

# МАГНИТНЫЕ СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДОВЫХ АТОМОВ $^{57}\text{Fe}$ В МАНГАНИТАХ $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

Я. С. Глазкова <sup>a\*</sup>, В. С. Русаков <sup>a</sup>, А. В. Соболев <sup>a</sup>, А. М. Гапочка <sup>a</sup>,  
Т. В. Губайдулина <sup>a</sup>, О. С. Волкова <sup>a,b</sup>, А. Н. Васильев <sup>a,b,c</sup>, И. А. Пресняков <sup>a</sup>

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

<sup>b</sup> Уральский федеральный университет  
620002, Екатеринбург, Россия

<sup>c</sup> Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет  
454080, Челябинск, Россия

Поступила в редакцию 8 сентября 2020 г.,  
после переработки 8 сентября 2020 г.  
Принята к публикации 12 октября 2020 г.

Представлены данные магнитных и мессбауэровских измерений в ядрах зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  в структуре замещенных манганитов  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), измеренных в магнитоупорядоченной области температур  $T \leq T_{N,C}$ . На основании полученных результатов проведен анализ обменных взаимодействий и возможных конфигураций магнитного упорядочения катионов с октаэдрической ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ) и квадратной ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ) кислородными координациями. Рассмотрены также причины немоного изменения температуры магнитного упорядочения  $T_{N,C}(x)$  медь-замещенных манганитов в зависимости от состава  $x$ .

DOI: 10.31857/S0044451021030111

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Представленная работа является продолжением опубликованных нами ранее исследований сверхтонких взаимодействий зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  в серии манганитов  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), проведенных в парамагнитной ( $T > T_{N,C}$ ) области температур [1]. Было показано, что параметры сверхтонких взаимодействий атомов  $^{57}\text{Fe}$  оказываются очень «чувствительными» к особенностям локальной структуры этих манганитов, которые непосредственно связаны с процессами орбитального и зарядового упорядочения в октаэдрической подрешетке марганца. В настоящей публикации представлены результаты мессбауэровского исследования зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  в структуре манганитов тех же медь-содержащих составов, но проведенного в магнитоупорядоченной области температур ( $T \leq T_{N,C}$ ).

Большой интерес к изучению медь-замещенных манганитов  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) связан с проявляемыми ими необычными и важными для практического применения электрофизическими свойствами [2], а также зависящими от состава ( $x$ ) сложными магнитными конфигурациями катионов с квадратной  $\{\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{3+}\}_{sq}$  и октаэдрической  $\{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}\}_{oct}$  кислородными координациями [3]. Несмотря на большое число работ, посвященных этим соединениям, основная их часть относится к составам с высоким содержанием меди ( $x \geq 1$ ) [4]. Одним из основных результатов цитируемых исследований является вывод о том, что при формировании магнитной структуры этих соединений наибольшее влияние оказывают конкурирующие друг с другом сильные межподрешеточные  $\{\text{Cu}\}_{sq}-\text{O}-\{\text{Mn}\}_{oct}$  и внутримодрешеточные  $\{\text{Mn}\}_{oct}-\text{O}-\{\text{Mn}\}_{oct}$  обменные взаимодействия [5]. Кроме того, предполагается, что для составов  $x \geq 1$  магнитные моменты катионов  $\text{Cu}^{2+}$  выстраиваются антипараллельно относительно момента октаэдрической подрешетки марганца; магнитные моменты катионов  $\text{Mn}^{3+}$  с квадратной кислородной координацией повернуты отно-

\* E-mail: janglaz@bk.ru

сительно моментов атомов  $\{Mn^{3+}/Mn^{4+}\}_{oct}$  на угол ( $\alpha < 180^\circ$ ), величина которого зависит от состава манганитов  $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$  [3]. Следует, однако, отметить, что в литературе отсутствует какая-либо информация о характере трансформации магнитной структуры от антиферромагнитной ( $x = 0$ ) до ферромагнитной ( $x > 0$ ) для составов с небольшим содержанием меди ( $x < 1$ ).

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и результаты структурных исследований допированных зондовыми атомами  $^{57}Fe$  (1 ат. % по отношению к атомам Mn в октаэдрической подрешетке) образцов  $CaCu_xMn_{6.96-x}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) подробно были описаны в предыдущей работе [1]. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов показали отсутствие каких-либо посторонних примесных фаз.

Мессбауэровские спектры на ядрах  $^{57}Fe$  измерялись на спектрометре MS-1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений. Для обработки и анализа мессбауэровских данных были использованы методы модельной расшифровки и восстановления распределения сверхтонких параметров спектров, которые реализованы в программе SpectrRelax [6,7]. Изомерные сдвиги мессбауэровских спектров ядер  $^{57}Fe$  приведены относительно  $\alpha$ -Fe при комнатной температуре.

Измерения магнитной восприимчивости осуществлялись на магнитометре типа SQUID Quantum Design MPMS 1T в интервале температур от 2 К до 300 К в режиме ZFC (охлаждение образца в отсутствие внешнего магнитного поля).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Магнитные измерения

На рис. 1 показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  и ее обратной величины  $\chi^{-1}$  для образцов  $CaCu_xMn_{6.96-x}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$  составов  $x = 0, 0.2, 0.5$  и  $0.7$ . Диапазоны изменения магнитной восприимчивости и характерные особенности профилей кривых  $\chi^{-1}(T)$  и  $\chi(T)$  практически полностью совпадают с соответствующими зависимостями для тех же составов с медью, не допированных железом. Таким образом, введение в структуру манганитов микроколичеств катионов железа существенно не повлияло на макроскопические магнитные характеристики исследуемых соединений.

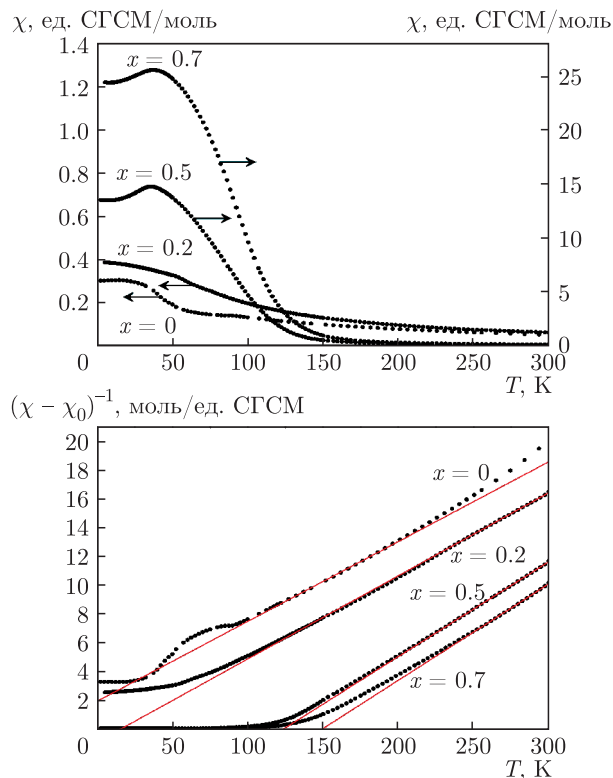


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  (а) и обратной величины  $(\chi - \chi_0)^{-1}(T)$  (б) для манганитов  $CaCu_xMn_{6.96-x}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$  ( $x = 0, 0.2, 0.5, 0.7$ ). Прямыми линиями показана экстраполяция  $(\chi - \chi_0)^{-1}(T \rightarrow 0)$  при оценке значений константы Вейсса

Описание экспериментальных зависимостей  $\chi^{-1}(T)$  в рамках закона Кюри–Вейсса  $\chi = \chi_0 + C/(T + \Theta)$  (рис. 1б) позволило оценить значения эффективных моментов  $\mu_{eff} \approx 2.83\sqrt{C}$ , приходящихся на формульную единицу, и значения констант Вейсса ( $\Theta$ ) (табл. 1). Полученные значения  $\mu_{eff}$  очень близки к соответствующим величинам, рассчитанным исходя из катионного состава рассматриваемых соединений. Все составы характеризуются положительными значениями  $\Theta$ , возрастающими по мере увеличения содержания меди. Этот результат свидетельствует о том, что введение в квадратную подрешетку янтеллеровских катионов  $Cu^{2+}$  приводит к усилению ферромагнитных взаимодействий. Из полученных нами зависимостей  $\chi(T)$  и  $\chi^{-1}(T)$  трудно достоверно определить температуры магнитного упорядочения манганитов (температура Нееля ( $T_N$ ) — для  $x = 0$ ; температура Кюри ( $T_C$ ) — для составов  $0 < x \leq 1$ ). В том числе поэтому были предприняты низкотемпературные мессбауэровские измерения при  $T < T_{N,C}$ .

