

# ЗОНДОВАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ ДИАГНОСТИКА ЗАРЯДОВОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В МАНГАНИТАХ $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

*Я. С. Глазкова\*, В. С. Русаков, А. В. Соболев, М. Е. Мацнев,*

*А. М. Гапочка, Т. В. Губайдулина, И. А. Пресняков*

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

Поступила в редакцию 8 мая 2019 г.,  
после переработки 11 июня 2019 г.  
Принята к публикации 12 июня 2019 г.

Представлены результаты мессбауэровского исследования на ядрах зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  в манганитах  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Установлено, что для составов  $0 \leq x \leq 0.15$  в области структурного перехода  $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$  (при  $T \approx T_{CO}$ ) увеличение температуры приводит к уменьшению содержания ромбоэдрической фазы ( $R\bar{3}$ ) на фоне «зарождения» и постепенного увеличения доли кубической фазы ( $Im\bar{3}$ ), в которой за счет электронного обмена  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  все октаэдрические позиции марганца становятся эквивалентными. Предполагается, что увеличение частоты электронного обмена связано с ослаблением при  $x \rightarrow 0.4$  электрон-решеточного взаимодействия ян-теллеровских катионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Увеличение содержания меди приводит к резкому уменьшению температуры фазового перехода  $T_{CO}$ . Начиная с состава  $x \geq 0.4$ , в спектрах присутствует единственная компонента, отвечающая кубической фазе ( $Im\bar{3}$ ). На основании мессбауэровских данных построена фазовая  $T$ - $x$ -диаграмма.

DOI: 10.1134/S0044451019120083

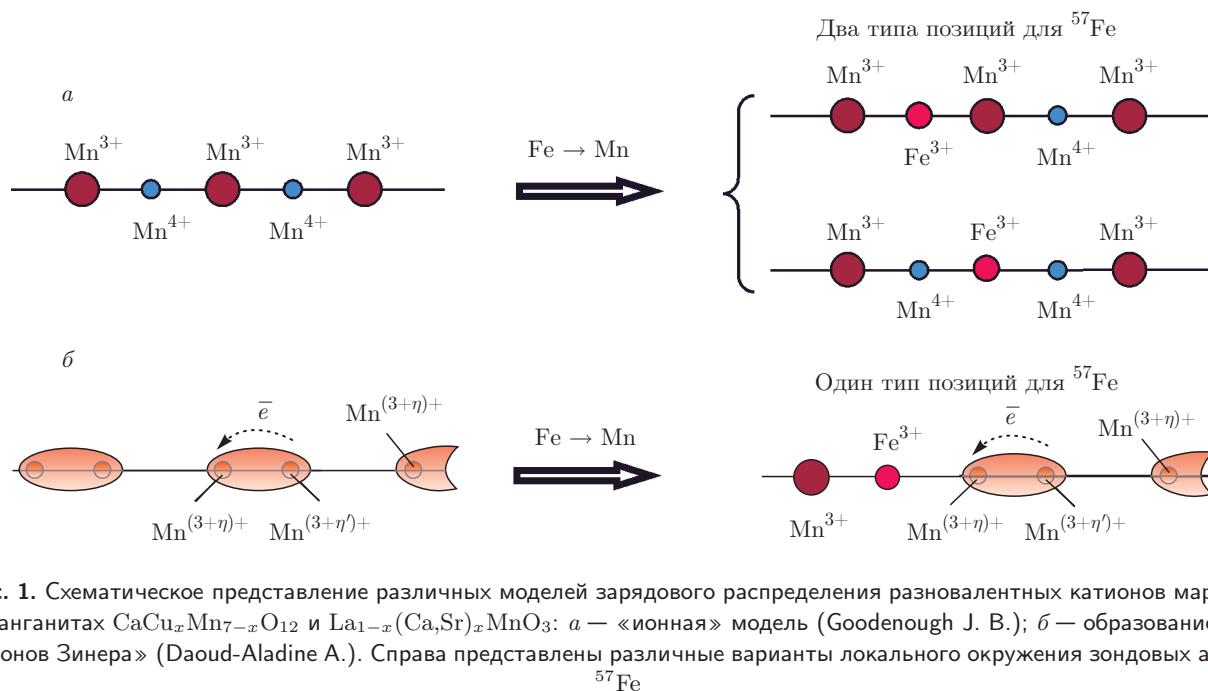
## 1. ВВЕДЕНИЕ

Перовскитоподобные манганиты, содержащие разновалентные катионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , привлекают к себе большое внимание с точки зрения фундаментальных исследований и весьма широких перспектив практического использования [1]. Большинство выполненных к настоящему времени экспериментальных и теоретических работ посвящено изучению большого семейства  $(\text{R},\text{A})\text{MnO}_3$  ( $\text{R} = \text{RЗЭ}$ ,  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) [2], многие представители которого проявляют эффект колоссального магнитосопротивления (CMR). Согласно современным представлениям, необычные электрические и магнитные функциональные характеристики этих соединений во многом связаны с наличием в их электронной подсистеме зарядовой, орбитальной и спиновой степеней свободы [3]. При определенном сочетании структурных параметров, таких

как степень искажения октаэдров ( $\text{MnO}_6$ ), длины связей  $\text{Mn-O}$  и углы в цепочках  $\text{Mn-O-Mn}$ , а также внешних термодинамических условий могут происходить зарядовое (charge ordering,  $T < T_{CO}$ ), орбитальное (orbital ordering,  $T < T_{OO}$ ) или спиновое ( $T < T_{C,N}$ ) упорядочения. При этом значения критических температур упорядочения  $T_{CO}$ ,  $T_{OO}$ ,  $T_{C,N}$  в существенной степени зависят как от кристаллохимических характеристик катионов  $\text{R}^{3+}$  и  $\text{A}^{2+}$ , так и от их относительного содержания  $[\text{R}^{3+}]/[\text{A}^{2+}]$  в манганитах. Подобные зависимости часто изображают в виде  $T$ - $x$ -диаграмм, подробное обсуждение которых можно найти в работах [2, 3].

В литературе обсуждаются две основные модели зарядового упорядочения [4, 5]. В первой, наиболее ранней из них, часто называемой «ионной», предполагается образование при  $T < T_{CO}$  двух индивидуальных зарядовых состояний  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , упорядоченных в октаэдрической подрешетке [6, 7] (рис. 1а). Локальная симметрия практически идеальных ( $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ ) и тетрагонально искаженных ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ ) анионных полиэдров является следствием специфики электронных конфигура-

\* E-mail: janglaz@bk.ru



**Рис. 1.** Схематическое представление различных моделей зарядового распределения разновалентных катионов марганца в манганитах  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$  и  $\text{La}_{1-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{MnO}_3$ : *a* — «ионная» модель (Goodenough J. B.); *b* — образование «поляронов Зинера» (Daoud-Aladine A.). Справа представлены различные варианты локального окружения зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$

ций разновалентных катионов марганца. Несмотря на наглядность и, казалось бы, внутреннюю непротиворечивость «ионной» модели, до сих пор ни один из резонансных рентгеновских методов, например, XAS или XANES [8], однозначно не подтвердил образование двух разновалентных состояний марганца. Кроме того, нейтронографические исследования монокристаллов  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  [9] показали практически полное совпадение длин связей  $\text{Mn-O}$  (1.955–1.960 Å) и значений параметра дисторсии  $\Delta_d \approx (6.51\text{--}6.99) \cdot 10^{-4}$  октаэдров ( $\text{Mn1O}_6$ ) и ( $\text{Mn2O}_6$ ) в моноклинной структуре при  $T < T_{CO} = 240$  К.

Позже была предложена альтернативная модель (bond-centered model) [9–11], в основе которой лежит предположение об образовании при  $T < T_{CO}$  упорядоченных «димеров»  $\text{Mn}^{(3+\eta)+}\text{-O-Mn}^{(3+\eta')+}$  — поляронов Зинера (Zener-polaron state [9]), внутри которых между катионами марганца осуществляется быстрый электронный перескок, который делает их практически неразличимыми ( $\delta \approx \delta'$ ) (рис. 1б). Однако и эту модель нельзя считать окончательной, поскольку данные ЯМР-исследования ядер  $^{17}\text{O}$  в манганите  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  [12] указывают на образование двух типов катионов марганца, т. е. в большей степени согласуются с «ионной» моделью. В ряде теоретических работ [4, 5] отмечалось, что обе модели являются лишь упрощенными «крайними» случаями более сложной реальной картины элек-

тронной структуры марганцевой подрешетки в области  $T < T_{CO}$ . Следует признать, что имеющийся в настоящее время экспериментальный материал не позволяет отдать предпочтение той или иной модели зарядового упорядочения.

