

На правах рукописи

Губайдулина Татьяна Валиевна

**ЗОНДОВЫЕ МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ,
СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
В НЕОБЫЧНЫХ ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЯХ**

Специальности:

01.04.07 – физика конденсированного состояния,

01.04.17 – химическая физика, в том числе физика горения и взрыва

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2009

Работа выполнена на кафедре общей физики физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научные руководители:	доктор физико-математических наук, профессор Русаков Вячеслав Серафимович
	кандидат химических наук Пресняков Игорь Александрович
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор Силонов Валентин Михайлович
	доктор физико-математических наук, профессор Политова Екатерина Дмитриевна
Ведущая организация	Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики МИРЭА (технический университет)

Защита состоится “ 20 ” мая 2009 года в 15.30 на заседании диссертационного совета Д 501.002.01 в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991 ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, физический факультет, аудитория ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан “ _____ ” апреля 2009 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.002.01,
кандидат физико-математических наук

Т.В. Лаптинская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Фундаментальный и практический интерес к исследованию перовскитоподобных оксидов с общей формулой $A_{1-x}R_xMO_3$ ($A = Ca, Sr; R = PЗЭ$), содержащих катионы переходных металлов $M = Mn^{3+}/Mn^{4+}, Ni^{3+}, Cu^{3+}$ в необычных валентных состояниях, обусловлены проявляемыми ими свойствами колоссального магнитосопротивления, высокотемпературной сверхпроводимости и наличием фазового перехода изолятор-металл.

Перовскитоподобные манганиты $Ca^{2+}(Mn_{3-x}^{3+}Cu_x^{2+})[Mn_{3-x}^{3+}Mn_{1+x}^{4+}]O_{12}^{2-}$ (или $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$), где $0 \leq x \leq 3$, содержащие в каждой из двух подрешеток катионов переходных металлов катионы со смешанной валентностью ($Mn^{3+}/Cu^{2+}, Mn^{3+}/Mn^{4+}$), демонстрируют эффект колоссального магнитосопротивления, намного превосходящий соответствующую величину у многослойных пленок и гранулированных систем. Для практических применений особенно важно, что этот эффект в образцах с высоким содержанием меди наблюдается в сравнительно слабых магнитных полях при комнатной температуре. Следует также отметить, что изменение состава катионных подрешеток в значительной степени влияет на косвенные межподрешеточные Cu(Mn)-O-Mn и внутримолекулярные Mn-O-Mn обменные взаимодействия, что приводит к существенным различиям магнитных и транспортных характеристик отдельных представителей данного класса манганитов. Корреляция химического состава, локальной структуры и проявляемых свойств позволяет использовать эти соединения в качестве модельных систем для фундаментальных исследований, связанных с магнетизмом, электронными эффектами, а также необычными валентными и спиновыми состояниями атомов в твердых телах.

Значительный интерес исследователей к перовскитоподобным редкоземельным никелатам $RNiO_3$ ($R = PЗЭ$) и купрату $LaCuO_3$, содержащим катионы переходных металлов Ni^{3+} ($3d^7$) и Cu^{3+} ($3d^8$) в нехарактерно высоких для них формальных степенях окисления, обусловлен необычными электронными свойствами этих соединений, такими как диспропорционирование, зарядовый перенос и орбитальное упорядочение. Кроме того, никелаты $RNiO_3$ претерпевают фазовые переходы антиферромагнетик-парамагнетик и изолятор-металл, природа которых до сих пор остается предметом многочисленных дискуссий.

Цель работы

Целью работы являлось исследование с помощью методов зондовой мессбауэровской спектроскопии перовскитоподобных оксидов, содержащих атомы переходных металлов в необычных валентных состояниях. Для достижения поставленной цели были проведены мессбауэровские исследования на ядрах зондовых атомов ^{57}Fe и ^{119}Sn , введенных в структуру перовскитоподобных оксидов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.15, 3$), LaNiO_3 и LaCuO_3 с привлечением данных рентгеновской дифрактометрии и магнитных измерений.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи.

