

# Мессбауэровские исследования на ядрах зондовых атомов $^{57}\text{Fe}$ двойного манганита $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

В. С. Русаков<sup>1)</sup>+, И. А. Пресняков<sup>+</sup>, Т. В. Губайдулина<sup>+</sup>, А. В. Соболев<sup>+</sup>, О. С. Волкова<sup>+,\*</sup>, Ж. Демазо<sup>2)</sup>∇,  
А. В. Баранов<sup>+,∇</sup>, В. М. Черепанов<sup>□</sup>, Е. А. Гудилин<sup>+</sup>

<sup>+</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

<sup>\*</sup>Институт радиотехники и электроники РАН, 125009 Москва, Россия

<sup>∇</sup>University Bordeaux 1 "Sciences and Technologies", Centre de Ressources Hautes Pressions ICMCB-ENSCP  
33608 Pessac Cedex, France

<sup>□</sup>Российский научный центр "Курчатовский институт", 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 марта 2007 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах  $^{57}\text{Fe}$  исследован двойной перовскитоподобный манганит  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ . Установлено, что сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров отражают специфику локальной структуры этого оксида. Обнаружено, что фазовый переход при  $T \approx 90$  К связан с упорядочением магнитных моментов катионов марганца в октаэдрической подрешетке. Показано, что структурный фазовый переход  $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$  происходит в интервале температур от 380 до 450 К, в котором сосуществуют ромбоэдрическая ( $R\bar{3}$ ) и кубическая ( $Im\bar{3}$ ) фазы манганита.

PACS: 67.57.Lm, 76.60.–k

**Введение.** Манганит  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  принадлежит к классу перовскитоподобных оксидов 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 самые разнообразные типы фазовых переходов, а также наблюдаются гигантская диэлектрическая проницаемость и колоссальное магнетосопротивление [1–3].

В ромбоэдрической структуре (пр. гр.  $R\bar{3}$ ) манганита  $\text{CaMn}_3^+(\text{Mn}_3^+\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}$  ( $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ ) крупные диамагнитные катионы  $\text{Ca}^{2+}$  занимают позиции только с додекаэдрическим кислородным окружением. При этом ян-теллеровские катионы  $\text{Mn}^{3+}$  занимают кристаллографически неэквивалентные позиции двух типов. В позициях первого типа катионы  $\text{Mn}^{3+}$  находятся в сильно искаженных полиэдрах  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ , в которых четыре ближайших к марганцу аниона кислорода лежат в вершинах квадрата. В позициях второго типа катионы  $\text{Mn}^{3+}$ , наряду с катионами  $\text{Mn}^{4+}$ , образуют упорядоченные октаэдрические полиэдры  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  и  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ , степень искажения которых определяется электронной конфигурацией этих катионов.

В области температур  $T_{\text{CO}} \sim 460$  К наблюдается структурный фазовый переход, сопровождающийся повышением симметрии решетки манганита до кубической (пр. гр.  $Im\bar{3}$ ) и резким увеличением его электронной проводимости. Кубическая симметрия указывает на отсутствие упорядочения разновалентных катионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , находящихся в позициях с октаэдрической кислородной координацией. Было высказано предположение о наличии между катионами марганца в этих позициях быстрого электронного обмена  $\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{3+}$ , в результате которого все октаэдрические полиэдры  $\text{MnO}_6$ , содержащие катионы марганца в смешанной степени валентности, становятся симметричными и эквивалентными [4–6].

По результатам исследований магнитных и термодинамических свойств  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  было установлено существование двух фазовых переходов в области низких температур при  $T_{M1} \approx 50$  К и  $T_{M2} \approx 90$  К [7–12]. Однако природа и движущие силы этих фазовых переходов до сих пор остаются невыясненными. В частности, авторами работы [12] на основании исследования намагниченности, теплоемкости и теплового расширения было сделано предположение о том, что ниже  $T_{M1}$  происходит переход в состояние спинового стекла, тогда как переход при  $T_{M2}$  имеет структурное происхождение. В то же время, в работе [8] на основании нейтронографических исследований утверж-

<sup>1)</sup>e-mail: rusakov@phys.msu.ru

<sup>2)</sup>G. Demazeau.