**Таблица 1.** Результаты обработки температурных зависимостей  $\chi^{-1}(T)$  манганитов  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  ( $x = 0.2, 0.5, 0.7$ )

$x$	Диапазон температур, К	$C$	$\Theta$ , К	$f = \Theta/T_C$	$(\mu_{eff})^{exp}, \mu_B$	$(\mu_{eff})^{calc}, \mu_B^*$
0.2	246–297	17.44	13	0.17	11.79	12.37
0.2	198–243	16.42	27	0.36	11.44	12.37
0.5	246–297	15.23	122	1.22	11.05	12
0.7	249–297	15.16	147	1.13	11.00	11.75

*Примечание.* \* Значения рассчитывались в предположении  $g = 2$  ( $\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B$ ).

### 3.2. Мессбауэровские измерения

В мессбауэровских спектрах ядер  $^{57}\text{Fe}$  в манганитах  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ , измеренных в магнитоупорядоченной области температур, наблюдается широкое резонансное поглощение, что свидетельствует о появлении на ядрах зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  непрерывного распределения  $p(H_{hf})$  сверхтонких магнитных полей  $H_{hf}$ . В качестве примера на рис. 2 и 3 представлены спектры и соответствующие им распределения  $p(H_{hf})$  для составов  $x = 0.2$  и  $0.5$  при разных температурах. Как следует из полученных распределений, повышение температуры сначала приводит к уширению  $p(H_{hf})$ , а затем появлению узкого пика в области нулевых полей  $H_{hf} \rightarrow 0$ , что фактически можно трактовать как начало перехода в немагнитное состояние. При дальнейшем повышении температуры наблюдается увеличение интенсивности «парамагнитного» пика вплоть до полного исчезновения магнитоупорядоченной фазы (широкой области распределения  $p(H_{hf})$ ).

Из анализа температурных зависимостей среднего значения сверхтонкого поля  $\langle H_{hf} \rangle$  и дисперсии  $D_{p(H)} = \langle (H_{hf} - \langle H_{hf} \rangle)^2 \rangle$  распределения  $p(H_{hf})$  (рис. 4) для каждого состава были определены температуры перехода образцов манганитов в магнитоупорядоченное состояние. Полученная зависимость  $T_{N,C} = f(x)$  показана на рис. 5, на котором также приведены значения температур магнитного упорядочения для недопированных  $^{57}\text{Fe}$  образцов  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ , определенные из магнитных измерений [3, 8]. Отметим, что для составов  $0 \leq x \leq 0.3$  зондовые атомы  $^{57}\text{Fe}$  не оказывают заметного влияния на значения  $T_N$  и  $T_C$ . В то же время, для составов  $0.4 \leq x \leq 1$  введение даже микроколичеств

атомов железа приводит к существенному уменьшению значений  $T_C$  по сравнению с недопированными образцами.

В соответствии с полученной зависимостью  $T_{N,C} = f(x)$  (рис. 5) увеличение содержания меди вызывает сначала постепенное уменьшение ( $0 \leq x \leq 0.3$ ), а затем довольно заметное увеличение ( $0.4 \leq x \leq 1$ ) значения  $T_C$ . Важно также отметить, что минимальное значение  $T_C \approx 50$  К приходится как раз на состав  $x \approx 0.4$ , начиная с которого в парамагнитных спектрах  $^{57}\text{Fe}$  присутствует единственная компонента — квадрупольный дублет [1]. Как было показано в нашей предыдущей работе [1], данная компонента соответствует катионам  $\text{Fe}^{3+}$ , в окружении которых находятся катионы марганца, участвующие в «быстром» электронном перескоке  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  («усредненное» локальное окружение  $\text{Fe}^{3+}$ ). Таким образом, можно предположить, что наблюдаемое немонокотное изменение  $T_{N,C} = f(x)$  связано со спецификой динамики электронного перескока  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  в октаэдрической подрешетке для двух областей составов манганитов. Первая область ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) соответствует зарядовому упорядочению, т.е. стабилизации марганца в двух различных состояниях,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  («замороженный» электронный обмен). Во второй области составов ( $0.4 \leq x \leq 1$ ) происходит зарядовое разупорядочение, в результате которого все катионы марганца октаэдрической подрешетки имеют одинаковое «усредненное» зарядовое состояние  $\text{Mn}^{(3+\sigma)+}$  (величина  $\sigma$  зависит от содержания меди в образцах). Далее мы отдельно обсудим особенности сверхтонкой магнитной структуры спектров для манганитов  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  с малым ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) и высоким ( $0.4 \leq x \leq 1$ ) содержанием меди.

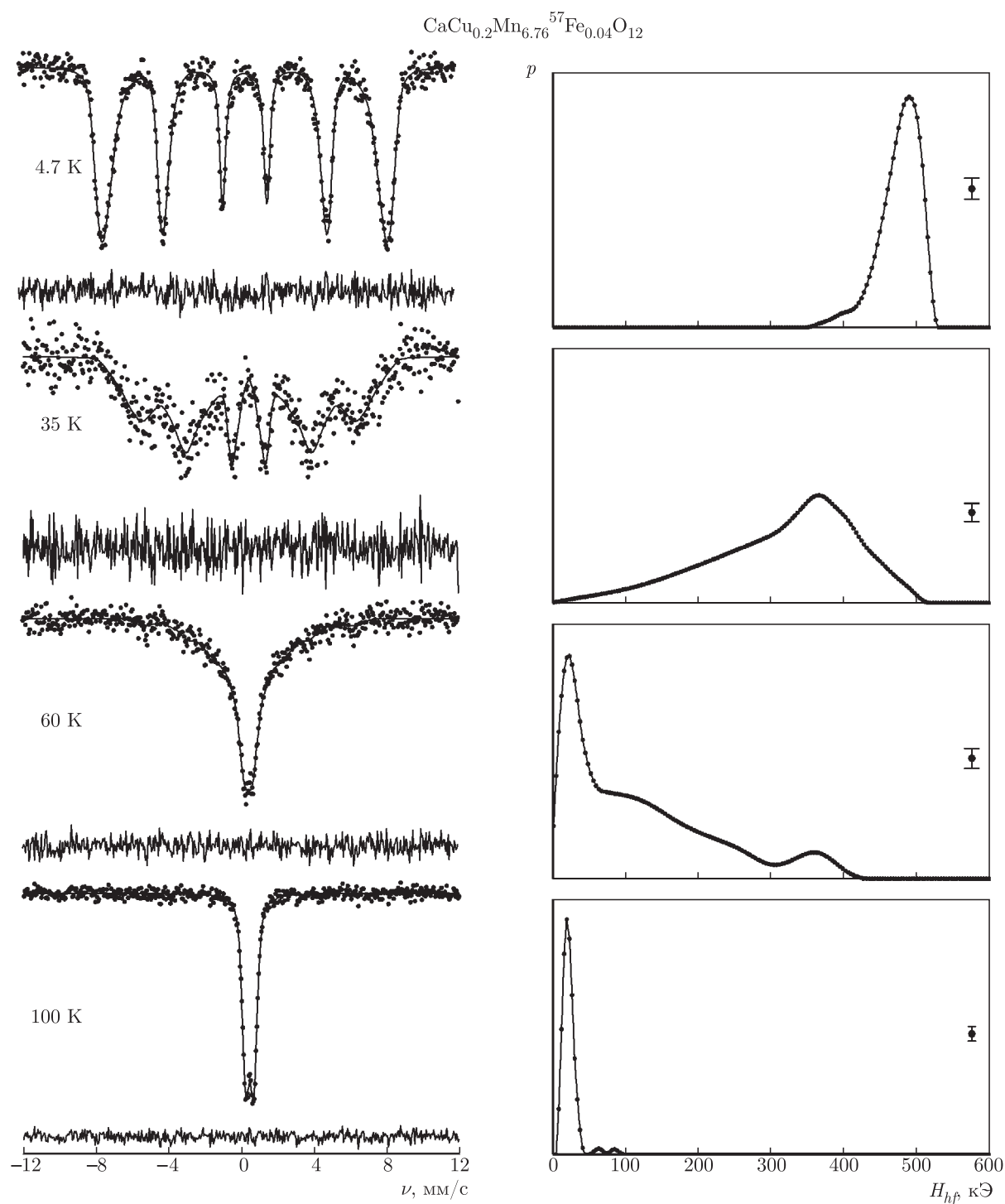


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в манганите  $\text{CaCu}_{0.2}\text{Mn}_{6.76}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  (левая панель) и соответствующие им распределения  $p(H_{hf})$  сверхтонкого магнитного поля  $H_{hf}$  (правая панель)

