \sigma_{\text{Mn}}(T) + n_{\text{Cu}} S_{\text{Cu}} \sigma_{\text{Cu}}(T)}{n_{\text{Mn}} S_{\text{Mn}} - n_{\text{Cu}} S_{\text{Cu}}}, \quad (3)$$

где $n_{\text{Mn}} = 3.96$ и $n_{\text{Cu}} = 3$ — числа атомов марганца и меди, приходящихся на одну формульную единицу.

С учетом того, что парциальные вклады $h_{\text{Mn}}(T)$ и $h_{\text{Cu}}(T)$ пропорциональны магнитным моментам ближайших к зондовым атомам олова катионов марганца и меди, для которых одна из шести магнитоактивных косвенных связей заменена на связь с диамагнитным атомом, эти вклады могут быть рассчитаны с помощью следующих выражений:

$$\frac{h_{\text{Mn}}(T)}{h_{\text{Mn}}(0)} = B_{3/2} \left(2S_{\text{Mn}} \frac{(z_{\text{Mn}(\text{Mn})} - 1) J_{\text{MnMn}} S_{\text{Mn}} \sigma_{\text{Mn}}(T) + z_{\text{Mn}(\text{Cu})} J_{\text{MnCu}} S_{\text{Cu}} \sigma_{\text{Cu}}(T)}{k_B T} \right), \quad (4a)$$

$$\frac{h_{\text{Cu}}(T)}{h_{\text{Cu}}(0)} = B_{1/2} \left(2S_{\text{Cu}} \frac{(z_{\text{Cu}(\text{Mn})} - 1) J_{\text{CuMn}} S_{\text{Mn}} \sigma_{\text{Mn}}(T)}{k_B T} \right). \quad (4b)$$

Совокупность уравнений (1)–(4) позволяет описать экспериментальные температурные зависимости сверхтонкого магнитного поля $H_{\text{Sn}}(T)$ (см. рис. 5) и намагниченности $\sigma(T)$ (рис. 6) манганита; при этом парные обменные интегралы J_{MnMn} и J_{CuMn} выступают в качестве подгоночных параметров. На рис. 5 и 6 приведены расчетные зависимости $H_{\text{Sn}}(T)$ и $\sigma(T)$, полученные при значениях обменных интегралов $J_{\text{MnMn}} = -0.6 \pm 0.6$ К и $J_{\text{CuMn}} = -51 \pm 1$ К (указан доверительный интервал статистических ошибок при коэффициенте доверия 0.9), а также вклады в сверхтонкое магнитное поле и намагниченности от соответствующих подрешеток (см. вставки на рис. 5 и 6). При этом для лучшего описания экспериментальных данных $H_{\text{Sn}}(T)$ в области низких температур ($T \rightarrow 0$) были скорректированы парциальные вклады $h_{\text{Mn}}(0) = 40$ кЭ и $h_{\text{Cu}}(0) = -22$ кЭ, которые тем не менее остаются очень близкими к соответствующим теоретическим величинам [3].

Существенное различие значений обменных интегралов, $|J_{\text{CuMn}}| \gg |J_{\text{MnMn}}|$, указывает на доминирующую роль в формировании магнитной структуры манганита межподрешеточных антиферромагнитных взаимодействий $\text{Cu}(\downarrow)\text{-O-Mn}(\uparrow)$. Полученное нами значение $J_{\text{CuMn}} = -51 \pm 1$ К по абсолютной величине оказывается меньше, чем теоретически рассчитанное ранее [9] в рамках метода функционала электронной плотности значение $J_{\text{CuMn}} = -20$ мэВ ($J_{\text{CuMn}} = -76$ К), но в то же время существенно превышает характерные значения (5–30 К [10]) для обменных интегралов косвенных магнитных взаимодействий с участием катионов других 3d-металлов. Подобное расхождение, по-видимому, связано с аномально высокой для оксидных соединений степенью ковалентности связей Cu-O , образуемых в структуре $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ катионами Cu^{2+} с квадратной кислородной координацией.