Обычно зарядовое упорядочение сопровождается изменениями кристаллической и магнитной структур исследуемых соединений. На примере многих перовскитоподобных манганитов установлено, что наиболее важными структурными параметрами, влияющими на значение  $T_{CO}$ , являются длины  $R_{\text{Mn-O}}$  связей  $\text{Mn-O}$  и углы  $\vartheta$  в цепочках  $\text{Mn-O-Mn}$ . Оба этих параметра определяют ширину электронной зоны  $W \propto \cos \vartheta / (R_{\text{Mn-O}})^{7/2}$ , образующейся в результате перекрытия атомных  $3d(\text{Mn})$ - и  $2p(\text{O})$ -орбиталей. В литературе обсуждаются вопросы, связанные с влиянием на зарядовое упорядочение локальных и кооперативных ян-теллеровских (ЯТ) искажений октаэдров ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ ) [1–3]. Степень ЯТ-искажения и характер кооперативного упорядочения октаэдров ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ ) (кооперативный эффект ЯТ) в значительной степени зависят от химического состава манганитов, внешнего давления и температуры [1–3]. Наконец, особое внимание исследователей привлекает так называемое фазовое расслоение, т. е. образование для одной структуры микрообластей (доменов) с разным относительным содержанием разновалентных катионов  $[\text{Mn}^{4+}]/[\text{Mn}^{3+}]$ , которые могут обладать различным характером элек-

тронной проводимости и магнитного упорядочения.

Для понимания сложных механизмов, лежащих в основе зарядового упорядочения, перед исследователями стоит задача поиска новых семейств манганитов, содержащих разновалентные катионы  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Примером таких систем являются так называемые «двойные» перовскитоподобные манганиты  $AC_3B_4O_{12}$ , в которых крупные диамагнитные катионы А (=  $La^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ...) занимают позиции с искаженной додекаэдрической кислородной координацией, ян-теллеровские катионы С (=  $Mn^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) располагаются в позициях с квадратным кислородным окружением, а разновалентные катионы  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  занимают октаэдрические позиции ( $BO_6$ ) с различной степенью искажения [13]. Наиболее важной отличительной особенностью этих соединений является то, что их физические свойства определяются не только внутримолекулярными взаимодействиями В–О–В, как это происходит в случае перовскитоподобных оксидов  $R_{1-x}A_xMnO_3$ , но также и межмолекулярными взаимодействиями С–О–В. Варьирование составов подрешеток «А» и «С» позволяет с одной стороны менять относительное содержание разновалентных катионов  $Mn^{4+}$  и  $Mn^{3+}$ , с другой — влиять на силу С–О–В-взаимодействий, которые за счет конкуренции с обменными В–О–В-взаимодействиями приводят к необычным магнитным свойствам рассматриваемых оксидов [13].

Особое внимание исследователей привлекают медьсодержащие двойные манганиты  $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) [13], в которых ян-теллеровские катионы  $Cu^{2+}$  занимают позиции с квадратной кислородной координацией. Интерес к этому семейству твердых растворов связан с возможностью существенного варьирования их магнитных и электрических свойств при различных степенях замещения ( $x$ ) катионами меди [13]. Ранее для исследования локальной структуры одного из крайних членов семейства  $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) — двойного манганита  $CaMn_7O_{12}$  ( $x = 0$ ) — мы использовали зондовую мессбауэровскую спектроскопию на ядрах  $^{57}Fe$  [14, 15]. Показано, что зондовые атомы  $^{57}Fe$  стабилизируются в трехвалентном высокоспиновом состоянии, замещая в структуре данного манганита катионы  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в октаэдрической подрешетке. Важно отметить, что сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров зондовых атомов  $^{57}Fe$  оказались очень чувствительными к особенностям локального окружения замещаемых ими разновалентных катионов марганца в октаэдрах ( $Mn^{3+}O_6$ ) и ( $Mn^{4+}O_6$ ). С

помощью этого метода установлено сосуществование ромбоэдрической ( $R\bar{3}$ ) и кубической ( $Im\bar{3}$ ) фаз  $CaMn_7O_{12}$  в области структурного перехода  $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$ , вызванного протеканием в октаэдрической подрешетке быстрых электронных перескоков  $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$  [13, 16, 17].

Целью настоящей работы является детальное мессбауэровское исследование на ядрах зондовых атомов  $^{57}Fe$  эволюции локальной структуры манганитов  $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), а также анализ механизмов протекания зарядового упорядочения в области температур структурного фазового перехода.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез допированных зондовыми атомами  $^{57}Fe$  (1 ат. % по отношению к атомам  $Mn$  в октаэдрической подрешетке) образцов  $CaCu_xMn_{6.96-x}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) осуществлялся в несколько стадий. На первой стадии проводилось растворение стехиометрической смеси солей  $CaCO_3$ ,  $MnC_2O_4$  и  $Cu(NO_3)_2$  в избытке концентрированной азотной кислоты. К полученному раствору нитратов добавлялось рассчитанное количество раствора нитрата  $^{57}Fe(NO_3)_3$ , предварительно приготовленного путем растворения обогащенного изотопом  $^{57}Fe$  металлического железа в азотной кислоте. Затем полученный гомогенный раствор смеси прекурсоров упаривался, высушивался и прокаливался в течение 2 ч в печи при  $T = 600^\circ C$  в токе кислорода. На последнем этапе синтеза к образовавшейся гомогенной смеси оксидов металлов добавляли хлорид калия ( $KCl$ , 10 масс. %), из полученного порошка прессовались таблетки, которые затем отжигались в токе кислорода в течение 48 ч при  $T = 950^\circ C$ .

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов подтвердили отсутствие каких-либо посторонних примесных фаз. Полученные при их индентификации параметры ромбоэдрической решетки практически не отличались от соответствующих значений для недопированных железом образцов  $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$  [18–20]. Индентификация рентгенограмм в рамках двух пространственных групп  $R\bar{3}$  (при  $0 \leq x \leq 0.3$ ) и  $Im\bar{3}$  (при  $x \geq 0.4$ ) не позволило зафиксировать каких-либо существенных изменений параметров ячеек по сравнению с литературными данными для недопированных  $^{57}Fe$  образцов  $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$ .

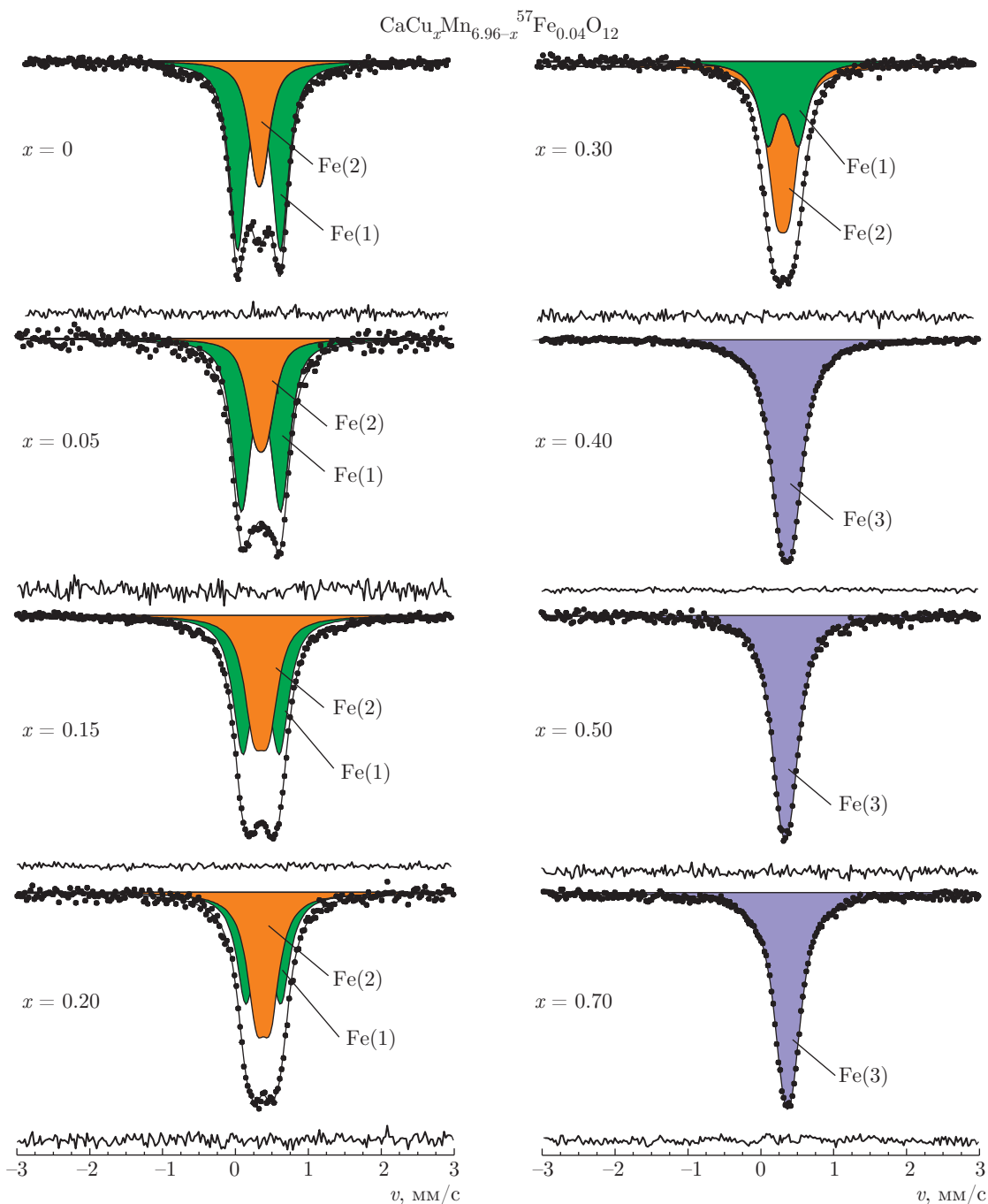


Рис. 2. Модельная расшифровка мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в манганитах состава ( $x = 0-0.70$ ), измеренных при  $T = 275 \text{ K}$

Мессбауэровские спектры на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  измерялись на спектрометре MS-1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений. Для обработки и анализа мессбауэровских данных были использованы методы модельной расшифровки спектров, реализо-

ванные в программе SpectrRelax [21,22]. Химические сдвиги мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в исследуемых образцах приведены относительно  $\alpha\text{-Fe}$  при комнатной температуре.