1. Определить зарядовое, спиновое и структурное состояния зондовых атомов ^{57}Fe и ^{119}Sn в соединениях $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.15, 3$) и LaMO_3 ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$).

2. Исследовать структуру локального окружения зондовых атомов ^{57}Fe в манганитах $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ и $\text{CaCu}_{0.15}\text{Mn}_{6.85}\text{O}_{12}$ в температурных областях их магнитных и структурных фазовых переходов.

3. Установить степень влияния примесных атомов ^{57}Fe на температуры магнитного и структурного фазовых переходов рассматриваемых манганитов.

4. Установить механизм индуцирования на ядрах примесных диамагнитных атомов ^{119}Sn в манганите $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ сверхтонких магнитных полей, и выявить роль различных обменных взаимодействий в формировании магнитной структуры этого оксида.

5. Исследовать влияние специфики электронного состояния катионов Ni(III) и Cu(III) в оксидах LaNiO_3 и LaCuO_3 на параметры сверхтонких взаимодействий зондовых атомов ^{57}Fe в этих матрицах.

Положения, выносимые на защиту

Параметры мессбауэровских спектров зондовых атомов ^{57}Fe и ^{119}Sn , стабилизированных в структурах исследованных сложных оксидов, адекватно отражают специфику их кристаллической, электронной и магнитной структур.

Низкотемпературный фазовый переход манганита $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ при $T_{M2} \approx 90$ К связан с магнитным упорядочением катионов марганца.

Сосуществование и взаимный переход двух структурных форм (ромбоэдрической и кубической) манганитов $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ и $\text{CaCu}_{0.15}\text{Mn}_{6.85}\text{O}_{12}$ в области фазового перехода $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$.

Механизм формирования сверхтонкого магнитного поля на ядрах зондовых атомов

^{119}Sn в манганите $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, обусловленный спиновым переносом с участием катионов Mn^{4+} и Cu^{2+} , относящихся к разным структурным подрешеткам.

Значительная роль ферромагнитного внутриподрешеточного обменного взаимодействия $\text{Mn}^{4+}(\uparrow)\text{-O-Mn}^{4+}(\uparrow)$ в формировании магнитной структуры манганита $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$.

Основной вклад в электронное состояние комплекса $[\text{NiO}_6]$ в никелате LaNiO_3 дает конфигурация d^7 . В случае же купрата LaCuO_3 доминирующей в электронном состоянии комплекса $[\text{CuO}_6]$ является конфигурация $d^9\bar{L}$ (где \bar{L} – электронная дырка в подрешетке кислорода).

Наличие одной электронной дырки (\bar{L}) в кислородной подрешетке купрата $\text{LaCu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ вызывает для примесных атомов железа частичный зарядовый перенос $\text{Fe}^{3+}(d^5) + \text{O}^-(\bar{L}) \rightarrow \text{Fe}^{4+}(d^4) + \text{O}^{2-}$, в результате которого основное электронное состояние примесного комплекса $[\text{FeO}_6]$ может быть представлено в виде суперпозиции конфигураций (55% d^4 и 45% $d^5\bar{L}$).

Научная новизна результатов

Впервые методом зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe проведены исследования сверхтонких взаимодействий, локальной структуры и особенностей фазовых переходов в перовскитоподобных манганитах семейства $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.15$).

1. Установлено, что зондовые атомы ^{57}Fe стабилизируются в структуре манганитов $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ и $\text{CaCu}_{0.15}\text{Mn}_{6.85}\text{O}_{12}$ в трехвалентном высокоспиновом состоянии, замещая при этом разновалентные катионы Mn^{3+} и Mn^{4+} в позициях с октаэдрическим кислородным окружением. Значения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe адекватно отражают специфику локальной структуры исследуемых манганитов.

2. Показано, что фазовый переход в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ при $T_{M2} \approx 90$ К связан с упорядочением магнитных моментов катионов марганца. Установлена степень влияния примесных атомов ^{57}Fe на температуру данного магнитного перехода.