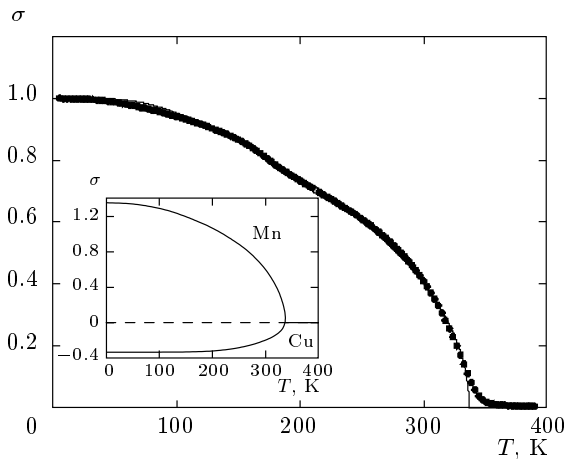


Рис. 6. Температурная зависимость приведенной намагниченности σ манганита $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{3.96}\text{S}_{0.04}\text{O}_{12}$ в поле $H = 1000$ Э: точки — эксперимент; кривая — расчет. На вставке показаны расчетные температурные зависимости парциальных вкладов в приведенную намагниченность от атомов марганца и меди

Обращает также на себя внимание небольшая абсолютная величина обменного интеграла J_{MnMn} , что указывает на слабый антиферромагнитный характер внутрислоевого косвенного взаимодействия $\text{Mn}^{4+}\text{—O—Mn}^{4+}$. Полученный результат, казалось бы, не согласуется с электронной конфигурацией t_{2g}^3 катионов Mn^{4+} , для которых перекрытие наполовину заполненных электронами t_{2g} -орбиталей должно приводить к сильному антиферромагнитному взаимодействию. Экспериментальным подтверждением этого могут служить перовскитоподобные оксиды CaMnO_3 ($T_N = 123$ К, $J_{\text{MnMn}} \approx -10$ К [11]) и SrMnO_3 ($T_N = 233$ К, $J_{\text{MnMn}} \approx -16$ К [12]), для которых антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов катионов Mn^{4+} происходит лишь за счет косвенных π -связей $\text{Mn}^{4+}\text{—O—Mn}^{4+}$.

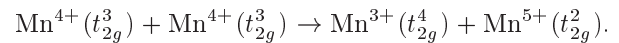
Покажем, что при анализе знака и силы косвенных обменных взаимодействий между катионами Mn^{4+} в структуре рассматриваемого манганита решающую роль играет угол обменных связей Mn—O—Mn . В соответствии с результатами нашей предыдущей работы [3] можно выделить три основные группы взаимодействий в зависимости от характера перекрытия $3d$ -орбиталей катионов Mn^{4+} с $2p$ -орбиталями разделяющего их аниона O^{2-} : π/π -, σ/σ - и σ/π -взаимодействия. Руководствуясь данными теоретических исследований [13], запишем выра-

жения для обменных интегралов, отвечающих этим взаимодействиям, и кратко остановимся на физической сути электронных процессов, лежащих в основе каждого из них.

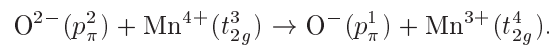
Обменный интеграл $J_{\pi\pi}$, связанный с π/π -взаимодействиями $t_{2g} \overset{\pi}{-} p \overset{\pi}{-} t_{2g}$, в которых принимают участие наполовину заполненные t_{2g} -орбитали обоих катионов Mn^{4+} , содержит два слагаемых:

$$J_{\pi\pi} = \{ J_{\pi\pi}^{kin} + J_{\pi\pi}^{halfcov} \}_{AF} \propto \frac{t_{pd\pi}^4}{\Delta_\pi^2} \times \left(\frac{2}{U_d} + \frac{4}{2\Delta_\pi + U_p} \right) \left(1 - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta \right). \quad (5)$$

Первое слагаемое, $J_{\pi\pi}^{kin}$, в выражении (5), называемое кинетическим обменом, связано с виртуальным переносом t_{2g} -электрона от одного катиона марганца к другому:



Второе слагаемое, $J_{\pi\pi}^{halfcov}$, связано с так называемым полуковалентным обменом, суть которого состоит в одновременном переносе двух электронов с p_π -орбитали аниона кислорода на спин-поляризованные t_{2g} -орбитали окружающих их катионов марганца:



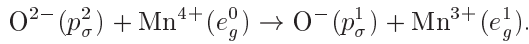
Фигурирующие в выражении (5) величины U_d и Δ_π — энергии, необходимые для осуществления рассматриваемых электронных переносов; $t_{pd\pi}$ — резонансный интеграл, отвечающий за ковалентное π -смешивание $t_{2g}(\text{Mn})$ - и $p_\pi(\text{O})$ -орбиталей; U_p — энергия отталкивания между двумя электронными дырками, локализованными на атоме кислорода. В соответствии с моделью Канамори—Гуденафа—Андерсона [14], оба слагаемых в левой части выражения (5) приводят к антиферромагнитному (AFM) взаимодействию в цепочках Mn—O—Mn , которое становится наиболее эффективным при $\vartheta \rightarrow 180^\circ$.

Обменный интеграл $J_{\sigma\sigma}$, связанный с σ/σ -взаимодействиями $e_g \overset{\sigma}{-} p \overset{\sigma}{-} e_g$, содержит единственное слагаемое $J_{\sigma\sigma}^{halfcov}$, отвечающее полуковалентному обмену [14] с участием спин-поляризованных незаполненных e_g -орбиталей:

$$J_{\sigma\sigma} = \{ J_{\sigma\sigma}^{halfcov} \}_{AFM} \propto \frac{t_{pd\sigma}^4}{\Delta_\sigma^2} \frac{J_H^{\text{Mn}}}{(2\Delta_\sigma + U_p)^2} \cos^2 \vartheta, \quad (6)$$

где $t_{pd\sigma}$ — резонансный интеграл между $e_g(\text{Mn})$ - и $p_\sigma(\text{O})$ -орбиталями, J_H^{Mn} — внутриатомный обмен-

ный интеграл Хунда, Δ_σ — энергия зарядового переноса



Поскольку переносимые с аниона O^{2-} p -электроны имеют противоположно направленные друг другу спины, данный тип взаимодействий приводит к антиферромагнитному упорядочению магнитных моментов катионов марганца.

Наконец, обменный интеграл $J_{\sigma\pi}$, связанный с σ/π -взаимодействиями $e_g - p - t_{2g}$, в которых принимает участие пустая e_g -орбиталь одного катиона Mn^{4+} и наполовину заполненная t_{2g} -орбиталь соседнего с ним катиона Mn^{4+} , содержит слагаемые кинетического $J_{\sigma\pi}^{kin}$ и полуковалентного $J_{\sigma\pi}^{halfcov}$ обменов:

$$J_{\sigma\pi} = \{J_{\sigma\pi}^{kin} + J_{\sigma\pi}^{halfcov}\}_{FM} \propto \frac{t_{pd\sigma}^2 t_{pd\pi}^2}{\Delta_\sigma \Delta_\pi} \times \left(\frac{4J_H^{Mn}}{U_d^2} + \frac{8J_H^{Mn}}{(\Delta_\sigma + \Delta_\pi + U_p)^2} \right) \sin^2 \vartheta. \quad (7)$$

Данное взаимодействие, имеющее наибольший вклад при $\vartheta \rightarrow 90^\circ$, обеспечивает ферромагнитное (FM) упорядочение магнитных моментов соседних катионов марганца.

К сожалению, в литературе отсутствует какая-либо информация об экспериментальных значениях или же о данных теоретических расчетов параметров, входящих в уравнения (5)–(7). Поэтому в наших расчетах мы воспользовались усредненными значениями этих параметров, полученных для других перовскитоподобных оксидных соединений, содержащих катионы Mn^{4+} :

$$t_{pd\sigma} = 2t_{pd\pi} = 1.5 \text{ эВ}, \quad U_d = 7.8 \text{ эВ},$$

$$U_p = 1.0 \text{ эВ}, \quad \Delta_\sigma \approx \Delta_\pi = 2.0 \text{ эВ}, \quad J_H^{Mn} = 2.4 \text{ эВ}.$$