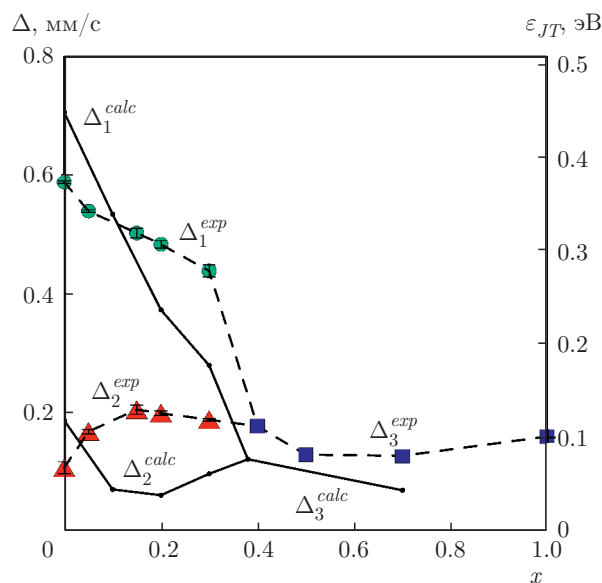
**Таблица.** Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров  $^{57}\text{Fe}$  образцов  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) при  $T = 275 \text{ K}$

$x$	Позиция $^{57}\text{Fe}$	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$I$ , %
0.00	Fe(1)	0.38(1)	0.59(1)	71(1)
	Fe(2)	0.39(1)	0.12(1)	29(1)
0.05	Fe(1)	0.38(1)	0.54(1)	70(1)
	Fe(2)	0.38(1)	0.17(1)	30(1)
0.15	Fe(1)	0.37(1)	0.46(1)	58(2)
	Fe(2)	0.37(1)	0.26(1)	42(2)
0.2	Fe(1)	0.38(1)	0.48(1)	50(2)
	Fe(2)	0.38(1)	0.20(1)	50(2)
0.3	Fe(1)	0.38(1)	0.42(1)	41(1)
	Fe(2)	0.38(1)	0.18(1)	59(1)
0.4	Fe(3)	0.38(1)	0.18(1)	100
0.5	Fe(3)	0.39(1)	0.15(1)	100
0.7	Fe(3)	0.37(1)	0.15(1)	100

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Согласно результатам мессбауэровских измерений образцов  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), проведенных в области температур выше точек магнитного упорядочения ( $T_N$ ,  $T_C$ ), все исследуемые нами составы манганитов условно можно разделить на две группы.

К первой группе относятся образцы составов  $x = 0, 0.05, 0.15, 0.2, 0.3$ , спектры которых при  $T = 275 \text{ K}$  представляют собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов Fe(1) и Fe(2) (рис. 2). В соответствии с результатами наших предыдущих исследований [14, 15], оба парциальных спектра соответствуют зондовым катионам железа  $\text{Fe}^{3+}$ , локализованным в двух разных октаэдрических позициях ромбоэдрической фазы ( $R\bar{3}$ ). Парциальный спектр Fe(1) с наибольшим значением квадрупольного расщепления  $\Delta_1$  (таблица) отвечает катионам  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающим ян-теллеровские катионы  $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1)$  в искаженных октаэдрах ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ ). Второй парциальный спектр Fe(2) (рис. 2) соответствует катионам  $\text{Fe}^{3+}$  в практически неискаженных октаэдрах ( $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ ). Расшифровка спектров показала, что все значения химических сдвигов  $\delta_1$  и  $\delta_2$ , в пределах ошибки измерения, совпадают друг с другом и практически не изменяются с составом ( $x$ ) манганитов. В то же время, значения квадрупольных расщепле-



**Рис. 3.** Экспериментальные ( $\Delta_{1,2}^{exp}$ ) и расчетные ( $\Delta_{1,2}^{calc}$ ) зависимости значений квадрупольных расщеплений парциальных квадрупольных дублетов Fe(1) и Fe(2) от состава ( $x$ ) манганитов

ний  $\Delta_{1,2}$  (рис. 3) оказываются чувствительными к содержанию в исследуемых образцах катионов меди.

Начиная с некоторой температуры  $T^*$  в области температур структурного фазового перехода  $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$  (при  $T^* < T_{CO}$ ) в спектрах манганитов первой группы появляется третья компонента Fe(3), вклад которой резко увеличивается с температурой, достигая максимального значения  $I_3 \approx 100\%$  при  $T = T_{CO}$  (рис. 4). Ранее при исследовании манганита  $\text{CaMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  [14, 15] мы показали, что парциальный спектр Fe(3) отвечает зондовым катионам  $\text{Fe}^{3+}$ , стабилизированным в кубической фазе ( $Im\bar{3}$ ), в которой из-за электронных перескоков  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  все октаэдрические позиции марганца становятся структурно эквивалентными. Как и в случае не замещенного медью манганита  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  ( $x = 0$ ), для составов  $x = 0.05$  и  $x = 0.15$  также существует узкая область температур  $\Delta T_{CO} = (T_{CO} - T^*)$ , в которой сосуществуют ромбоэдрическая и кубическая фазы (рис. 5). Как следует из построенной на основании мессбауэровских данных  $T$ - $x$ -диаграммы (рис. 6), по мере увеличения  $x$  температура  $T_{CO}$ , выше которой полностью исчезает фаза  $R\bar{3}$ , монотонно уменьшается.

Следует отметить, что согласно данным дифракции синхротронного излучения для составов  $x = 0.2$  и  $x = 0.3$  вплоть до самых низких температур со-

