

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

Губайдулина Татьяна Валиевна

аспирантка

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,

физический факультет, Москва, Россия

E-mail: tgubaidulina@yandex.ru

Введение

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

В ромбоэдрической структуре манганита $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ (пр. гр. $R\bar{3}$) крупные диамагнитные катионы Ca^{2+} занимают позиции с додекаэдрическим кислородным окружением. При этом ян-теллеровские катионы Mn^{3+} занимают кристаллографически неэквивалентные позиции двух типов. В позициях первого типа катионы Mn^{3+} локализованы в сильно искаженных полиэдрах Mn^{3+}O_6 , в которых четыре ближайших к марганцу аниона кислорода лежат в вершинах квадрата. В позициях второго типа катионы Mn^{3+} , наряду с катионами Mn^{4+} , образуют упорядоченные октаэдрические полиэдры Mn^{3+}O_6 и Mn^{4+}O_6 , степень искажения которых определяется электронной конфигурацией этих катионов [1].

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

Методы

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

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

Результаты

Мессбауэровские спектры при $T_{\text{M2}} \leq T \leq T_{\text{CO}}$ (рис. 1б) представляют собой суперпозицию трех квадрупольных дублетов: Fe(1), Fe(2) и Fe(3) с практически совпадающими сдвигами δ (~ 0.4 мм/с) и существенно различающимися квадрупольными расщеплениями Δ . Для кристаллохимической идентификации наблюдаемых парциальных спектров были проведены расчеты тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах примесных атомов ^{57}Fe , замещающих марганец в полиэдрах Mn^{3+}O_6 , Mn^{4+}O_6 и $\text{Mn}^{3+}\text{O}_{12}$. Полученные тензоры ГЭП были использованы для оценки величин квадрупольных расщеплений $\Delta^{(\text{расч})}$. В результате сравнения расчетных и экспериментальных значений Δ были сделаны следующие выводы. Дублет Fe(1) с

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

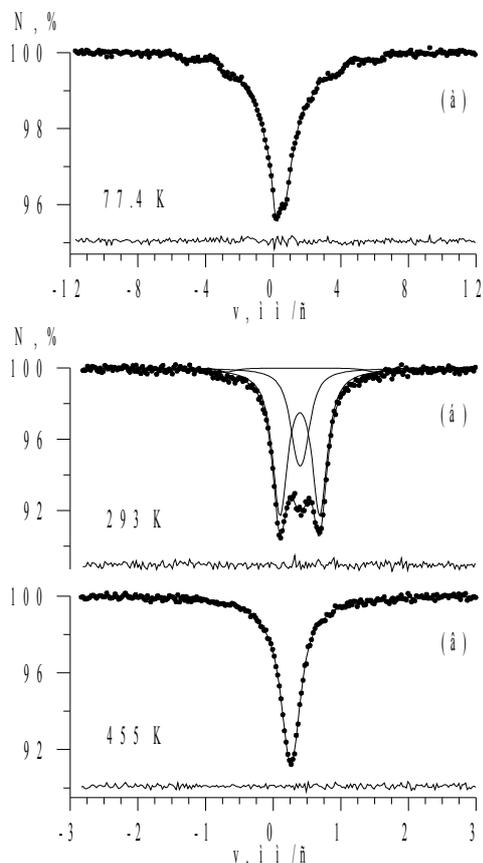


Рис.1. Мессбауэровские спектры $CaMn_{6.97}Fe_{0.03}O_{12}$, полученные при различных температурах.

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

Литература

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

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

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

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