В соответствии с угловой зависимостью обменных интегралов (5)–(7) взаимодействия между катионами Mn^{4+} будут носить антиферромагнитный характер при значениях углов обменных связей $Mn-O-Mn$, близких к 180° . При уменьшении угла ϑ ($\vartheta \rightarrow 90^\circ$) эти взаимодействия сначала ослабевают, а затем, при некотором критическом значении угла ϑ_J^{cr} , меняют знак и становятся ферромагнитными. Значение ϑ_J^{cr} можно оценить из следующего равенства:

$$\{J_{\pi\pi}^{kin} + J_{\pi\pi}^{halfcov}\}_{AFM} + \{J_{\sigma\sigma}^{halfcov}\}_{FM} = \{J_{\sigma\pi}^{kin} + J_{\sigma\pi}^{halfcov}\}_{FM}. \quad (8)$$

В результате подстановки в выражения (5)–(7) всех необходимых параметров и решения уравнения (8) мы получили критическое значение $\vartheta_J^{cr} = 138^\circ$, которое оказывается достаточно близким к величине $\vartheta_1 = 142^\circ$ [2], соответствующей углу обменных связей $Mn-O-Mn$ в незамещенном манганите. Несмотря на отсутствие надежных экспериментальных значений параметров, входящих в уравнения (5)–(7), полученный результат ($\vartheta_J^{cr} \approx \vartheta_1$) служит полуколичественным доказательством того, что в структуре $CaCu_3Mn_4O_{12}$ угол обменных связей $Mn-O-Mn$ попадает в область значений (рис. 7а), при которых антиферромагнитные взаимодействия между катионами марганца сначала ослабевают ($\vartheta \geq \vartheta_J^{cr}$), а затем меняют знак и становятся ферромагнитными ($\vartheta \leq \vartheta_J^{cr}$).

Поскольку зондовые атомы олова локализованы в позициях атомов марганца, может показаться странным, что, несмотря на слабые обменные взаимодействия $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$ ($J_{MnMn} = -0.6$ К), частичный вклад $h_{Mn}(0) = 40$ кЭ в сверхтонкое магнитное поле $H_{Sn}(0)$ на ядрах катионов Sn^{4+} от каждого из окружающих их катионов Mn^{4+} заметно превышает соответствующий вклад $h_{Cu}(0) = -22$ кЭ от катионов меди. Как было показано нами ранее [3], величина $h_{Mn}(0)$ может быть представлена в виде суперпозиции разных по знаку вкладов h_{Mn}^π и h_{Mn}^σ , имеющих, также как и рассмотренные выше обменные интегралы, разные угловые зависимости (рис. 7б). Однако, в отличие от обменных интегралов (рис. 7а), критическое значение угла $\vartheta_h^{cr} = 168^\circ$, при котором $h_{Mn}^\pi \approx h_{Mn}^\sigma$, т.е. суммарный частичный вклад h_{Mn} меняет знак, значительно больше величины $\vartheta_1 = 142^\circ$ (рис. 7б). Физическая причина этого (см. работу [3]) состоит в существенном различии значений параметров ковалентности $(a_{\sigma,Mn}^\uparrow)^2 - (a_{\sigma,Mn}^\downarrow)^2 = -0.008$ и $(a_{\pi,Mn}^\uparrow)^2 = 0.167$, отвечающих σ - и π -связям $Mn-O$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов проведенных исследований можно утверждать, что определяющими в формировании магнитной структуры двойного манганита $CaCu_3Mn_4O_{12}$ являются антиферромагнитные межподрешеточные взаимодействия $Cu^{2+}(\uparrow)-O-Mn^{4+}(\downarrow)$. Большое значение обменного интеграла $|J_{CuMn}| = 51$ К свидетельствует о высокой степени ковалентности связей $Cu-O$, образуемых катионами Cu^{2+} с квадратной кислородной координацией. Антиферромагнитный характер