дается, что ниже  $T_{M2}$  манганит  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  переходит в антиферромагнитное состояние. Кроме того, недавно, при исследовании рассеяния мюонов [13], было сделано предположение, что в интервале температур  $T_{M1} < T < T_{M2}$  происходит расслоение этого оксида на магнитоупорядоченную и парамагнитную фазы.

Описанные выше результаты относятся к макроскопическим свойствам манганита  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ . Дополнительную информацию о природе рассматриваемых фазовых переходов можно получить, исследуя локальную структуру этого соединения и ее взаимосвязь с наблюдаемыми макроскопическими свойствами. В настоящей работе представлены результаты проведенных исследований взаимосвязи особенностей локальной структуры и макроскопических свойств манганита  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  с помощью метода зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , введенных в микроколичествах в решетку данного соединения.

**Методика эксперимента.** Синтез образца  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ , допированного атомами  $^{57}\text{Fe}$ , проводился с помощью модифицированного керамического метода, подробное описание которого приведено в работе [12]. 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  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  атомов  $^{57}\text{Fe}$  не сказывается заметным образом на характере температурной зависимости магнитной восприимчивости и на температурах фазовых переходов при  $T_{M1}$  и  $T_{M2}$ .

Мессбауэровские спектры образца  $\text{CaMn}_{6.97}^{57}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{12}$  были получены на спектрометре MS-1104Em в геометрии на прохождение в режиме постоянных ускорений. В эксперименте использовался источник  $^{57}\text{Co}$  в матрице Rh. Калибровка спектров осуществлялась относительно  $\alpha\text{-Fe}$  при  $T = 300$  К. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров использовались методы модельной расшифровки и восстановления функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров, реализованных в программном комплексе MStools [14, 15].

**Результаты и их обсуждение.** Мессбауэровский спектр образца  $\text{CaMn}_{6.97}^{57}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{12}$  при  $T = 293$  К представлен на рис.1а. Для выбора модели его расшифровки были восстановлены функции распределения сдвига  $p(\delta)$  и квадрупольного расщепления  $p(\Delta)$  мессбауэровской линии в предположении об их линейной корреляции [14, 15] (рис.1б,с). Функция  $p(\delta)$  подобна  $\delta$ -функции, что свидетельствует об изо-

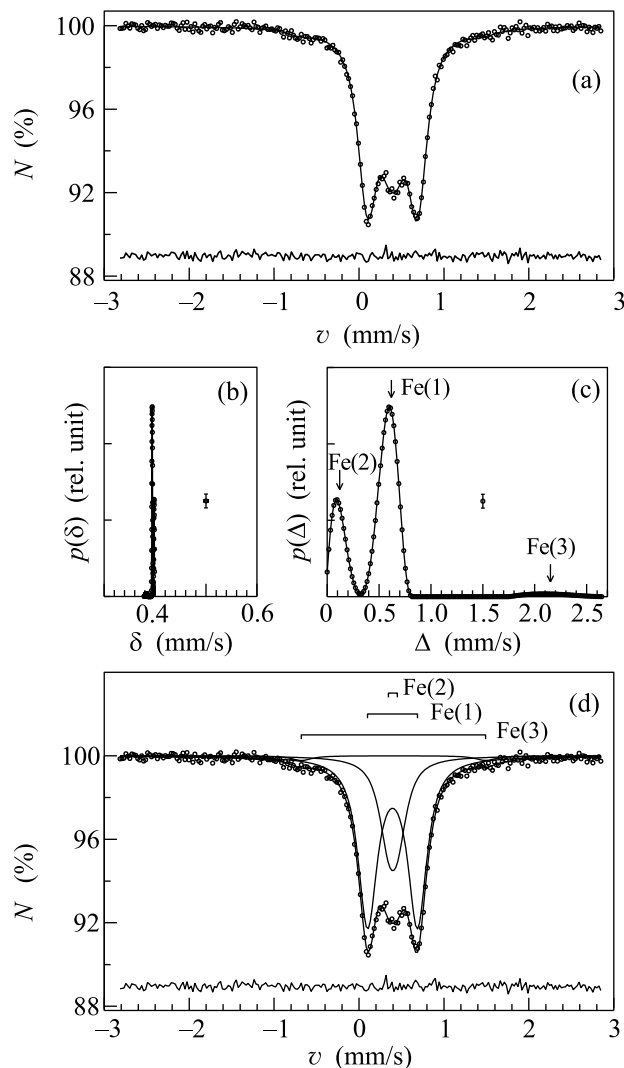


Рис.1. Результат восстановления функций распределения сдвига  $p(\delta)$  (b) и квадрупольного расщепления  $p(\Delta)$  (c) для мессбауэровского спектра манганита  $\text{CaMn}_{6.97}^{57}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{12}$ , полученного при  $T = 293$  К (a), а также результат его модельной расшифровки (d)