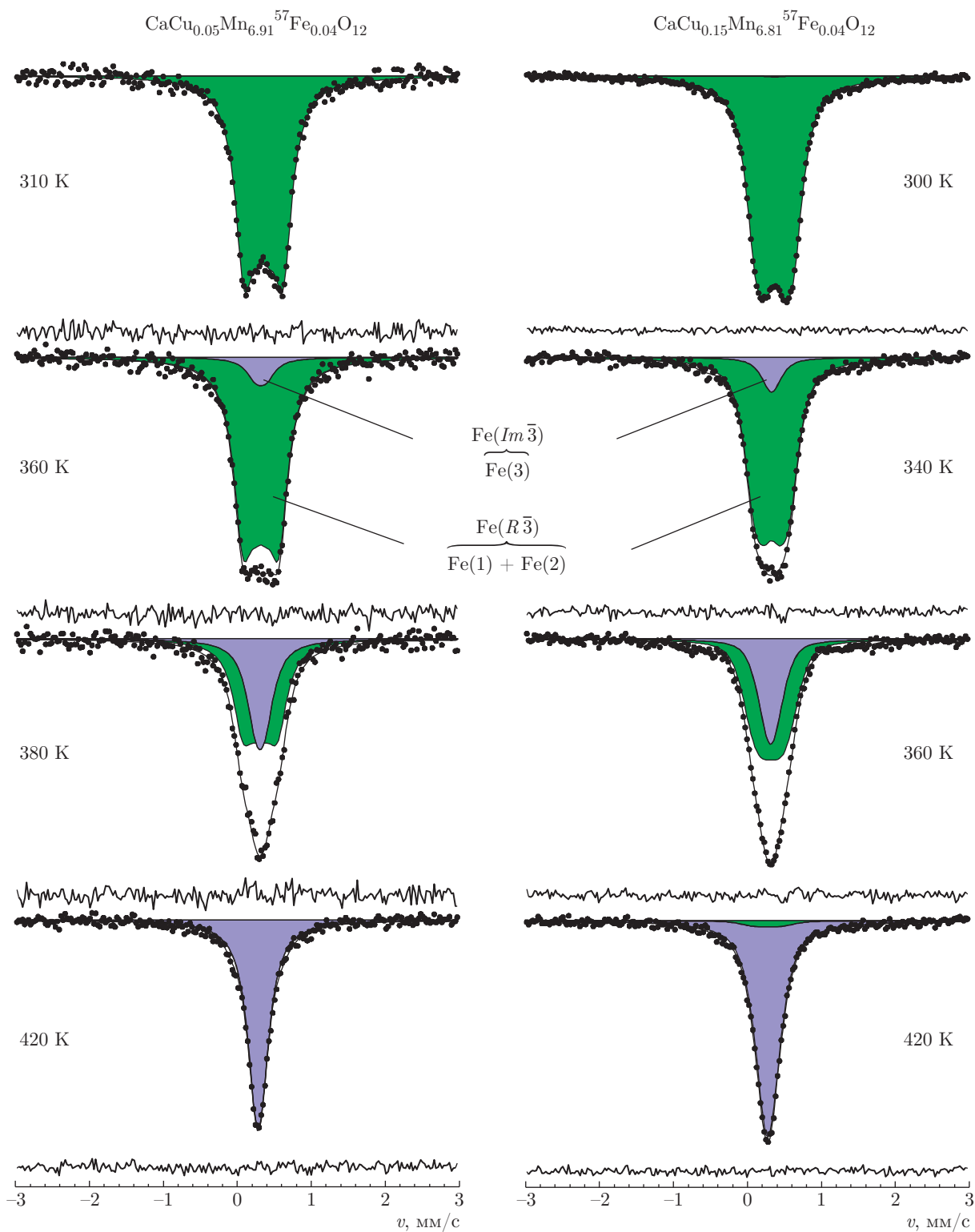
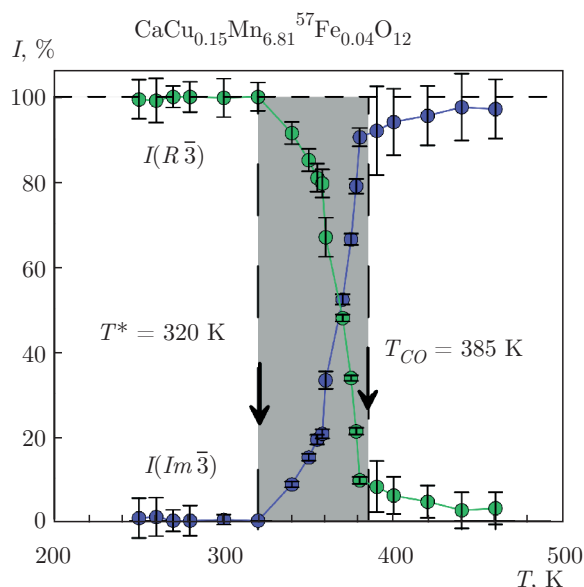
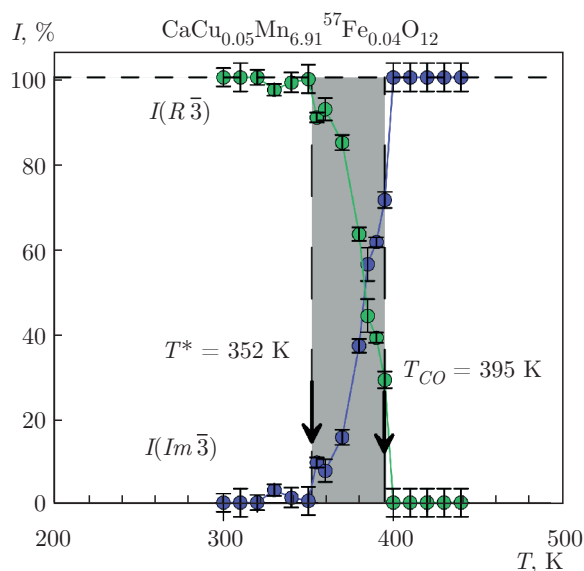
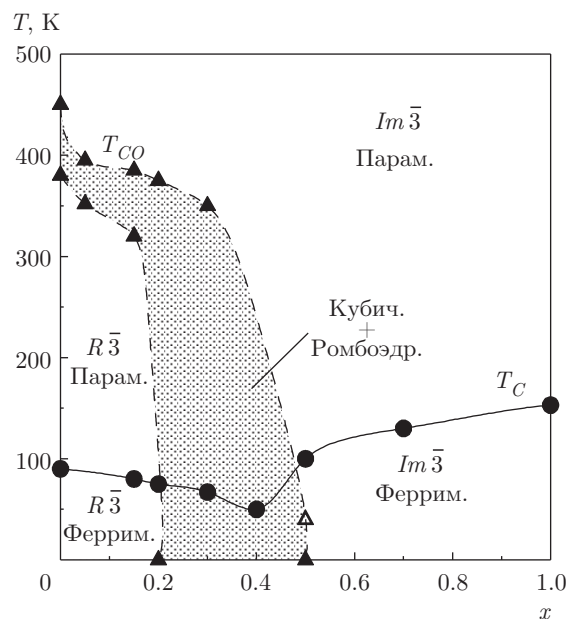


Рис. 4. Модельная расшифровка спектров манганитов  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  ( $x = 0.05, 0.15$ ), измеренных в области температур структурного фазового перехода ( $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$ )



**Рис. 5.** Температурные зависимости относительных интенсивностей ( $I_i$ ) парциальных спектров  $\text{Fe}(Im\bar{3})$  и  $\text{Fe}(R\bar{3})$ , соответствующих кубической ( $Im\bar{3}$ ) и ромбоэдрической ( $R\bar{3}$ ) фазам  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  ( $x = 0.05, 0.15$ )

существуют ромбоэдрическая и «низкотемпературная» кубическая фазы [19, 20]. В то же время, наши мессбауэровские исследования этих составов показывают присутствие в их спектрах двух квадрупольных дублетов Fe(1) и Fe(2), по своим параметрам отвечающих ромбоэдрической фазе  $R\bar{3}$ . Для объяснения этого противоречия необходимо отметить, что при низких температурах электронные перескоки  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  должны быть полностью «замороженными». Таким образом, присут-



**Рис. 6.** Обобщенная  $T$ - $x$ -диаграмма областей существования различных фаз системы  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), построенная на основании результатов мессбауэровских измерений

ствующая на дифрактограммах синхротронного излучения при низких температурах кубическая фаза будет иметь структуру, в которой разновалентные катионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  занимают разупорядоченные позиции в октаэдрической подрешетке. Можно предположить, что при замещении в таких позициях катионов марганца на катионы  $\text{Fe}^{3+}$  со сферически-симметричной высокоспиновой электронной конфигурацией  $d^5$  последние будут «подстраивать» свое октаэдрическое кислородное окружение ( $\text{Fe}^{3+}\text{O}_6$ ) до того, которое характерно для их собственных оксидных фаз. По-видимому, сверхтонкие параметры зондовых катионов  $\text{Fe}^{3+}$ , находящихся в таком кислородном окружении разупорядоченной кубической фазы  $Im\bar{3}$ , будут близки к соответствующим параметрам катионов железа, замещающих  $\text{Mn}^{4+}$  в практически не искаженных кислородных полиэдрах ( $\text{MnO}_6$ ) ромбоэдрической фазы. Как результат, в экспериментальном спектре следует ожидать появления двух квадрупольных дублетов. Первый дублет Fe(1) соответствует катионам  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающим ян-теллеровские катионы  $\text{Mn}^{3+}$  в упорядоченной ромбоэдрической фазе. Второй дублет Fe(2) представляет собой суперпозицию двух парциальных компонент с близкими параметрами, соответствующих катионам  $\text{Fe}^{3+}$  в симметричных позициях ( $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ ) фазы  $R\bar{3}$ , а также замещающих кати-

оны  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в структурно-неупорядоченной фазе  $Im\bar{3}$ . При переходе в область высоких температур  $T > T_{CO}$ , из-за быстрого электронного переноса  $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ , все октаэдрические позиции марганца становятся эквивалентными, и оба квадрупольных дублета Fe(1) и Fe(2) трансформируются в единственный дублет Fe(3) с небольшим квадрупольным расщеплением.