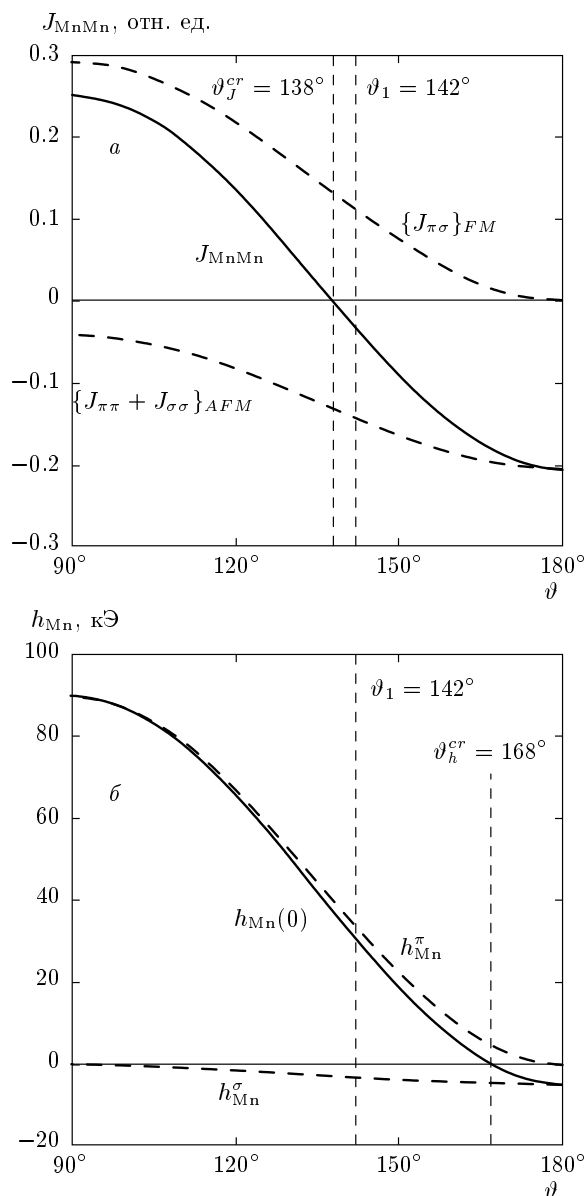


Рис. 7. Угловые зависимости различных вкладов в обменный интеграл J_{MnMn} (а) и вкладов h_{Mn}^π и h_{Mn}^σ в парциальное поле h_{Mn} (б)

слабых внутриподрешеточных взаимодействий $Mn^{4+}(\downarrow)-O-Mn^{4+}(\uparrow)$ качественно согласуется со структурными параметрами исследуемого манганита, среди которых определяющую роль играет угол обменных связей $Mn-O-Mn$. Полученные значения обменных интегралов позволили описать экспериментальные температурные зависимости как

сверхтонкого магнитного поля на ядрах зондовых атомов ^{119}Sn , так и намагниченности манганита $CaCu_3Mn_{3.96}Sn_{0.04}O_{12}$.

Авторы выражают благодарность Д. И. Хомскому за участие в обсуждении механизмов обменных взаимодействий в структуре исследованного манганита. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-02-00354-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. И. О. Троянчук, А. Н. Чобот, Кристаллография **42**, 1058 (1997).
2. Z. Zeng, M. Greenblatt, J. E. Sunstrom IV et al., J. Sol. St. Chem. **147**, 185 (1999).
3. В. С. Русаков, И. А. Пресняков, А. В. Соболев и др., ЖЭТФ **135**, 692 (2009).
4. В. С. Русаков, *Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем*, ИЯФ НЯЦ РК, Алматы (2000).
5. R. Ingals, A. Van der Woude, and G. A. Sawatzky, in *Mössbauer Isomer Shifts*, ed. by G. K. Shenoy, North-Holland, Amsterdam (1978), Ch. 7.
6. H. Shiraki, T. Saito, T. Yamada et al., Phys. Rev. B **76**, 140403(R) (2007).
7. V. Chechersky, A. Nath, I. Isaac et al., Phys. Rev. B **59**, 497 (1999).
8. J. M. D. Coey and G. A. Sawatzky, Phys. Stat. Sol. (b) **44**, 673 (1971).
9. R. Weht and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **65**, 014415 (2001).
10. С. Крупицка, *Физика ферритов и родственных им магнитных оксидов*, т. 1, Мир, Москва (1976).
11. A. J. Millis, Phys. Rev. B **55**, 6405 (1997).
12. O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik et al., Phys. Rev. B **64**, 134412 (2001).
13. S. V. Streltsov and D. I. Khomskii, Phys. Rev. B **77**, 064405 (2008).
14. J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, New York (1963).