*a) Составы  $0 \leq x \leq 0.3$*

Анализ распределения  $p(H_{hf})$  для манганита  $\text{CaMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  при  $T = 4.6$  К (рис. 6) показывает, что зондовые катионы  $\text{Fe}^{3+}$  находятся в неэк-

вивалентных магнитных позициях (как минимум, в четырех). Изменение с температурой профиля спектра демонстрирует релаксационный характер, что часто наблюдается в случае примесных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в

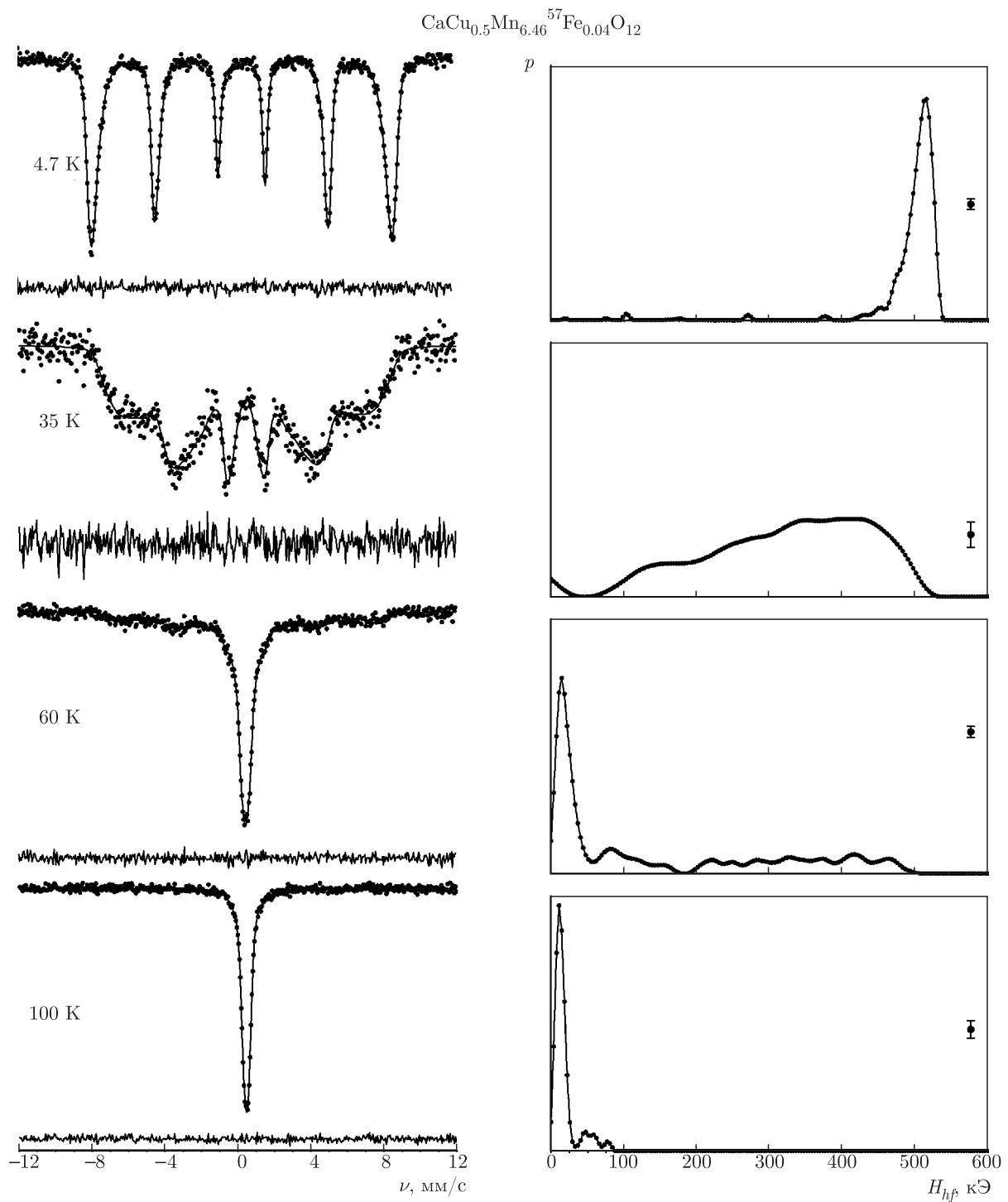


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в манганите  $\text{CaCu}_{0.5}\text{Mn}_{6.46}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  (левая панель) и соответствующие им распределения  $p(H_{hf})$  сверхтонкого магнитного поля  $H_{hf}$  (правая панель)

магнитоупорядоченных матрицах с конкурирующими (фрустрированными) обменными взаимодействиями [9–12]. В магнитной области температур ( $T \ll$

$\ll T_N$ ) на катион  $\text{Fe}^{3+}$  действует «эффективное молекулярное поле»  $H_{mol}$ , пропорциональное сумме обменных интегралов ( $J_k$ ) с магнитным окружением

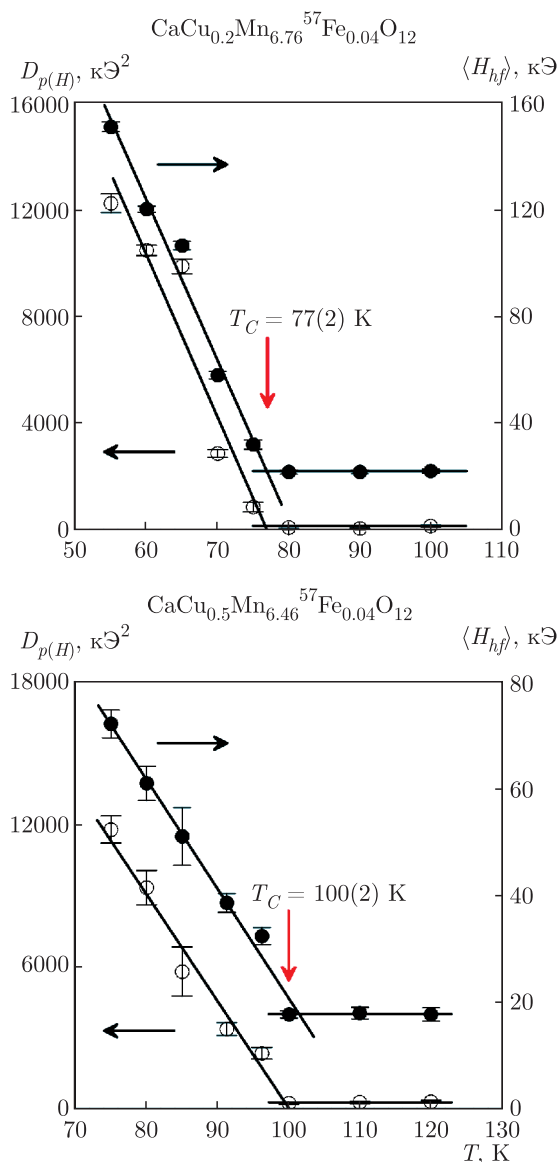


Рис. 4. Температурные зависимости дисперсии  $D_{p(H)}$  функции распределения  $p(H_{hf})$  и среднего значения сверхтонкого магнитного поля  $\langle H_{hf} \rangle$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в манганитах составов с  $x = 0.2$  и  $0.5$

ем этого катиона:  $H_{mol,Fe}(T) \propto J_k S_{z,k}(T)$  [13], где  $S_{z,k}$  — проекция спина соседнего  $k$ -го магнитного соседа. Если обменные интегралы  $J_k$  близки друг к другу по величине и противоположны по знаку, то связь примесного иона с его магнитными соседями будет значительно ослабленной, что, как правило, и приводит к релаксационным мессбауэровским спектрам даже при низких температурах [9–12]. В нашем случае подтверждением подобного поведения может служить необычная температурная зависимость приведенного среднего значения сверхтонкого