валентности всех примесных атомов железа в структуре манганита. В то же время, функция  $p(\Delta)$  имеет три максимума Fe(1), Fe(2) и Fe(3) разной интенсивности, с существенно различающимися значениями квадрупольного расщепления. Вид функции  $p(\Delta)$  свидетельствует о том, что примесные атомы  $^{57}\text{Fe}$  с различной степенью заселенности локализуются в трех кристаллографически неэквивалентных позициях.

Таким образом, на основании анализа профилей функций распределения сверхтонких параметров была выбрана модель расшифровки мессбауэровского спектра  $\text{CaMn}_{6.97}^{57}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{12}$  в виде суперпозиции

Сверхтонкие параметры парциальных спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в манганите  $\text{CaMn}_{6.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{12}$  при  $T = 293\text{ K}$ 

Парциальный спектр	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$I$ , %	Полиэдр	$\Delta(\text{calc})$ , мм/с
Fe(1)	0.39(1)	0.59(2)	70(1)	$\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$	0.68
Fe(2)	0.40(2)	0.11(1)	28(1)	$\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$	0.13
Fe(3)	0.41(3)	2.17(6)	2(1)	$\text{Mn}^{3+}\text{O}_{12}$	1.67

трех квадрупольных дублетов с близкими значениями сдвигов  $\delta$  и существенно различающимися квадрупольными расщеплениями  $\Delta$  (рис.1d). Значения сверхтонких параметров парциальных спектров, полученные в результате расшифровки в рамках данной модели, приведены в таблице.

Значения сдвигов  $\delta \cong 0.4$  мм/с всех трех квадрупольных дублетов соответствуют трехвалентным катионам  $\text{Fe}^{3+}$ , находящимся в позициях с высокой кислородной координацией ( $\text{FeO}_n$ ,  $n \geq 6$ ) [16]. Заметное различие квадрупольных расщеплений дублетов свидетельствует о том, что в структуре исследуемого манганита ионы  $\text{Fe}^{3+}$  распределяются по позициям с существенно различающейся локальной симметрией кислородных полиэдров  $\text{FeO}_n$ .

Для кристаллохимической идентификации наблюдаемых парциальных спектров Fe(1), Fe(2) и Fe(3) нами были проведены расчеты тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах примесных катионов  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающих марганец в полиэдрах  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ ,  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  и  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_{12}$ . Расчеты проводились в рамках ионной модели в приближении локализованных зарядов, величины которых оценивались с использованием модели Брауна [17]. Полученные тензоры ГЭП были использованы для оценки величин квадрупольных расщеплений  $\Delta(\text{calc})$  (см. таблицу).

Сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений квадрупольных расщеплений для двух основных квадрупольных дублетов позволяет предположить, что дублет Fe(1) с большим расщеплением соответствует ионам  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающим ян-теллеровские ионы  $\text{Mn}^{3+}$  в позициях с искаженным октаэдрическим окружением. Квадрупольный дублет Fe(2) с меньшим расщеплением может быть отнесен к ионам  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающим ионы  $\text{Mn}^{4+}$  с симметричным октаэдрическим кислородным окружением. Третий квадрупольный дублет, Fe(3), который характеризуется аномально высоким для катионов  $\text{Fe}^{3+}$  квадрупольным расщеплением, может соответствовать либо катионам  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающим марганец в полиэдрах  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_{12}$  (см. таблицу) с сильно искаженной практически квадратной кислородной координацией, либо катионам железа, локализованным на поверхности

частиц манганита. Однако ввиду малой относительной интенсивности ( $\sim 2\%$ ) парциального спектра Fe(3), точное определение его сверхтонких параметров затруднительно, и при дальнейшем изложении результатов поведение этого спектра не обсуждается.