В спектрах манганитов второй группы, составы которых находятся в диапазоне  $0.4 \leq x \leq 1$ , во всей парамагнитной области температур ( $T > T_N$ ) присутствует единственная компонента Fe(3) (рис. 2). Этот результат полностью согласуется с данными дифракции синхротронного излучения [19, 20], согласно которым все обозначенные составы имеют кубическую структуру. На основании мессбауэровских данных можно утверждать, что в структуре этих манганитов все зондовые катионы  $Fe^{3+}$  занимают эквивалентные позиции.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как и для ранее исследованного нами оксида  $CaMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$  [14, 15], можно предположить, что присутствующие в спектрах манганитов  $CaCu_xMn_{6.96-x}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.2, 0.3$ ) квадрупольные дублеты Fe(1) и Fe(2) относятся к зондовым катионам  $Fe^{3+}$ , замещающим соответственно катионы  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в подрешетке с октаэдрическим кислородным окружением. На рис. 3 вместе со значениями квадрупольных расщеплений  $\Delta_1^{exp}$  и  $\Delta_2^{exp}$  приведены теоретические значения  $\Delta_1^{calc}$  и  $\Delta_2^{calc}$ :

$$\Delta^{calc} = (1 - \gamma_\infty) \frac{eQ|V_{ZZ}|}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\gamma_\infty$  — фактор антиэкранирования Штернхеймера,  $eQ$  — квадрупольный момент ядра  $^{57}Fe$  в первом возбужденном состоянии:  $V_{ZZ}, V_{YY}, V_{XX}$  — главные компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах  $^{57}Fe$ , обусловленного искажениями их атомного окружения в кристалле,  $\eta = (V_{YY} - V_{XX})/V_{ZZ}$  — параметр асимметрии, при этом  $|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$ . Для расчета параметров ГЭП мы использовали структурные данные для незамещенных манганитов  $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$  [18–20]. Расчеты проводились в рамках «ионной» модели, подробное описание которой можно найти в наших предыдущих работах [15, 23].

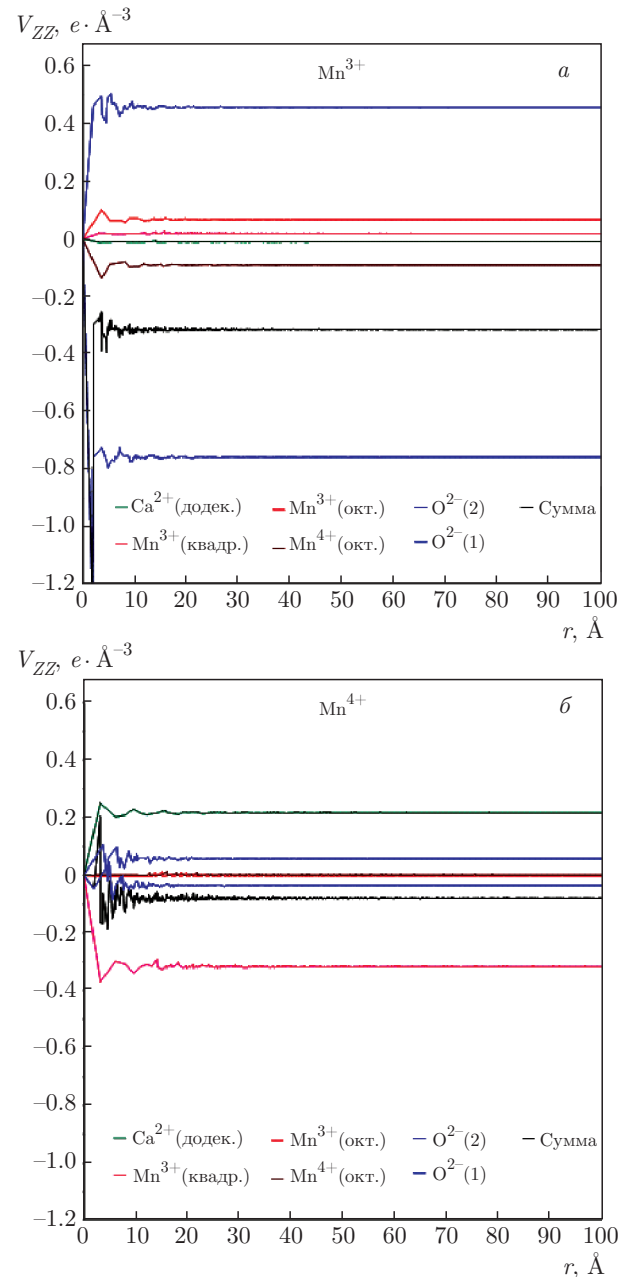


Рис. 7. Компоненты тензора ГЭП ( $V_{ZZ}$ ) от ионов  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $O^{2-}(1,2)$  внутри сферы радиуса  $r$ , рассчитанные для позиций катионов  $Mn^{3+}$  (а) и  $Mn^{4+}$  (б) в октаэдрической подрешетке манганита  $CaMn_7O_{12}$

Несмотря на различие рассчитанных  $\Delta_{1,2}^{calc}$  и экспериментальных  $\Delta_{1,2}^{exp}$  значений квадрупольных расщеплений, их отношения  $\Delta_1^{calc}/\Delta_2^{calc}$  и  $\Delta_1^{exp}/\Delta_2^{exp}$  согласуются друг с другом, а также наблюдается согласованное изменение зависимостей  $\Delta_{1,2}^{calc}$  и  $\Delta_{1,2}^{exp}$  от состава  $x$  образцов  $CaCu_xMn_{6.96-x}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$  (рис. 3). Данный результат демонстрирует чувстви-



тельность параметров сверхтонких взаимодействий ядер  $^{57}\text{Fe}$  не только к симметрии их локального окружения замещаемых ими катионов марганца, но также и к характеру изменения этого окружения с составом исследуемых манганитов. Расхождение значений  $\Delta_{1,2}^{calc}$  и  $\Delta_{1,2}^{exp}$  может быть связано с грубостью «ионной» модели, а также с неопределенностью значений  $\gamma_\infty$  и  $eQ$ , входящих в уравнение (1). Для того чтобы выяснить, какие из ионов оказывают наибольшее влияние на величины квадрупольных расщеплений парциальных спектров Fe(1) и Fe(2), мы рассчитали парциальные главные компоненты  $\{V_{ii}\}_{i=x,y,z}$  тензора ГЭП от отдельных ионов в кристаллографических позициях 3a ( $\text{Ca}^{2+}$ ), 9e ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ), 9d ( $\text{Mn}^{3+}$ ) и 3b ( $\text{Mn}^{4+}$ ), расположенных внутри сферы радиуса  $r = 100 \text{ \AA}$ . В качестве примера на рис. 7 приведены зависимости наибольшей по величине компоненты  $V_{ZZ}(r)$  для образца  $\text{CaMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ .

Анализ полученных данных показывает, что для позиций катионов  $\text{Mn}^{4+}$ , ближайшее анионное окружение которых представляет собой практически неискаженные полиэдры ( $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ ), наибольший вклад в ГЭП обусловлен катионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  с квадратной ( $\text{MnO}_4$ ) и додекаэдрической ( $\text{CaO}_{12}$ ) координацией. В случае же ян-теллеровских катионов  $\text{Mn}^{3+}$  наибольшее влияние на значения ГЭП оказывают ионы  $\text{O}^{2-}(1,2)$  (рис. 7), образующие тетрагонально-искаженные октаэдры ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ ) с четырьмя удлинненными  $\langle \text{Mn}-\text{O}(1) \rangle \approx 2.06 \text{ \AA}$  и двумя короткими  $\langle \text{Mn}-\text{O}(2) \rangle \approx 1.88 \text{ \AA}$  связями  $\text{Mn}-\text{O}(i)$  [18–20]. Таким образом, наблюдаемое высокое значение  $\Delta_1$  в первую очередь связано с сильным тетрагональным искажением полиэдров ( $\text{Fe}(1)\text{O}_6$ ), которое «наследуется» у катионов марганца. Заметим, что, в отличие от ян-теллеровских катионов  $\text{Mn}^{3+}$ , замещающие их катионы  $\text{Fe}^{3+}$  обладают симметричной электронной конфигурацией, тем не менее, их локальное кислородное окружение остается таким же искаженным, как и в случае октаэдров ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ ). Данный результат обусловлен кооперативным характером ян-теллеровского искажения октаэдров ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ ), которое способствует понижению упругой энергии кристаллической решетки.