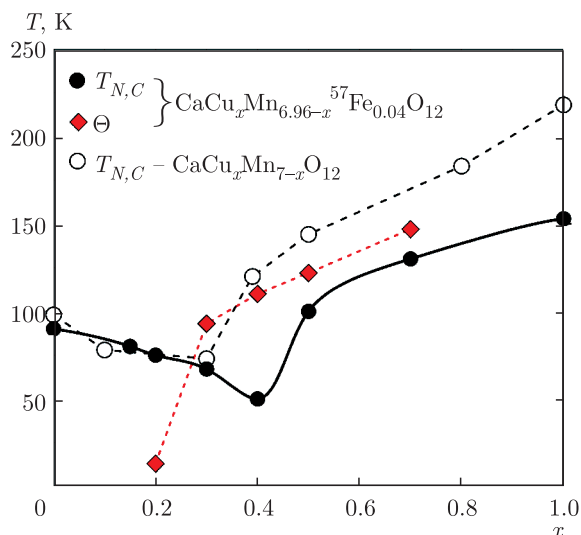


Рис. 5. Зависимости температуры магнитного упорядочения ( $T_{N,C}$ ) и константы Вейсса ( $\Theta$ ) от содержания меди в манганитах  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$  [3–8] и допированных железом образцах  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

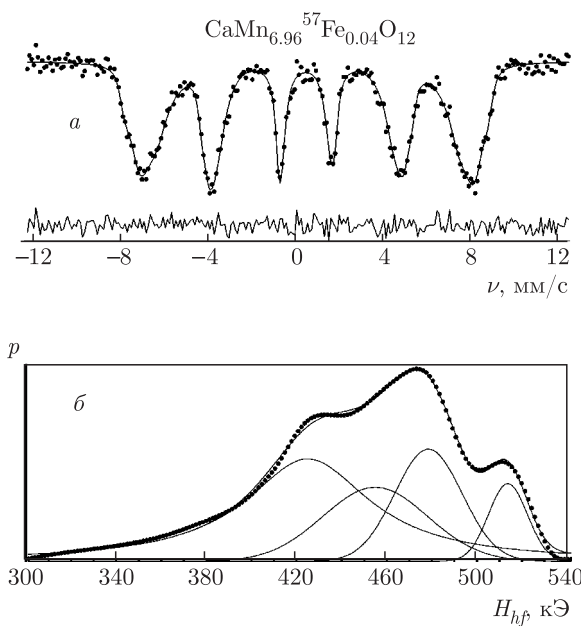
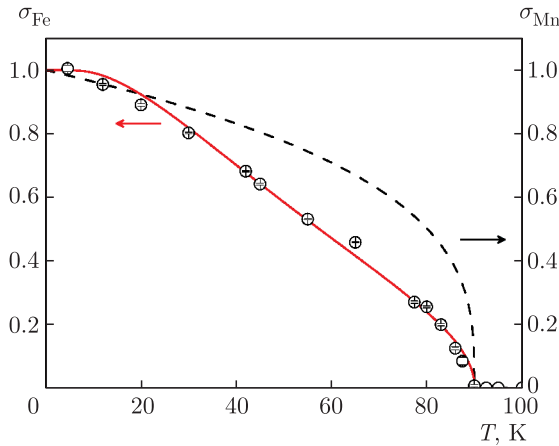


Рис. 6. Мессбауэровский спектр манганита  $\text{CaMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ , измеренный при  $T = 4.6$  К (а), и соответствующее ему распределение  $p(H_{hf})$  сверхтонких магнитных полей  $H_{hf}$  (б)

го поля  $\sigma_{Fe}(T) = \langle H_{hf}(T) \rangle / \langle H_{hf}(4.6 \text{ К}) \rangle$  (рис. 7), полученного из распределений  $p(H_{hf})$ . Экспериментальный профиль  $\sigma_{Fe}(T)$  существенно отличается от полученной в работе [14] зависимости приведенной намагниченности  $\sigma_{Mn}(T)$ , которая хорошо описыва-



**Рис. 7.** Температурные зависимости приведенного среднего значения сверхтонкого поля  $\sigma_{Fe}(T) = \langle H_{hf}(T) \rangle / \langle H_{hf}(4.6) \rangle$  на ядрах  $^{57}Fe$  в структуре  $CaMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$  (сплошная линия) и приведенной намагниченности ( $\sigma_{Mn}$ ) октаэдрической марганцевой подрешетки, которая описывается уравнением  $(T-T_N)^\beta$  для  $\beta = 0.314$  и  $T_N = 90$  К [14] (штриховая линия)

ется степенной функцией  $(T-T_N)^\beta$ , где  $\beta = 0.314$  [14]. Для описания  $\sigma_{Fe}(T)$  мы воспользовались следующим уравнением [13]:

$$\sigma_{Fe}(T) = \frac{\langle H_{hf}(T) \rangle}{\langle H_{hf}(4.6 \text{ K}) \rangle} = B_S \left( \xi \frac{S_{Fe}}{\langle S_{Mn} \rangle + 1} \left( \frac{T_N}{T} \right) \sigma_{Mn}(T) \right), \quad (1)$$

где  $B_S(\dots)$  — функция Бриллюэна для спина  $S_{Fe} = 5/2$  катионов  $Fe^{3+}(d^5)$ ;  $\langle S_{Mn} \rangle = 3.5$  — среднее значение спина катионов марганца в октаэдрической подрешетке;  $\xi = J_{FeMn}/J_{MnMn}$  — варьируемый параметр, равный отношению обменного интеграла катионов железа с соседними катионами марганца ( $J_{FeMn}$ ) и обменного интеграла между самими катионами марганца ( $J_{MnMn}$ ).

Полученная в результате описания экспериментальной зависимости  $\sigma_{Fe}(T)$  (рис. 7) небольшая величина параметра  $\xi = 0.46(1)$  действительно указывает на ослабление взаимодействия зондовых катионов  $Fe^{3+}$  с подрешеткой марганца, что равносильно уменьшению действующего на них молекулярного поля  $H_{mol,Fe} \ll H_{mol,Mn}$  ( $H_{mol,Mn}$  — молекулярное поле, действующее на катионы марганца). В свою очередь, уменьшение  $H_{mol,Fe}$  приводит к росту заселенности  $p(T) \sim \exp(-2\beta_e H_{mol,Fe}/kT)$  возбужденных состояний катионов  $Fe^{3+}$  с различными значениями проекции спина  $S_{z,Fe}$  на направление  $H_{mol,Fe}$ , проявляясь в мессбауэровских спектрах в виде рез-

**Таблица 2.** Сверхтонкие параметры парциальных спектров  $Fe(i)$  ядер  $^{57}Fe$  в манганитах  $CaCu_{0.7}Mn_{6.26}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$  при  $T = 4.6$  К

Парциальный спектр	$\delta$ , мм/с	$\epsilon$ , мм/с	$H_{hf}$ , кЭ	$I$ , %
Fe(1)	0.48(1)*	0.05(1)*	529.2(1)	19(3)
Fe(2)	0.48(1)*	0.05(1)*	519.1(1)	37(2)
Fe(3)	0.48(1)*	0.05(1)*	506.9(2)	23(1)
Fe(4)	0.48(1)*	0.05(1)*	495.9(1)	12(1)
Fe(5)	0.48(1)*	0.05(1)*	483.7(3)	6(1)
Fe(6)	0.48(1)*	0.05(1)*	468.8(7)	3(1)

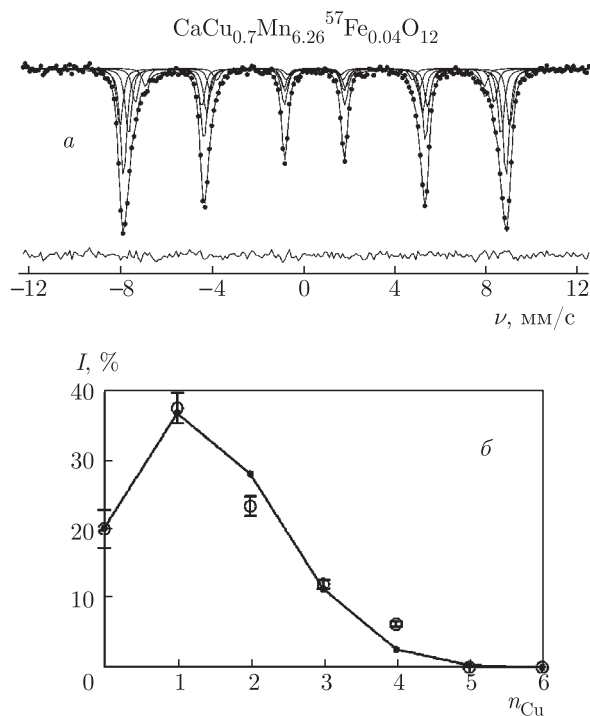
*Примечание.* \* При обработке спектров соответствующие параметры принимались равными друг другу.