Хорошее согласие рассчитанных значений  $\Delta(\text{calc})$  с экспериментальными (таблица) свидетельствует о том, что примесные атомы  $^{57}\text{Fe}$  не вносят существенных возмущений кристаллической решетки манганита  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  и сохраняют основные черты симметрии кислородного окружения замещаемых ими катионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ .

В мессбауэровских спектрах манганита, полученных при температурах ниже точки фазового перехода  $T_{M2} \approx 90\text{ K}$ , наблюдается появление парциальных вкладов магнитоупорядоченного типа (см. рис.2а), свидетельствующих о существовании на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  непрерывного распределения сверхтонких магнитных полей  $H_n$ . Таким образом, можно утверждать, что при  $T_{M2}$  происходит фазовый переход, связанный с возникновением упорядочения магнитных моментов катионов марганца в октаэдрической подрешетке манганита.

Для каждого из экспериментальных спектров были восстановлены функции распределения сверхтонких магнитных полей  $p(H_n)$  (рис.2b). При  $T > T_{M2}$  функция  $p(H_n)$  имеет только один отчетливо выраженный максимум (рис.2b), соответствующий парамагнитному состоянию атомов железа в структуре манганита. Понижение температуры приводит к увеличению интегральной ширины функции распределения  $p(H_n)$ . При  $T = 77.4\text{ K}$  максимальная величина сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядер  $^{57}\text{Fe}$  достигает значения  $H_n \sim 350\text{ кЭ}$ . Наблюдаемое изменение профиля функции  $p(H_n)$  свидетельствует о возникновении и постепенном росте относительной интенсивности парциального вклада магнитоупорядоченного типа при уменьшении температуры. Данный результат согласуется с предположением, сделанным в работе [13], о том, что в манганите  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  в интервале температур  $T_{M1} < T < T_{M2}$  происходит расслоение на магнитоупорядоченную и парамагнитную фазы.

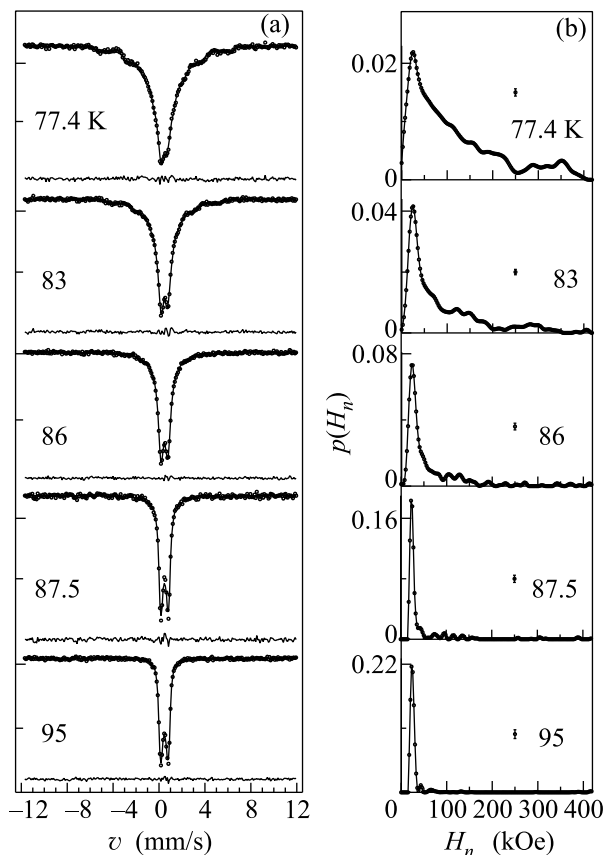


Рис. 2. Характерные мессбауэровские спектры манганита  $\text{CaMn}_{6.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{12}$ , полученные при  $T \leq 95$  К (а), и соответствующие им функции распределения  $p(H_n)$  сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  (б)

Мессбауэровские спектры претерпевают резкое изменение в области температур структурного фазового перехода ( $T_{CO}$ ), при котором происходит повышение симметрии решетки манганита до кубической (рис.3а). Для более детального анализа наблюдающихся изменений были восстановлены функции распределения положения одиночной резонансной линии  $p(v)$  (рис.3б). На этом же рисунке для сравнения представлен также результат восстановления  $p(v)$  для спектра, полученного при комнатной температуре. Как видно, в общем случае функция  $p(v)$  представляет собой совокупность трех четко выраженных пиков, два из которых имеют одинаковую интенсивность и расположены симметрично относительно третьего пика. При повышении температуры интенсивность центрального пика значительно увеличивается на фоне уменьшения интенсивности крайних пиков. При  $T > 450$  К функция распределения  $p(v)$  практически полностью трансформируется в единственный пик, которому соответствует дублет с малым квадрупольным расщеплением. Учитывая,