Согласованное расположение в структуре искаженных октаэдров ( $\text{MnO}_6$ ) приводит к орбитальному упорядочению катионов марганца [1–3], в результате которого происходит снятие двукратного вырождения по энергии  $e_g$ -орбиталей  $|z^2\rangle$  и  $|x^2 - y^2\rangle$  с образованием новых электронных состояний [24]:

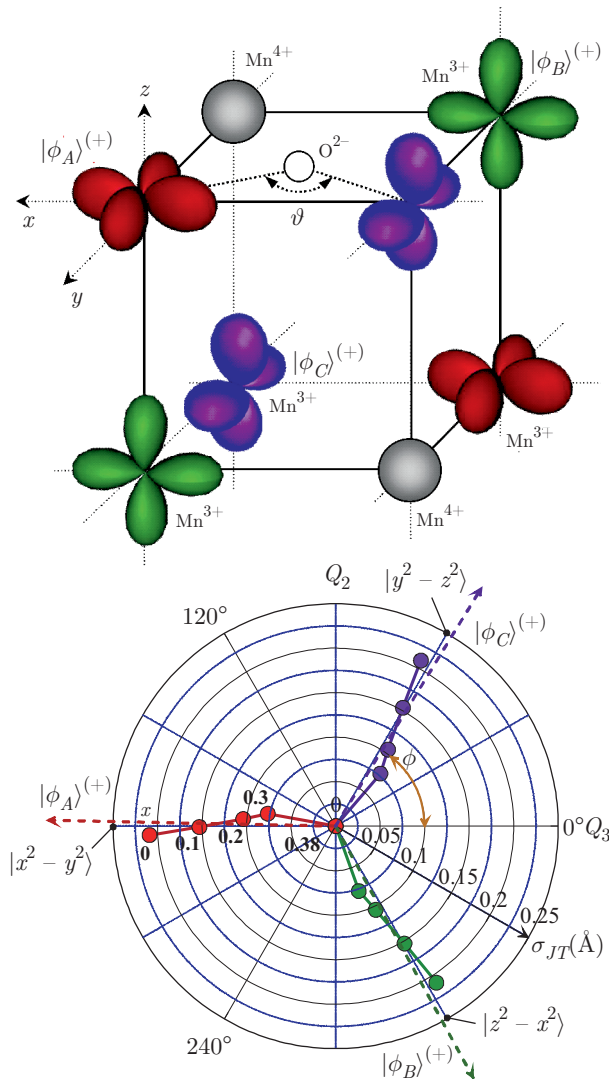


Рис. 8. а) Схема орбитального упорядочения катионов в октаэдрической подрешетке  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ ; б) конфигурационное пространство ( $Q_2, Q_3$ ) мод нормальных колебаний в полиэдрах ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ ) (отложены значения параметра дисторсии ( $\sigma_{JT}$ ), угла «орбитального смешивания» ( $\phi$ ) и координаты, отвечающие основному состоянию катионов  $\text{Mn}^{3+}$ )

$$\begin{aligned} |\phi_i\rangle^{(+)} &= \cos(\phi_i/2)|z^2\rangle + \sin(\phi_i/2)|x^2 - y^2\rangle, \\ |\phi_i\rangle^{(-)} &= \sin(\phi_i/2)|z^2\rangle + \cos(\phi_i/2)|x^2 - y^2\rangle, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $|\phi_i\rangle^{(+)}$  и  $|\phi_i\rangle^{(-)}$  — волновые функции соответствующих электронных состояний для катионов  $\text{Mn}^{3+}$  в  $i$ -й позиции элементарной ячейки (рис. 8а). Значение углов  $\phi_i$  определяется как

$$\phi_i = - [\text{tg}^{-1} (Q_{2(i)}/Q_{3(i)})],$$

где

$$Q_{2(i)} \equiv (l_{x(i)} - l_{y(i)}),$$

$$Q_{3(i)} \equiv (2l_{z(i)} - l_{x(i)} - l_{y(i)}) / \sqrt{3}$$

— нормальные моды орторомбического искажения октаэдров ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ ) ( $l_{x(i)}, l_{y(i)}, l_{z(i)}$  — длины связей  $\text{Mn}-\text{O}$  вдоль соответствующих осей); индексы «+» и «-» соответствуют основному (заполненная орбиталь) и возбужденному (пустая орбиталь) состояниям.

В случае манганитов  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$  с ромбоэдрической структурой ( $R\bar{3}$ ) катионы ( $\text{Mn}^{3+}$ )<sub>9d</sub> занимают в псевдокубической элементарной ячейке три эквивалентные позиции, обозначенные на рис. 8а как А, В, С. Воспользовавшись известными из литературы структурными данными для составов  $0 \leq x \leq 0.38$  [18–20], мы рассчитали моды  $Q_{3(i)}$  и  $Q_{2(i)}$ , с помощью которых для каждой  $i$ -й позиции были определены значения углов  $\phi_i$ , а также параметры дисторсии  $\sigma_{0(i)} = (Q_{3(i)}^2 + Q_{2(i)}^2)^{1/2}$ , характеризующие степень искажения октаэдров ( $\text{MnO}_6$ ). Полученные таким образом значения  $\phi_i$  и  $\sigma_{0(i)}$  представлены в виде полярной диаграммы (рис. 8б), из которой видно, что для составов  $0 \leq x \leq 0.3$  основной вклад в заполненные состояния «+» дают атомные орбитали:

$$|\phi_A\rangle \propto |x^2 - y^2\rangle, \quad |\phi_B\rangle \propto |z^2 - x^2\rangle, \quad |\phi_C\rangle \propto |y^2 - z^2\rangle,$$

согласуясь тем самым с локальной симметрией «сжатых» октаэдров ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ ). Увеличение содержания катионов  $\text{Cu}^{2+}$  (увеличение концентрации  $\text{Mn}^{4+}$  в октаэдрической подрешетке) практически не сказывается на характере тетрагонального искажения полиэдров ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ ), но вызывает существенное понижение степени тетрагонального искажения ( $\sigma_0$ ) (рис. 8б), вызванного эффектом Яна–Теллера. Энергия ян-теллеровской стабилизации ( $\varepsilon_{JT}$ ) может быть оценена с помощью следующего выражения [25–27]:

$$\varepsilon_{JT} \approx \frac{2e}{7} \sqrt{\frac{5}{\pi}} A_{20} \langle r^2 \rangle_{3d}, \quad (3)$$

где  $\langle r^2 \rangle_{3d}$  — среднее значение квадрата расстояния от электрона до ядра для 3d-орбиталей ( $\langle r^2 \rangle_{3d}(\text{Mn}^{3+}) = 0.3535 \text{ \AA}^2$ ),  $A_{20}$  — разность радиальных интегралов второго порядка [25–27].

Как уже было отмечено, изовалентное замещение  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$  в решетках оксидов  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ , обладающих определенной «жесткостью», не приводит к восстановлению кубической симметрии полиэдров ( $\text{Fe}^{3+}\text{O}_6$ ), оставляя тем самым  $x^2 - y^2$ - и  $z^2$ -орбитали  $\text{Fe}^{3+}$  невырожденными.

Входящий в уравнение (3) параметр  $A_{20}$  может быть независимо оценен из модуля  $|V_{ZZ}|$  главной компоненты тензора ГЭП, которая, как было показано выше, определяется в основном степенью тетрагонального искажения октаэдров ( $\text{FeO}_6$ ):

$$|V_{ZZ}| \approx \left| \sum_i \frac{Z_i(3 \cos^2 \theta_i - 1)}{R_i^3} \right| = \sqrt{\frac{5}{\pi}} A_{20}, \quad (4)$$

где  $R_i$  — расстояние  $\langle \text{Fe}-\text{O}_{(i)} \rangle$  в полиэдре ( $\text{FeO}_6$ ),  $Z_i$  — заряд анионов кислорода (принимался равным формальному заряду  $-2$ ),  $\theta_i$  — полярный угол, определяющий положение  $i$ -го аниона  $\text{O}^{2-}$  в локальной системе ГЭП, в которой ось  $Z$  совпадает с осью тетрагонального искажения октаэдров ( $\text{MnO}_6$ ).

Несмотря на приближенный характер этого уравнения, его использование в комбинации с выражением (1) позволяет из экспериментальной величины расщепления  $\Delta_1^{exp}$  провести оценочные расчеты энергии  $\varepsilon_{JT}$ , получая тем самым информацию о характере изменения энергетики ян-теллеровской стабилизации катионов  $\text{Mn}^{3+}$  при вариации состава манганитов. На рис. 3, наряду с экспериментальными значениями  $\Delta_{1,2}^{exp}$ , отложены рассчитанные с помощью (1) и (4) значения энергий  $\varepsilon_{JT}$  для катионов  $\text{Mn}^{3+}$  в октаэдрической подрешетке  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Для того чтобы убедиться в реалистичности проводимых выше оценочных расчетов, мы воспользовались ранее полученными результатами мессбауэровского исследования допированного манганита  $\text{LaMn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  [28], для которого величина квадрупольного расщепления спектров зондовых катионов  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  составляет  $\Delta \approx 1.09 \text{ мм/с}$  (при  $T = 300 \text{ К}$ ). С помощью уравнений (1) и (4) была рассчитана энергия ян-теллеровской стабилизации  $\varepsilon_{JT}^{MS} \approx 0.69 \text{ эВ}$ . С другой стороны, эта же энергия может быть рассчитана в приближении «среднего поля» [1, 29, 30]:

$$\varepsilon_{JT}^{MF} = 2\lambda \sqrt{Q_2^2 + Q_3^2} = 2\lambda \sigma_{JT}, \quad (5)$$

где  $\sigma_{JT}$  — амплитуда ЯТ-деформации,  $\lambda$  — постоянная ЯТ-взаимодействия. Известно, что манганит  $\text{LaMnO}_3$  (при  $T < T_{JT}$ ) имеет упорядоченную  $x^2/y^2$  — орбитальную структуру с величиной амплитуды ЯТ-деформации полиэдров ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ )  $\sigma_{JT} = 0.432 \text{ \AA}$  [29]. В работе [29] было также рассчитано значение константы  $\lambda = 0.73$ . Подставляя значения этих параметров в уравнение (5), получаем оценку энергии  $\varepsilon_{JT}^{MF} \approx 0.69 \text{ эВ}$ , которая находится в хорошем согласии с аналогичной величиной  $\varepsilon_{JT}^{MS}$ , определенной из мессбауэровских данных. Полученный результат ни в коей мере не означает, что зондовая

мессбауэровская спектроскопия способна заменить традиционные экспериментальные методы определения  $\epsilon_{JT}$ , например, оптическую спектроскопию. Однако можно с определенной уверенностью утверждать, что комбинированное использование структурных и мессбауэровских данных в ряде случаев оказывается полезным для получения информации о динамике локальной электронной структуры исследуемых фаз.