кой температурной зависимости сверхтонкого магнитного поля  $H_{hf}(T)$ .

Аналогичная сверхтонкая магнитная структура с уширенными зеемановскими компонентами, которые не могут быть описаны в виде суперпозиции конечного числа парциальных спектров, наблюдалась нами для других составов  $CaCu_xMn_{6.96-x}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$  с малым содержанием меди ( $0 \leq x \leq 0.3$ ). Детальная модельная расшифровка сверхтонкой магнитной структуры спектров манганита  $CaMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$ , а также изоструктурных ему соединений  $AMn_7O_{12}$  ( $A = Sr, Pb, Cd$ ), допированных  $^{57}Fe$ , — предмет отдельного рассмотрения.

*б) Составы  $0.4 \leq x \leq 1$*

Мессбауэровский спектр ядер  $^{57}Fe$  образца  $CaCu_{0.7}Mn_{6.26}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$  ( $T = 4.6$  К), являющийся типичным для всех манганитов составов  $0.4 \leq x \leq 1$ , представляет собой зеемановскую структуру с уширенными компонентами (рис. 8а). Модельная расшифровка показала, что данный спектр может быть описан в виде суперпозиции четырех зеемановских секстетов  $Fe(i)$ , параметры которых приведены в табл. 2. Максимальное из полученных значений  $H_{hf(i)}$  сверхтонкое поле  $H_{hf(1)}$  оказывается довольно близким к соответствующим значениям  $H_{hf} = 522\text{--}531$  кЭ (при  $T = 4.2$  К) для ферромагнитных манганитов  $La_{1-x}A_xMn_{0.99}^{57}Fe_{0.01}O_3$  ( $A = Ca, Sr; x = 0.17$  [15], 0.25 [16, 17], 0.30 [18], 0.33 [19]), обладающих при  $T < T_C$  металлическим типом проводимости. Как было показано в [15–19], высокая проводимость этих манганитов связана с участием разновалент-



**Рис. 8.** Модельная расшифровка мессбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в образце  $\text{CaCu}_{0.7}\text{Mn}_{6.26}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ , измеренного при  $T = 4.6$  К (а); относительные интенсивности ( $I$ ) парциальных спектров  $\text{Fe}(i)$  в зависимости от числа катионов  $\text{Cu}^{2+}$  в ближайшем катионном окружении зондовых катионов железа (б). Точки, соединенные сплошной линией, — биномиальное распределение

ных катионов марганца в «быстром» электронном перескоке  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  (двойной обмен Зинера). Важно отметить, что для всех этих составов измерения мессбауэровских спектров во внешнем магнитном поле [16, 19] показали антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов зондовых катионов  $\text{Fe}^{3+}$  относительно намагниченности подрешетки марганца. Согласно опубликованным нами ранее [1] результатам измерения спектров манганитов  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ , в парамагнитной области температур, начиная с состава  $x = 0.4$ , зондовые катионы  $\text{Fe}^{3+}$  «чувствуют» в своем локальном окружении из октаэдрической подрешетки лишь усредненное валентное состояние катионов  $\text{Mn}^{(3+\sigma)+}$ . Это означает, что магнитное окружение атомов  $^{57}\text{Fe}$  также должно быть однородным. Присутствие же в спектрах нескольких зеемановских секстетов с практически эквидистантными значениями сверхтонких полей  $H_{hf(i)}$  ( $H_{hf} = H_{hf(i)} - H_{hf(i-1)} \approx 11$  кЭ) связано с образованием в окружении железа разных конфигураций  $\{(6 - n)\text{Mn}^{3+}; n\text{Cu}^{2+}\}_{sq}$  из катионов меди и мар-

ганца, принадлежащих подрешетке с квадратным кислородным окружением. Экспериментальные значения парциальных вкладов ( $I_i$ ) зеемановских секстетов  $\text{Fe}(i)$  в общий экспериментальный спектр хорошо описываются биномиальным распределением (рис. 8б):

$$P(n, y) = \left[ \frac{6!}{n!(6-n)!} \right] y^n (1-y)^{6-n}, \quad (2)$$

где  $y (= x/3)$  — мольная доля катионов  $\text{Cu}^{2+}$  в квадратной подрешетке. Полученный результат свидетельствует о статистическом распределении катионов меди и марганца. В рамках данной модели зеемановский секстет с наибольшей величиной  $H_{hf(1)} \approx 529$  кЭ соответствует позиции катионов  $\text{Fe}^{3+}$ , имеющих в своем ближайшем окружении только марганец, т. е. локальной конфигурации  $\{6\text{Mn}^{3+}; 0\text{Cu}^{2+}\}_{sq}$ . Замещение одного катиона  $\text{Mn}^{3+}$  на  $\text{Cu}^{2+}$  приводит к уменьшению сверхтонкого поля  $H_{hf}$ , в среднем, на величину  $\Delta H_{hf} \approx 11$  кЭ (табл. 2).

Для того чтобы получить информацию о характере обменных взаимодействий между зондовыми катионами  $\text{Fe}^{3+}$  и окружающими их катионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  в квадратной кислородной координации, нами была предпринята попытка оценки вклада этих катионов в экспериментальную величину  $H_{hf}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . Для этого мы воспользовались результатами ранее проведенных мессбауэровских измерений на ядрах диамагнитных зондовых атомов  $^{119}\text{Sn}$  в манганите  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{3.96}^{119}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$  [20]. В цитируемой работе было показано, что парциальный вклад в величину  $H_{hf}$  на ядрах олова от катиона  $\text{Cu}^{2+}$  с квадратной кислородной координацией составляет  $h_{\text{Sn}} \approx 22$  кЭ [20]. Воспользовавшись этим значением, можно оценить аналогичный вклад от катиона  $\text{Cu}^{2+}$  в сверхтонкое поле  $H_{hf}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  в исследуемых медь-замещенных манганитах:

$$h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})} \approx \frac{-\sum_{n=1}^3 s_{ns} \varphi_{ns, \text{Fe}}(0) + b_{4s, \text{Fe}} \varphi_{4s, \text{Fe}}(0)}{4} \times \left( \frac{\cos \vartheta'}{\cos \vartheta} \right)^2, \quad (3)$$

где  $\varphi_{ns}(0)$  — значения волновых функций  $ns$ -орбиталей на ядрах катионов  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $s_{ns}$  — парные интегралы перекрытия  $ns$ -орбиталей катионов металлов и  $2p_\sigma$ -орбиталей анионов кислорода



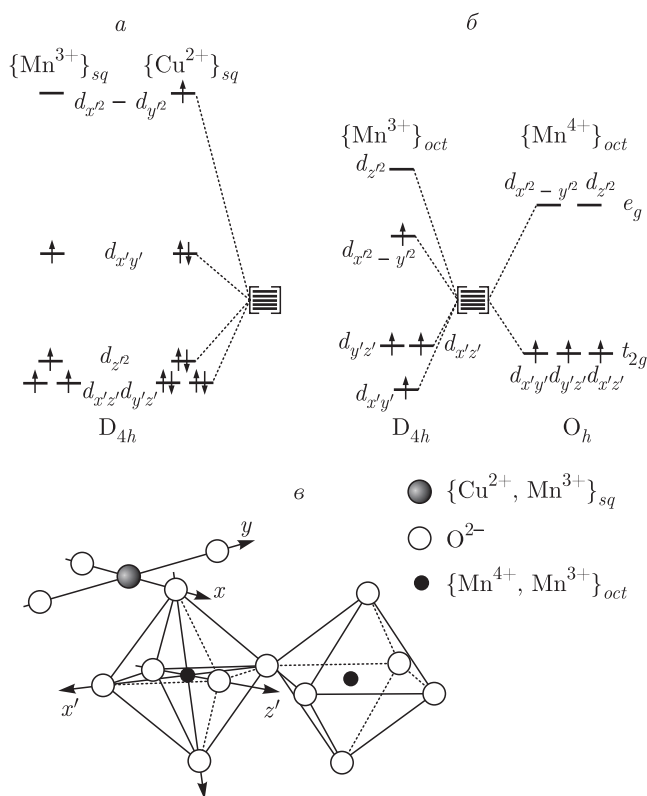


Рис. 9. Схематическое изображение одноэлектронных энергий 3d-орбиталей катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в кислородном окружении квадратной  $\{\text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{3+}\}_{sq}$  (а) и октаэдрической  $\{\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+}\}_{oct}$  (б) координациями. в) Сопряжение кислородных полиэдров квадратной и октаэдрической подрешеток