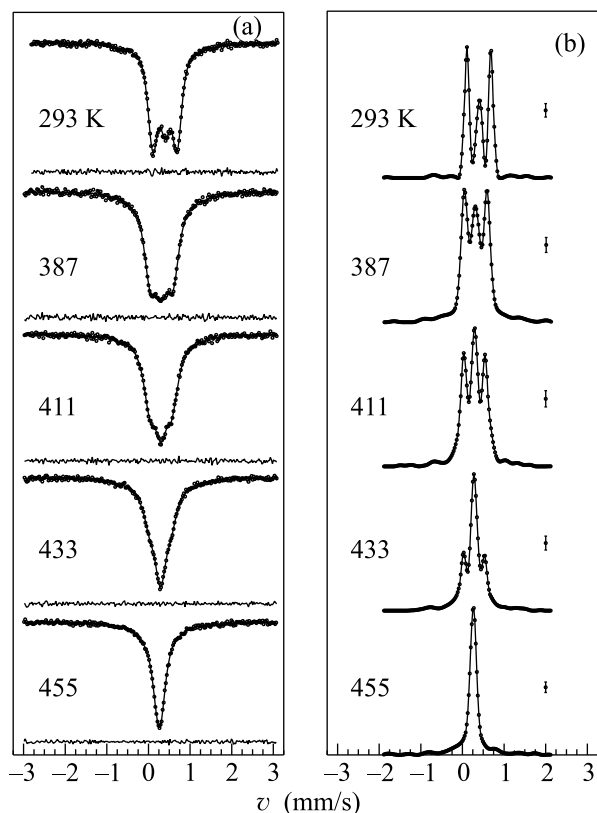


Рис. 3. Характерные мессбауэровские спектры манганита  $\text{CaMn}_{6.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{12}$ , полученные при  $T \geq 293$  К (а), и соответствующие им функции распределения  $p(v)$  положения одиночной резонансной линии  $v$  (б)

что при температурах выше температуры структурного фазового перехода манганит обладает кубической структурой [4–6], можно утверждать, что мессбауэровские спектры при  $T > 450$  К соответствуют катионам  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающим марганец в симметричных полидрах  $\text{Mn}^{3.25+}\text{O}_6$ .

Обратим внимание на то, что функции распределения  $p(v)$  для спектров из интервала температур  $380 \text{ К} \leq T \leq 450 \text{ К}$  (рис.3б) могут быть представлены в виде суперпозиции двух функций  $p(v)$  для спектров, полученных при  $T = 293$  К (ромбоэдрическая фаза) и при  $T = 455$  К (кубическая фаза). Таким образом, в указанном интервале температур в исследуемом нами манганите сосуществуют две различные структурные фазы – ромбоэдрическая и кубическая. Этот результат подтверждает данные синхротронных исследований недопированных образцов  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  [4, 5, 18].

В соответствии с предлагаемой интерпретацией мессбауэровских спектров при  $T > 293$  К нами была проведена их модельная расшифровка в виде суперпозиции трех квадрупольных дублетов  $\text{Fe}(1)$ ,  $\text{Fe}(2)$

и Fe(3), соответствующих атомам железа в ромбоэдрической фазе манганита (рис.1d), и одного дублета с малым квадрупольным расщеплением, соответствующего атомам железа в кубической фазе манганита (рис.3а;  $T = 455$  К). В результате такого анализа были получены зависимости относительных интенсивностей парциальных спектров, соответствующих атомам железа в различных фазах манганита (рис.4): ромбоэдрической –  $I^{(r)}$  и кубической –  $I^{(c)}$ .