Воспользовавшись экспериментальными значениями квадрупольных расщеплений  $\Delta_1^{exp}$  парциальных спектров Fe(1) для ромбоэдрических фаз  $\text{CaMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  ( $\Delta_1^{exp} = 0.59(1)$  мм/с) и  $\text{CaCu}_{0.1}\text{Mn}_{6.86}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  ( $\Delta_1^{exp} = 0.52(1)$  мм/с), мы рассчитали значения энергий ЯТ-стабилизации для катионов марганца  $\text{Mn}^{3+}$  в полиэдрах ( $\text{MnO}_6$ ):  $\epsilon_{JT}^{MS}(x=0) = 0.37$  эВ и  $\epsilon_{JT}^{MS}(x=0.1) = 0.33$  эВ. Далее, используя структурные данные для этих же составов  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  ( $\sigma_{JT} = 0.302 \text{ \AA}$ ) и  $\text{CaCu}_{0.1}\text{Mn}_{6.9}\text{O}_{12}$  ( $\sigma_{JT} = 0.265 \text{ \AA}$ ), а также принимая  $\epsilon_{JT}^{MS} \approx \epsilon_{JT}^{MF}$ , из уравнения (5) мы рассчитали константы ЯТ-взаимодействия ( $\gamma$ ), оказавшиеся для обоих составов, в пределах ошибки вычисления, равными друг другу. Полученное значение  $\lambda = 0.62$  соответствует случаю так называемых средних по силе электрон-решеточных взаимодействий, при которых электронный перенос  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  существенно замедлен и носит явно активационный характер [29]. Частота электронных перескоков  $\omega_h (= \tau_h^{-1})$ , прямо пропорциональная интегралу переноса ( $t_\sigma$ ) в цепочках  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ , будет определяться как геометрией цепочек  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$  ( $\vartheta, r_{\text{Mn}-\text{O}}$ ), так и параметрами электрон-решеточных взаимодействий ( $\lambda, \epsilon_{JT}$ ):

$$\omega_h = t_\sigma / \hbar \propto \frac{\cos \vartheta}{r_{\text{Mn}-\text{O}}^{7/2}} \exp\left(-\frac{\lambda \epsilon_{JT}}{\hbar \omega_0}\right), \quad (6)$$

где  $r_{\text{Mn}-\text{O}}$  и  $\vartheta$  — среднее расстояние  $\langle \text{Mn}-\text{O} \rangle$  и угол в цепочках  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ ,  $\omega_0$  — оптическая частота фононного спектра колебаний. Согласно литературным данным [18–20], в ряду манганитов  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$  оба структурных параметра  $\vartheta$  и  $r_{\text{Mn}-\text{O}}$  остаются практически неизменными. Поэтому в качестве основной причины изменения с составом манганитов частоты  $\omega_h$  можно считать уменьшение (при  $x \rightarrow 0.4$ ) значений энергии  $\epsilon_{JT}$  (рис. 3), а также константы ЯТ-взаимодействия  $\lambda \propto \epsilon_{JT}/t_\sigma$  [29]. В области составов  $0 \leq x \leq 0.3$  период электронного обмена ( $\tau_h \propto \omega_h^{-1}$ ) превышает характеристическое время мессбауэровских измерений  $\tau_{MS}$  (составляющий примерно  $10^{-9}-10^{-8}$  с). Это означает, что зондовые катионы  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  «чув-

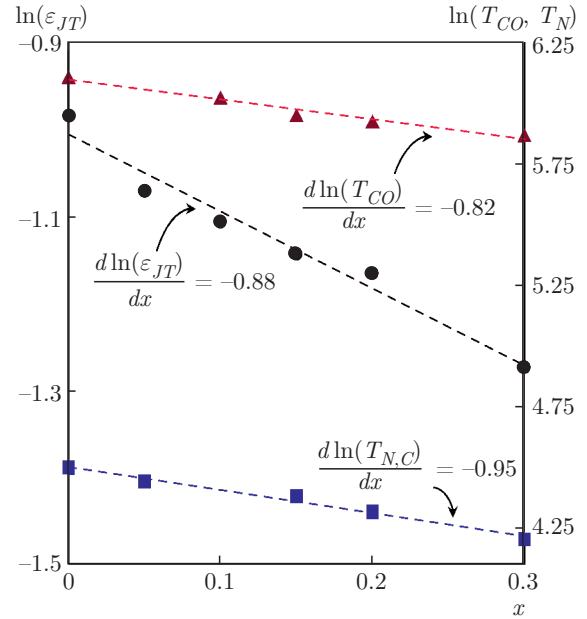


Рис. 9. Зависимости логарифмов температур магнитного ( $T_N, T_C$ ), зарядового ( $T_{CO}$ ) упорядочений и энергии ян-теллеровской стабилизации ( $\epsilon_{JT}$ ) от состава ( $x$ ) манганитов  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$

ствуют» в своем ближайшем окружении различные конфигурации из катионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  (присутствие в спектре двух парциальных компонент Fe(1) и Fe(2), см. рис. 2). Напротив, начиная с состава  $x > 0.3$  ( $\epsilon_{JT} \rightarrow 0$ ), увеличение частоты  $\omega_h$  приводит к неравенству  $\omega_h^{-1} < \tau_{MS}$ , что с точки зрения зондовых катионов  $\text{Fe}^{3+}$  означает «усреднение» электронного состояния катионов марганца в октаэдрической подрешетке (появление единственной компоненты в мессбауэровском спектре, рис. 2). Если считать, что ЯТ-стабилизация ( $\epsilon_{JT}$ ) катионов  $\text{Mn}^{3+}$  является одним из определяющих факторов, оказывающих заметное влияние на зарядовое упорядочение  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , то следует ожидать выполнения условия  $k_B T_{CO} \propto \epsilon_{JT}$ . Косвенным подтверждением этого могут служить полученные нами экспериментальные зависимости  $\ln(T_{CO}(x))$  и  $\ln(\epsilon_{JT}(x))$  (рис. 9) с очень близкими значениями угловых коэффициентов  $d \ln(T_{CO}(x))/dx \approx -0.8$  и  $d \ln(\epsilon_{JT}(x))/dx \approx -0.9$ .

Если принять, что энергия ян-теллеровской стабилизации  $\epsilon_{JT}$  является одним из основных факторов, влияющих на частоту электронных прыжков  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ , а также воспользоваться результатами настоящей работы  $\omega_h < \tau_{MS}^{-1}$  для составов  $0 \leq x \leq 0.3$  ( $\epsilon_{JT} \approx 0.35$ ) и  $\omega_h > \tau_{MS}^{-1}$  для  $0.3 < x \leq 1.0$  ( $\epsilon_{JT} \approx 0$ ), то можно провести оценку диапазона частот электронного обмена

$\omega_h \approx \tau_{MS}^{-1} \exp(-\lambda \varepsilon_{JT} / \hbar \omega_0) \approx 10^8 - 10^{10} \text{ с}^{-1}$  (при  $\lambda = 0.62$  и  $\hbar \omega_0 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$ ). Результаты этих оценок по порядку величины согласуются с частотой  $\omega_h = 10^8 - 10^9 \text{ с}^{-1}$ , полученной методом ЯМР на ядрах  $^{139}\text{La}$  манганита  $\text{LaMnO}_3$  [31].

Одним из наиболее важных результатов является то, что в области температур зарядового упорядочения манганитов, имеющих состав  $0 \leq x \leq 0.3$ , зондовые катионы  $\text{Fe}^{3+}$  занимают в их структуре две кристаллографические позиции. Параметры сверхтонких взаимодействий зондовых атомов в этих позициях качественно согласуются с геометрией локального окружения разновалентных катионов марганца в полиэдрах ( $\text{MnO}_6$ ). Данный результат полностью противоречит данным мессбауэровских исследований легированных манганитов  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{PЗЭ}$ ;  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) [32–34], согласно которым при всех температурах, включая область  $T < T_{CO}$ , зондовые ионы  $\text{Fe}^{3+}$  находятся в эквивалентном кристаллографическом окружении.