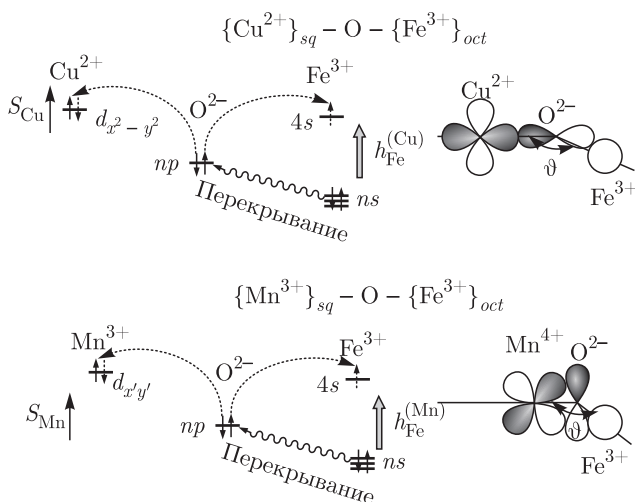
( $\text{O}^{2-}$ );  $b_{5s,\text{Sn}}$  и  $b_{4s,\text{Fe}}$  — парные интегралы виртуального электронного переноса  $2p^6(\text{O}^{2-}) \rightarrow ns^0$  для катионов  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\vartheta$  и  $\vartheta'$  — углы обменных связей соответственно  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Sn}$  и  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Fe}$ . В наших более ранних работах [20–22] было показано, что для оксидных фаз, в которых примесные катионы  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  занимают позиции с октаэдрической кислородной координацией, значения интегралов переноса составляют  $b_{5s,\text{Sn}} \approx 0.16$  и  $b_{4s,\text{Fe}} \approx 0.17$ . Подстановка этих значений, а также значений волновых функций  $\varphi_{ns}(0)$  для  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , взятых из [23–25], в уравнение (3) дает оценочное значение  $h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})} \approx \pm 5$  кЭ, которое заметно отличается от  $\Delta H_{hf} = 11$  кЭ (табл. 2).

Ключевым моментом при объяснении различия экспериментального ( $\Delta H_{hf}$ ) и оценочного ( $h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})}$ ) значений парциальных вкладов в  $H_{hf}$  служит предположение о взаимной ориентации магнитных моментов ( $\mu_i$ ) катионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\mu_{\text{Cu}}$ ) и  $\text{Mn}^{3+}$  ( $\mu_{\text{Mn}}$ ) из «квадратной» подрешетки и зондовых катио-

нов железа  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\mu_{\text{Fe}}$ ), находящихся в октаэдрической кислородной координации. Если допустить, что оба магнитных момента  $\mu_{\text{Cu}}$  и  $\mu_{\text{Mn}}$  направлены антипараллельно относительно  $\mu_{\text{Fe}}$ , то наблюдаемое соотношение  $\Delta H_{hf} \approx 2h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})}$  можно объяснить лишь более высоким парциальным вкладом ( $h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})}$ ) от катионов  $\text{Mn}^{3+}$  в  $H_{hf}$  по сравнению с рассчитанным нами вкладом  $h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})} \approx \frac{1}{2}h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})}$ . Однако данная ситуация маловероятна из-за специфики электронного строения ян-теллеровских катионов  $\text{Mn}^{3+}(d^4)$  и  $\text{Cu}^{2+}(d^9)$  в кристаллическом поле с квадратной точечной симметрией  $D_{4h}$  (рис. 9). Согласно схеме на рис. 9а, в случае катионов  $\text{Cu}^{2+}$  магнитоактивной (т.е. наполовину заполненной) является  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь, образующая прочные  $\sigma$ -связи с  $2p_\sigma$ -орбиталями ионов  $\text{O}^{2-}$ , через которые осуществляются сверхобменные взаимодействия  $\{\text{Cu}\}_{sq}-\text{O}-\{\text{Fe}/\text{Mn}\}_{oct}$  (рис. 9б). Для катионов  $\text{Mn}^{3+}$  магнитоактивными являются  $d_{xz^-}$ ,  $d_{yz^-}$ ,  $d_{xy}$ -орбитали, которые образуют слабые  $\pi$ -связи с  $2p_\pi$ -орбиталями кислорода (рис. 9а). Орбиталь  $d_{z^2}$  также заполнена наполовину, но поскольку ее электронная плотность сконцентрирована вдоль локальной оси  $C_4$ , перпендикулярной плоскости квадратов ( $\text{MnO}_4$ ), она не может эффективно участвовать в сверхобменных связях  $\{\text{Mn}\}_{sq}-\text{O}-\{\text{Fe}\}_{oct}$  (рис. 9б). Поскольку  $\pi$ -связи  $\text{Mn}-\text{O}$  намного слабее  $\sigma$ -связей  $\text{Cu}-\text{O}$ , логично предположить, что обменные взаимодействия с участием катионов  $\text{Mn}^{3+}$ , даже если и оказываются соизмеримыми по силе, никак не могут превышать взаимодействия с участием катионов  $\text{Cu}^{2+}$  той же подрешетки. Поскольку в основе механизмов индуцирования полей  $h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})}$  и  $h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})}$  лежат те же представления о сверхобменных взаимодействиях  $\{\text{Mn}/\text{Cu}\}_{sq}-\text{O}-\{\text{Fe}\}_{oct}$ , становится очевидной ошибочность исходного допущения о противоположной взаимной ориентации магнитных моментов катионов квадратной ( $\mu_{\text{Cu}/\text{Mn}}$ ) и октаэдрической ( $\mu_{\text{Fe}}$ ) подрешеток.

Если допустить, что для рассматриваемой серии составов твердых растворов  $0 < x \leq 1$  магнитные моменты ( $\mu_{\text{Cu}}$ ) катионов  $\text{Cu}^{2+}$  ориентируются ферромагнитно, а катионов  $\text{Mn}^{3+}$  — антиферромагнитно относительно магнитных моментов ( $\mu_{\text{Fe}}$ ), то индуцируемые катионами  $\text{Fe}^{3+}$  парциальные вклады  $h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})} (> 0)$  и  $h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})} (< 0)$  должны иметь противоположные знаки (рис. 10). В этом случае замещение катионов  $\text{Mn}^{3+}$  на катионы  $\text{Cu}^{2+}$  в «квадратной» подрешетке будет приводить к уменьшению поля  $H_{hf}$  на величину:

$$\Delta H_{hf} \approx |h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})}| + |h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})}|.$$



**Рис. 10.** Схематическое представление индуцирования сверхтонкого магнитного поля  $H_{hf}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  катионами меди  $h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})}$  и марганца  $h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})}$  «квадратной» подрешетки

Подстановка в данное выражение значений  $\Delta H_{hf} = 11$  кЭ и  $h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})} = -5$  кЭ, дает оценку величины вклада марганцевой подрешетки  $h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})} = 6$  кЭ. На первый взгляд может показаться неожиданным, что вклад  $|h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})}|$ , обусловленный  $\sigma$ -связями орбиталей  $d_{x^2-y^2}(\text{Cu})$  и  $p_{\sigma}(\text{O})$ , соизмерим по величине с соответствующим вкладом  $|h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})}|$ , возникающим за счет значительно более слабого  $\pi$ -перекрывания орбиталей  $d_{xz,yz}(\text{Mn})$  и  $p_{\pi}(\text{O})$  (рис. 10). Причиной этого может являться разная угловая зависимость этих вкладов:  $h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})} \propto \cos^2 \vartheta$  и  $h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})} \propto \sin^2 \vartheta$  [20]. Поскольку угол обменных связей  $\{\text{Mn}/\text{Cu}\}_{sq}\text{O}-\{\text{Fe}\}_{oct}$  составляет  $\vartheta \approx 107-109^\circ$ , то, несмотря на существенное различие параметров связей  $\text{Cu}-\text{O}$  и  $\text{Mn}-\text{O}$  [20], сами вклады  $|h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})}|$  и  $|h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})}|$  оказываются близкими друг другу по величине.