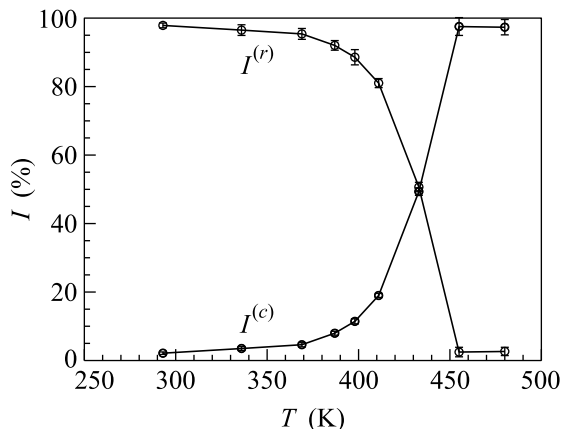


Рис.4. Температурные зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров, соответствующих атомам  $^{57}\text{Fe}$  в позициях ромбоэдрической –  $I^{(r)}$  и кубической –  $I^{(c)}$  фаз манганита  $\text{CaMn}_{6.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{12}$

Как видно на рис.4, с ростом температуры происходит резкое увеличение интенсивности  $I^{(c)}$ , что свидетельствует об увеличении относительного содержания кубической фазы на фоне уменьшения доли ромбоэдрической фазы.

В результате проведенных исследований манганита  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  методом мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах  $^{57}\text{Fe}$  установлено, что примесные атомы  $^{57}\text{Fe}$  находятся в трехвалентном состоянии в позициях с октаэдрическим кислородным окружением. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров отражают специфику локальной структуры манганита. Обнаружено, что фазовый переход при  $T_{M2} \approx 90$  К связан с упорядочением магнитных моментов катионов марганца в октаэдрической подрешетке. Показано, что фазовый переход  $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$ , вызванный быстрым электронным обменом между катионами

$\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{3+}$ , происходит в интервале температур от 380 до 450 К. При этом с ростом температуры наблюдается увеличение относительного содержания кубической фазы и уменьшение доли ромбоэдрической фазы манганита.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 05-03-22003-НЦНИ и Национального агентства Франции по науке CNRS, грант # PICS 3200.

1. M. Marezio, P. D. Dernier, J. Chenavas, and J. C. Joubert, J. Solid State Chem. **6**, 16 (1973).
2. B. Bochu, J. Chenavas, J. C. Joubert, and M. Marezio, J. Solid State Chem. **11**, 88 (1974).
3. J. Alonso, J. Sanchez-Benitez, H. Falcon et al., Z. Naturforsch B **61**, 1507 (2006).
4. R. Przenioslo, I. Sosnowska, E. Suard et al., J. Phys.: Condens. Matter. **14**, 5747 (2002).
5. R. Przenioslo, W. van Beek, and I. Sosnowska, Sol. State Comm. **126**, 485 (2003).
6. I. O. Troyanchuk, L. S. Lobanovsky, N. V. Kasper et al., Phys. Rev. B **58**, 14903 (1998).
7. I. O. Troyanchuk, L. A. Bashkirov, A. A. Shemyakov, and V. K. Prokopenko, Phys. Stat. Sol. A **89**, 601 (1985).
8. I. O. Troyanchuk, A. Chernyi, and Y. G. Zonov, Phys. Sol. State. **31**, 283 (1989).
9. E. A. Pomerantseva, D. M. Itkis, E. A. Goodilin et al., J. Mater. Chem. **14**, 1150 (2004).
10. I. O. Troyanchuk, L. S. Lobanovsky, N. V. Kasper et al., Phys. Rev. B **58**, 14903 (1998).
11. Z. Zeng, M. Greenblatt, J. E. Sunstrom IV, and M. Croft, J. Sol. State Chem. **147**, 185 (1999).
12. O. Volkova, Yu. Arango, N. Tristan et al., JETP Lett. **82**, 498 (2005).
13. A. Prodi, G. Allodi, E. Gilioli et al., Physica B **374–375**, 55 (2006).
14. V. S. Rusakov, Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. **63**, 1093 (1999).
15. В. С. Русаков, Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем, Алматы: ИЯФ НЯЦ РК, 2000.
16. F. Menil, J. Phys. Chem. Solids. **46**, 763 (1985).
17. I. D. Brown, Structure and Bonding in Crystals, Eds. M. O'Keefe and A. Navrotsky, Academic Press, New York, 1981.
18. W. Slawinski, R. Przenioslo, I. Sosnowska et al., J. Solid State Chem. **179**, 2443 (2006).