3. Продемонстрировано сосуществование двух структурных форм манганитов $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ и $\text{CaCu}_{0.15}\text{Mn}_{6.85}\text{O}_{12}$ в области структурного фазового перехода $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$, вызванного быстрым электронным обменом между разновалентными катионами марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} в октаэдрической подрешетке. Установлена степень влияния примесных атомов ^{57}Fe на температурный интервал данного структурного перехода.

Впервые метод зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119}Sn применен для выяснения роли различных обменных взаимодействий в формировании магнитной структуры манганита $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$.

1. Установлено, что зондовые катионы Sn^{4+} стабилизируются в структуре манганита $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ в позициях с октаэдрическим кислородным окружением, замещая изовалентные им катионы Mn^{4+} . Показано, что введение зондовых атомов олова не изменяет кристаллическую структуру манганита, но приводит к уменьшению его температуры Кюри.

2. Показано, что величина сверхтонкого магнитного поля H_{Sn} на ядрах катионов Sn^{4+} в манганите $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ является суперпозицией соизмеримых по величине, но разных по знаку парциальных вкладов, обусловленных спиновым переносом с участием катионов Mn^{4+} и Cu^{2+} , которые относятся к разным структурным подрешеткам.

3. Сделан вывод о том, что в формировании магнитной структуры манганита $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ значительную роль играют ферромагнитные внутривузельные обменные взаимодействия $\text{Mn}^{4+}(\uparrow)\text{-O-Mn}^{4+}(\uparrow)$; в других манганитах величина и знак этих взаимодействий в существенной степени зависит от локальной кристаллической структуры.

Впервые исследовано влияние особенностей электронной структуры высоковалентных катионов Ni^{3+} и Cu^{3+} на валентное состояние примесных атомов ^{57}Fe в перовскитах LaNiO_3 и LaCuO_3 .

1. Установлено, что в исследованных оксидах LaNiO_3 и LaCuO_3 зондовые атомы ^{57}Fe стабилизируются в позициях с октаэдрическим кислородным окружением, однако их валентные состояния существенно различаются, отражая тем самым специфику электронной структуры переходных металлов матрицы.

2. Показано, что для никелата LaNiO_3 основной вклад в электронное состояние комплекса $[\text{NiO}_6]^{9-}$ дает конфигурация d^7 . В то же время в купрате LaCuO_3 доминирующей в электронном состоянии комплекса $[\text{CuO}_6]^{9-}$ является конфигурация $d^9\bar{L}$. Наличие электронной дырки (\bar{L}) в подрешетке кислорода вызывает для примесных атомов железа в купрате $\text{LaCu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ частичный зарядовый перенос $\text{Fe}^{3+}(d^5) + \text{O}^-(\bar{L}) \rightarrow \text{Fe}^{4+}(d^4) + \text{O}^{2-}$.

Научная и практическая значимость

Полученные в диссертационной работе результаты зондовых мессбауэровских исследований перовскитоподобных оксидов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$, LaNiO_3 и LaCuO_3 ,

содержащих катионы переходных металлов в необычных валентных состояниях (Mn^{3+}/Mn^{4+} , Ni^{3+} , Cu^{3+}), имеют существенное значение для решения одной из фундаментальных проблем современной физики твердого тела и материаловедения – установления взаимосвязи между локальными атомной, электронной и магнитной структурами вещества и его макроскопическими свойствами. В результате анализа параметров сверхтонких взаимодействий зондовых мессбауэровских атомов удалось обнаружить и объяснить корреляцию особенностей структуры локального окружения этих атомов с протекающими в исследованных соединениях электронными процессами (зарядовым, орбитальным и магнитным упорядочениями, зарядовым переносом анион \rightarrow катион). Кроме того, удалось получить новую информацию о характере изменения локальных кристаллографической и магнитной структур в областях фазовых переходов в манганитах со смешанной валентностью катионов переходных металлов.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих международных конференциях: Международная научная конференция «Спектроскопия и кристаллохимия минералов» (Екатеринбург, 29 января – 3 февраля 2007 г.), Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007», секция «Физика» (Москва, 12 апреля 2007 г.), Первый международный междисциплинарный симпозиум «Среды со структурным и магнитным упорядочением» Multiferroics-2007 (Ростов-на-Дону – п. Лоо, 5-10 сентября 2007 г.).