Согласно правилам Канамори–Гуденафа–Андерсона (КГА) [26], магнитные взаимодействия обоих ян-теллеровских катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  с высокоспиновыми катионами  $\text{Fe}^{3+}$ , имеющими ровно наполовину заполненные  $3d$ -орбитали, должны носить антиферромагнитный характер. Однако наши расчеты и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что только катионы  $\{\text{Mn}^{3+}\}_{sq}$  образуют с катионами  $\{\text{Fe}^{3+}\}_{oct}$  антиферромагнитные связи, в то время как  $\{\text{Cu}^{2+}\}_{sq}$  с более сильными  $\sigma$ -связями  $\text{Cu}-\text{O}$  выстраивают свои магнитные моменты  $\mu_{\text{Cu}}$  параллельно магнитным моментам зондов  $\mu_{\text{Fe}}$  (рис. 10). Причина такого, на первый взгляд, неожиданного поведения становится понятной, ес-

ли учесть межподрешеточные  $\{\text{Cu}\}_{sq}\text{O}-\{\text{Mn}\}_{oct}$  и внутриподрешеточные  $\{\text{Fe}\}_{oct}\text{O}-\{\text{Mn}\}_{oct}$  обменные взаимодействия. Как мы уже отмечали, проведенные ранее мессбауэровские измерения во внешнем магнитном поле легированных  $^{57}\text{Fe}$  манганитов  $\text{La}_{1-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{MnO}_3$  [15–19] показали, что моменты  $\mu_{\text{Fe}}$  выстраиваются антипараллельно намагниченности октаэдрической марганцевой подрешетки. На основании этих результатов мы можем предположить, что и в случае  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  магнитные моменты катионов  $\text{Fe}^{3+}$  ориентируются антипараллельно подрешетке  $\{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}\}_{oct}$ . В этом случае магнитные моменты  $\mu_{\text{Cu}}$  также будут антипараллельны намагниченности октаэдрической подрешетки марганца.

### 3.3. Магнитные взаимодействия в системе $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

Из представленной в предыдущем разделе схемы обменного взаимодействия зондовых катионов  $\text{Fe}^{3+}$  со своим магнитным окружением следует, что: (i) магнитные моменты катионов  $\{\text{Mn}^{3+}\}_{sq}$  имеют то же направление, что и подрешетка катионов с октаэдрическим кислородным окружением  $\{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}\}_{oct}$ ; (ii) моменты  $\mu_{\text{Cu}}$  антипараллельны той же подрешетке  $\{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}\}_{oct}$ ; (iii) магнитные моменты ян-теллеровских катионов  $\{\text{Mn}^{3+}\}_{sq}$  и  $\{\text{Cu}^{2+}\}_{sq}$  направлены антиферромагнитно по отношению друг к другу. Интересно, что предложенная нами взаимная ориентация магнитных моментов согласуется с результатами расчетов *ab initio* для двух крайних представителей медь-замещенных твердых растворов  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  [27, 28] и  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  [29]. Было показано [27–29], что в соответствии с правилами КГА [26] основной вклад в ферромагнитное взаимодействие между катионами  $\text{Mn}^{3+}$  октаэдрической и квадратной подрешеток связан со спиновым переносом между наполовину заполненными  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталями катионов  $\{\text{Mn}^{3+}\}_{oct}$  и пустыми орбиталями той же симметрии катионов  $\{\text{Mn}^{3+}\}_{sq}$  (рис. 11). В то же время, сильное антиферромагнитное взаимодействие между катионами подрешеток  $\{\text{Mn}^{3+}\}_{oct}$  и  $\{\text{Cu}^{2+}\}_{sq}$  обусловлено спиновым переносом между наполовину заполненными  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталями обоих переходных металлов (рис. 11).

Согласно результатам измерения магнитной восприимчивости исследуемых составов (рис. 1б), увеличение содержания меди приводит к росту положительной величины константы Вейсса  $\Theta$ , т. е. усилению ферромагнитных взаимодействий. Данный вы-

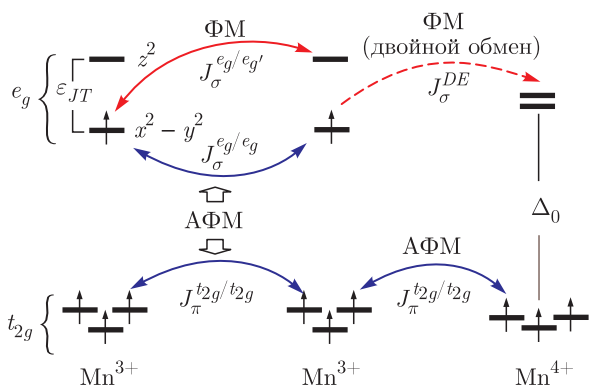


Рис. 11. Схема, поясняющая происхождение различных вкладов (ФМ — ферромагнитные и АФМ — антиферромагнитные) в обменные взаимодействия между катионами марганца в октаэдрической подрешетке

вод согласуется с отмечавшимся в наших предыдущих исследованиях [1] постепенным увеличением степени делокализации  $e_g$ -электронов в подрешетке  $\{Mn^{3+}\}_{oct}$  с последующим переходом в режим быстрого электронного перескока  $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$  (для составов  $x \leq 0.3$ ). Косвенным подтверждением того, что при  $x \geq 0.4$  основной ферромагнитный вклад связан с включением механизма двойного обмена Зинера, является наблюдаемое нами именно для этих составов значительное понижение температуры магнитного упорядочения (рис. 5). Появление в кристалле примесных центров  $Fe^{3+}$ , способных рассеивать свободные носители заряда, может приводить к образованию областей с пониженной подвижностью электронов. Это, в свою очередь, ослабляет ферромагнитный вклад, связанный с двойным электронным обменом, проявляясь, в частности, в заметном понижении температуры магнитного упорядочения ( $T_C$ ). Для составов ( $x \leq 0.3$ ) преимущественно локализованными зарядами  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  введение небольшого количества легирующих атомов  $^{57}Fe$  не должно заметным образом ослабить обменные взаимодействия в октаэдрической подрешетке, а значит, существенно повлиять на значение  $T_C$  (рис. 5).

Наконец, следует обратить внимание на немонотонное изменение с составом температуры магнитного упорядочения манганитов (рис. 5). Мы предполагаем, что одной из основных причин такой немонотонной зависимости  $T_C = f(x)$  является конкуренция различных по знаку и величине вкладов в обменные взаимодействия между разновалентными катионами марганца октаэдрической подрешетки.

Прежде всего отметим, что при гетероваalentном замещении  $Cu^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$  в октаэдрической под-

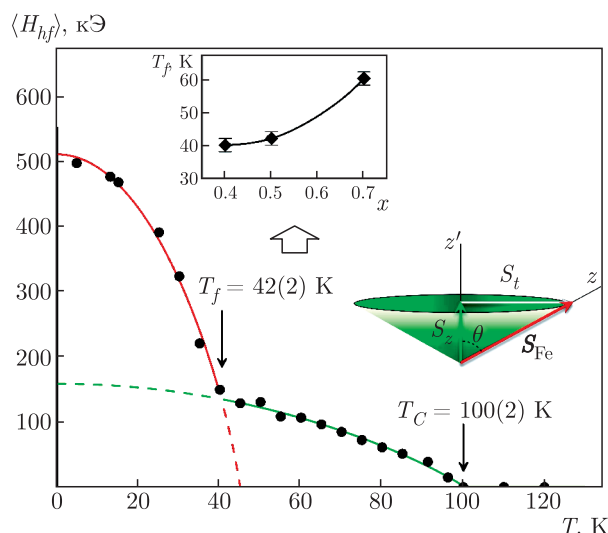


Рис. 12. Температурная зависимость среднего значения сверхтонкого поля  $\langle H_{hf} \rangle$  на ядрах  $^{57}Fe$  в манганите  $CaCu_{0.5}Mn_{6.46}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$ . На вставке сверху показано изменение температуры  $T_f$  при увеличении содержания меди в образцах  $CaCu_xMn_{6.96-x}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$ . Вставка справа схематично демонстрирует вклад поперечной ( $S_t$ ) и продольной ( $S_z$ ) составляющих электронного спина ( $S_{Fe}$ ) катионов  $Fe^{3+}$  ( $z$  — ось квантования). При  $T < T_f$  (красная область) происходит «замораживание» составляющей  $S_t(t)$  и  $H_{hf} \propto S_{Fe}$ ; при  $T > T_f$  (зеленая область) — быстрая прецессия составляющей  $\langle S_t(t) \rangle = 0$ , следовательно,  $H_{hf}(T) \propto S_z(T)$

решетке образуется эквивалентное количество катионов  $Mn^{4+}$ . Увеличение же концентрации ионов  $Mn^{4+}$  приводит к росту числа обменных связей  $Mn^{3+}(\uparrow)-O-Mn^{4+}(\uparrow)$ , в которых ферромагнитный (ФМ) обмен ( $J_{\sigma}^{e_g/e'_g}$ ) реализуется за счет перекрытия пустых  $e_g(d_{x^2-y^2}/d_{z^2})$ -орбиталей и наполовину заполненных  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей соответственно катионов  $Mn^{4+}$  и  $Mn^{3+}$  (рис. 11). Ферромагнитный вклад конкурирует с сильным антиферромагнитным (АФМ) обменом ( $J_{\pi}^{t_{2g}/t_{2g}}$ ) с участием наполовину заполненных  $t_{2g}$ -орбиталей катионов  $Mn^{4+}$  и  $Mn^{3+}$  (рис. 11). Видимо, для составов  $x \leq 0.3$  преобладает АФМ-вклад, влияние которого ослабевает по мере увеличения содержания меди, что проявляется в виде уменьшения  $T_C$  (рис. 5). Как уже отмечалось, увеличение  $T_C$  для образцов составов  $0.4 \leq x \leq 1$  обусловлено включением механизма двойного обмена Зинера ( $J_{\sigma}^{DE}$ ), влияние которого заметно усиливается при увеличении степени делокализации  $e_g$ -электронов катионов  $Mn^{3+}$  (уменьшение энергии янтеллеровского расщепления  $\epsilon_{JT}$  (рис. 11); см. детали в работе [1]).