Возможная причина разногласия мессбауэровских данных для двух схожих по своей структуре семейств манганитов может быть связана с различиями электронного состояния катионов марганца в области температур «зарядового упорядочения». Мы предполагаем, что зондовые катионы  $\text{Fe}^{3+}$ , оказавшиеся в подрешетках марганца с различным характером зарядового упорядочения, будут иметь неодинаковое локальное окружение, по-разному проявляющееся в мессбауэровских спектрах. Как уже было отмечено, один из подходов к описанию электронного состояния марганцевой подрешетки при  $T < T_{CO}$  основывается на предположении об образовании упорядоченных пляронов Зинера  $\text{Mn}^{(3+\eta)+} - \text{O} - \text{Mn}^{(3+\eta') +}$  [4, 5, 9–11], в которых между катионами марганца происходит быстрый электронный обмен. Из-за существенного различия в энергиях  $e_g$ -орбиталей катионов марганца и железа последние не смогут принимать участия в двойном электронном обмене Зинера  $\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Fe}^{4+} + \text{Mn}^{3+}$  (равновесие в этом процессе сильно смещено влево). В этом случае замещение катионами железа любого из двух образующих димер  $\text{Mn}^{(3+\eta)+} - \text{O} - \text{Mn}^{(3+\eta') +}$  катионов марганца будет приводить к одинаковому с точки зрения зондовых катионов  $\text{Fe}^{3+}$  локальному окружению (рис. 1а), проявляясь в виде единственной компоненты в их мессбауэровском спектре. Подобное поведение атомов  $^{57}\text{Fe}$  можно предположить для манганитов  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{PЗЭ}$ ;  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) [32–34].

В случае же, когда зондовые катионы железа замещают марганец в подрешетке, образованной в результате упорядоченного распределения индивидуальных валентных состояний  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , как это предполагается в «ионной» модели зарядового упорядочения, в мессбауэровских спектрах будут присутствовать две компоненты:  $\text{Fe}(1)$  ( $\rightarrow \text{Mn}^{3+}$ ) и  $\text{Fe}(2)$  ( $\rightarrow \text{Mn}^{4+}$ ) (рис. 1б), что, по-видимому, соответствует случаю ромбоэдрической структуры двойных манганитов  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ). Таким образом, основываясь на анализе мессбауэровских данных, демонстрирующих различное поведение зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  в манганитах  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$  и  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , можно предположить принципиально разный характер электронной структуры подрешеток марганца в области температур зарядового упорядочения.

## 5. ВЫВОДЫ

Методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  получены новые данные о локальной кристаллографической и магнитной структурах двойных манганитов  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), специфика которых непосредственно связана с особенностями механизмов зарядового упорядочения в  $3d$ -электронной подсистеме этих оксидов. Представленные ниже конкретные результаты демонстрируют высокую эффективность и перспективность дальнейшего использования зондовых мессбауэровских нуклидов  $^{57}\text{Fe}$  для исследования как локальных, так и кооперативных электронных явлений в сильнокоррелированных соединениях переходных металлов.

1. Для манганитов составов  $0 \leq x \leq 0.3$  показано, что ниже температуры зарядового упорядочения ( $T_{CO}$ ) зондовые катионы  $\text{Fe}^{3+}$  занимают в ромбоэдрической структуре ( $R\bar{3}$ ) две кристаллографически неэквивалентные позиции, указывая на образование при  $T < T_{CO}$  разновалентных состояний  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Параметры сверхтонких взаимодействий зондовых катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в этих позициях согласуются с симметрией локального окружения разновалентных катионов марганца в октаэдрах ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ ) и ( $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ ).

2. Предложено качественное объяснение неодинакового поведения зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  в двойных манганитах  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$  и ранее исследованных манганитах  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{R} = \text{PЗЭ}$ ;  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ). В случае двойных манганитов поведение зондовых

атомов согласуется с моделью зарядового упорядочения катионов  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , образующих два типа кристаллографических позиций в октаэдрической подрешетке. Напротив, в случае  $R_{1-x}A_xMnO_3$  зондовые катионы  $Fe^{3+}$  занимают один тип позиций согласно модели поляронов Зинера.

3. Анализ экспериментальных значений квадрупольного расщепления парциальных мессбауэровских спектров исследованных манганитов позволил получить информацию о характере изменения энергии ян-теллеровской стабилизации ( $\varepsilon_{JT}$ ) катионов марганца в полиэдрах ( $Mn^{3+}O_6$ ) при вариации состава ( $d\ln(\varepsilon_{JT}(x))/dx \approx -0.9$ ). Полученные результаты свидетельствуют о важной роли электрон-решеточных взаимодействий, влияющих как на динамику электронного переноса  $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ , так и на значение температуры  $T_{CO}$ , которая уменьшается ( $d\ln(T_{CO}(x))/dx \approx -0.8$ ) при  $x \rightarrow 0.4$ .

4. Установлено, что для манганитов составов  $0 \leq x \leq 0.15$  в области температур  $T \approx T_{CO}$  структурного фазового перехода  $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$  с ростом температуры происходит «зарождение» и постепенное увеличение содержания кубической фазы ( $Im\bar{3}$ ), в которой за счет электронных прыжков  $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$  все позиции в октаэдрической подрешетке становятся эквивалентными. По мере увеличения содержания меди ( $x$ ) температура фазового перехода  $T_{CO}$  уменьшается. Начиная с состава  $x \geq 0.4$ , стабилизируется лишь кубическая фаза.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-20214).

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, ФНТ **26**, 231 (2000).
2. C. N. R. Rao, A. Arulraj, P. N. Santosh et al., Chem. Mater. **10**, 2714 (1998).
3. C. N. R. Rao, J. Phys. Chem. B **104**, 5877 (2000).
4. D. V. Efremov, J. van den Brink, and D. I. Khomskii, Physica B **359–361**, 1433 (2005).
5. D. V. Efremov, J. van den Brink, and D. I. Khomskii, Nature Mater. **3**, 853 (2004).
6. J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
7. E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
8. J. García, M. C. Sánchez, J. Blasco et al., J. Phys.: Condens. Matter **13**, 3243 (2001).
9. J. Rodríguez-Carvajal, A. Daoud-Aladine, L. Pinsard-Gaudart et al., Physica B **320**, 1 (2002).
10. A. Daoud-Aladine, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 097205 (2002).
11. A. Daoud-Aladine, C. Perca, L. Pinsard-Gaudart et al., Phys. Rev. Lett. **101**, 166404 (2008).
12. A. Trokiner, A. Yakubovskii, S. Verkhovskii et al., Phys. Rev. B **74**, 092403 (2006).
13. А. Н. Васильев, О. С. Волкова, ФНТ **33**, 1181 (2007).
14. I. A. Presniakov, V. S. Rusakov, T. V. Gubaidulina et al., Sol. St. Commun. **142**, 509 (2007).
15. I. A. Presniakov, V. S. Rusakov, T. V. Gubaidulina et al., Phys. Rev. B **76**, 214407 (2007).
16. B. Bochu, J. L. Buevoz, J. Chenavas et al., Sol. St. Commun. **36**, 133 (1980).
17. И. О. Троянчук, А. Н. Чобот, Кристаллография **42**, 1058 (1997).
18. R. Przenioslo, I. Sosnowska, D. Hohlwein et al., Sol. St. Commun. **111**, 687 (1999).
19. W. Sławinski, R. Przenioslo, I. Sosnowska et al., J. Sol. St. Chem. **179**, 2443 (2006).
20. R. Przenioslo, I. Sosnowska, W. Van Beek et al., J. Alloys Comp. **362**, 218 (2004).
21. M. E. Matsnev and V. S. Rusakov, AIP Conf. Proc. **1489**, 178 (2012).
22. M. E. Matsnev and V. S. Rusakov, AIP Conf. Proc. **1622**, 40 (2014).
23. A. V. Sobolev, V. S. Rusakov, A. S. Moskvin et al., J. Phys.: Condens. Matter. **29**, 275803 (2017).
24. J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, Phys. Rev. B **77**, 172409 (2008).
25. Z. Cheng, Z. Wang, N. Di et al., Appl. Phys. Lett. **83**, 1587 (2003).
26. E. K Abdel-Khalek, W. M. EL-Meligy, E. A. Mohamed et al., J. Phys.: Condens. Matter **21**, 026003 (2009).
27. X. Ma, Z. Kou, N. Di et al., Phys. Stat. Sol. **241(b)**, 3029 (2004).

- 28.** M. Pissas and A. Simopoulos, *J. Phys.: Condens. Matter.* **16**, 7419 (2004).
- 29.** J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 247202 (2006).
- 30.** F. Rivadulla, M. Otero-Leal, A. Espinosa et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 016402 (2006).
- 31.** A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Gerashenko et al., *Phys. Rev. B* **87**, 125142 (2013).
- 32.** M. Pissas, G. Papavassiliou, E. Devlin et al., *Eur. Phys. J. B* **47**, 221 (2005).
- 33.** A. Simopoulos, M. Pissas, G. Kallias et al., *Phys. Rev. B* **59**, 1263 (1999).
- 34.** J. M. Barandiaran, J. M. Greneche, T. Hernandez et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 12563 (2002).