В заключение отметим, что для составов манганитов ( $0.5 \leq x \leq 0.7$ ) с наиболее высокими значениями параметров фрустрации  $f = \Theta/T_C$  (табл. 1) на температурных зависимостях среднего сверхтонкого поля  $\langle H_{hf}(T) \rangle$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  отчетливо виден характерный излом при  $T_f < T_C$  (рис. 12). При увеличении содержания меди значение точки  $T_f$  смещается в область более высоких температур (верхняя вставка на рис. 12). Ранее подобные зависимости наблюдались для фрустрированных магнитных систем, проявляющих свойства «возвратных» спиновых стекол (*reentrant spin-glass*) [30–34]. В цитируемых работах было высказано предположение, что переход в область температур  $T < T_f$  обусловлен «замораживанием» поперечной составляющей ( $S_t$ ) электронного спина катионов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S_{\text{Fe}}$ ) (правая вставка на рис. 12), что приводит к более резкому возрастанию экспериментальной зависимости  $\langle H_{hf}(T) \rangle$  при понижении температуры измерения [30–34]. Следует, однако, отметить, что вопрос о том, в какой степени данная модель применима для зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$  требует дальнейшего более всестороннего экспериментального подтверждения и детального анализа.

#### 4. ВЫВОДЫ

Проведено исследование магнитных сверхтонких взаимодействий на ядрах зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  в системе твердых растворов  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). На основании сравнительного анализа результатов магнитных измерений и данных мессбауэровских спектров были определены температуры ( $T_{N,C}$ ) перехода образцов в магнитоупорядоченное состояние, а также константы Вейсса ( $\Theta$ ). Для всей исследуемой серии составов увеличение содержания меди приводит к росту положительной величины  $\Theta$ , т. е. к усилению ферромагнитных взаимодействий. Напротив, изменение  $T_{N,C} = f(x)$  демонстрирует немонотонный характер. Для первой группы составов ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) происходит уменьшение, а для второй группы ( $0.4 \leq x \leq 1$ ) — увеличение значений  $T_C$  по мере увеличения содержания меди. Показано, что причина такого немонотонного изменения  $T_C$  может быть связана с конкуренцией различных по знаку вкладов в обменные взаимодействия между разновалентными катионами марганца в октаэдрической подрешетке. Полуколичественный анализ значений парциальных вкладов в величину сверхтонкого поля  $H_{hf}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  от катионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  позволил установить, что

магнитные моменты  $\mu_{\text{Mn}}$  катионов  $\{\text{Mn}^{3+}\}_{sq}$  имеют то же направление, что и моменты катионов  $\{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}\}_{oct}$  с октаэдрическим кислородным окружением; магнитные моменты  $\mu_{\text{Cu}}$  антипараллельны моментам катионов  $\{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}\}_{oct}$ . Полученные данные показывают, что из-за различия электронного строения ян-теллеровских ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ , а также геометрических параметров связей  $\{\text{Cu}, \text{Mn}\}_{sq}-\text{O}-\{\text{Mn}\}_{oct}$ , взаимодействие между разными подрешетками имеет неоднородный и, возможно, фрустрированный характер.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-20214). Магнитные измерения образцов выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-02-00015-а) и Российского научного фонда (грант № 19-42-02010). Работа частично поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках Закона Правительства РФ № 211 (договоры №№ 02.А03.21.0006, 02.А03.21.0011).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. С. Глазкова, В. С. Русаков, А. В. Соболев и др., ЖЭТФ **156**, 1115 (2019).
2. А. Н. Васильев, О. С. Волкова, ФНТ **33**, 1181 (2007).
3. W. Ślawiński, R. Przeniosło, I. Sosnowska, and M. Bieringer, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 186001 (2010).
4. J. Sánchez-Benítez, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope et al., Chem. Mater. **15**, 2193 (2003).
5. O. Volkova, E. Goodilin, A. Vasiliev et al., Письма в ЖЭТФ **82**, 724 (2005).
6. M. E. Matsnev and V. S. Rusakov, AIP Conf. Proc. **1489**, 178 (2012).
7. M. E. Matsnev and V. S. Rusakov, AIP Conf. Proc. **1622**, 40 (2014).
8. I. O. Troyanchuk, L. A. Bashkirov, L. V. Balyko et al., Phys. Stat. Sol. (A) **89**, 601 (1985).
9. W. Yi, Y. Kumagai, N. A. Spaldin et al., Inorg. Chem. **53**, 9800 (2014).
10. I. A. Presniakov, V. S. Rusakov, T. V. Gubaidulina et al., Phys. Rev. B **76**, 214407 (2007).

11. W. Yi, A. J. Princep, Y. Guo et al., *Inorg. Chem.* **54**, 8012 (2015).
12. W. Yi, Y. Matsushita, Y. Katsuya et al., *Dalton Trans.* **44**, 10785 (2015).
13. V. Jaccarino, L. R. Walker, and G. K. Wertheim, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 752 (1964).
14. R. Przeniosło, I. Sosnowska, E. Suard, and T. Hansen, *Appl. Phys. A* **74** [Suppl.], S1731 (2002).
15. A. Tkachuk, K. Rogacki, D. E. Brown et al., *Phys. Rev. B* **57**, 8509 (1998).
16. B. Hannoyer, G. Marest, J. M. Greneche et al., *Phys. Rev. B* **61**, 9613 (2000).
17. M. Pissas, G. Kallias, E. Devlin et al., *J. Appl. Phys.* **81**, 5770 (1997).
18. F. Studer, N. Nguyen, O. Toulemonde, and A. Ducouret, *Int. J. Inorg. Mater.* **2**, 671 (2000).
19. A. Simopoulos, M. Pissas, G. Kallias et al., *Phys. Rev. B* **59**, 1263 (1999).
20. I. A. Presniakov, V. S. Rusakov, G. Demazeau et al., *Phys. Rev. B* **85**, 024406 (2012).
21. A. V. Sobolev, I. A. Presnyakov, V. S. Rusakov et al., *Izv. Akad. Nauk: Ser. Fiz.* **69**, 1514 (2005).
22. A. V. Sobolev, I. A. Presnyakov, K. V. Pokholok et al., *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* **71**, 1314 (2007).
23. J. K. Lees and P. A. Flinn, *J. Chem. Phys.* **48**, 882 (1968).
24. R. E. Watson, *Phys. Rev.* **111**, 1108 (1958).
25. E. Clementi, *IBM J. Res. Develop.* **9**, 2 (1965).
26. D. Khomskii, *Transition Metal Compounds*, Cambridge (2014).
27. X. Z. Lu, M.-H. Whangbo, S. Dong et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 187204 (2012).
28. N. J. Perks, R. D. Johnson, C. Martin et al., *Nat. Commun.* **3**, 1277 (2012).
29. R. Weht and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **65**, 014415 (2001).
30. M. M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, R. A. Brand, and W. Keune, *Phys. Rev. B* **33**, 7833 (1986).
31. S. Chillal, M. Thede, F. J. Litterst et al., *Phys. Rev. B* **87**, 220403(R) (2013).
32. A. Kuprin, D. Wiarda, and D. H. Ryan, *Phys. Rev. B* **61**, 1267 (2000).
33. R. A. Brand, J. Lauer, and W. Keune, *Phys. Rev. B* **31**, 1630 (1985).
34. T. Sato, T. Ando, T. Ogawa et al., *Phys. Rev. B* **64**, 184432 (2001).