Публикации по теме диссертации

Содержание работы полностью отражено в 10 печатных работах: 7 опубликованных статьях, 3 из которых – в рецензируемых российских научных журналах из списка ВАК, а также в тезисах и материалах докладов на международных конференциях. Список публикаций по теме диссертации приведен в конце автореферата.

Благодарности

Автор работы выражает глубокую благодарность и признательность своим научным руководителям: доктору физ.-мат. наук, профессору Русакову В.С. и кандидату хим. наук Преснякову И.А. за предложенную интересную тему исследования, чуткое руководство, плодотворное обсуждение результатов и внимательное отношение на всех этапах работы. Автор благодарит кандидата хим. наук Баранова А.В. и кандидата физ.-мат. наук Волкову О.С. за предоставленные для исследования образцы, а также данные рентгеновских и магнитных измерений. Автор благодарит кандидата хим. наук

Соболева А.В. за проведенные расчеты вкладов в сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{119}Sn в манганите $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, а также оформление некоторых графических рисунков.

Личный вклад автора

Автор настоящей работы принимал непосредственное участие в проведении мессбауэровских измерений на ядрах зондовых атомов ^{57}Fe и ^{119}Sn во всех исследованных соединениях. Автору принадлежит основная роль в обработке и анализе полученных экспериментальных данных. Автором работы проведены расчеты тензора градиента электрического поля на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn в исследованных соединениях. Обсуждение и интерпретация экспериментальных результатов проводились совместно с научными руководителями, а также с другими соавторами публикаций.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет: 153 страницы, включая 37 рисунков, 16 таблиц и список цитируемой литературы из 111 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, выдвигаются защищаемые положения.

Первая глава содержит обзор литературы по теме диссертационной работы. Представлены данные о структуре и свойствах исследованных соединений $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$, LaNiO_3 и LaCuO_3 , полученные различными физико-химическими методами.

Во второй главе описаны методика и условия синтеза исследованных образцов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.15$), LaNiO_3 и LaCuO_3 , допированных зондовыми атомами ^{57}Fe и $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, допированного зондовыми атомами ^{119}Sn .

Изложены методика проведения мессбауэровского эксперимента в широком диапазоне температур ($77\text{ K} \leq T \leq 500\text{ K}$) и методы обработки экспериментальных мессбауэровских спектров – модельная расшифровка и восстановление функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров [1]. Описаны метод расчета тензора градиента электрического поля на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn в рамках модели локализованных зарядов, использованный для оценки квадрупольных расщеплений спектров, и метод обработки температурных зависимостей сдвигов мессбауэровской линии с целью определения дебаевской температуры [1]. Приводится описание метода

молекулярных орбиталей для расчета сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{119}Sn в магнитоупорядоченных оксидах переходных металлов.

В третьей главе представлены результаты зондовых мессбауэровских исследований на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn перовскитоподобных оксидов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.15, 3$), LaNiO_3 и LaCuO_3 , содержащих атомы переходных металлов в необычных степенях окисления ($\text{Mn}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, Ni^{3+} , Cu^{3+}), с привлечением данных рентгеновской дифрактометрии и магнитных измерений.

3.1. Структурные и магнитные фазовые переходы манганитов

$\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ и $\text{CaCu}_{0.15}\text{Mn}_{6.85}\text{O}_{12}$

В данном разделе изложены результаты исследований, проведенных методом зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe , сверхтонких взаимодействий, валентного состояния и особенностей локального окружения примесных атомов ^{57}Fe в манганитах $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ и $\text{CaCu}_{0.15}\text{Mn}_{6.85}\text{O}_{12}$ в областях структурного и магнитного фазовых переходов.

3.1.1. Кристаллохимическая идентификация мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в манганитах $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ и $\text{CaCu}_{0.15}\text{Mn}_{6.85}\text{O}_{12}$

Мессбауэровские спектры исследованных манганитов при комнатной температуре (рис.1) представляют собой суперпозицию трех квадрупольных дублетов, параметры которых представлены в табл.1.

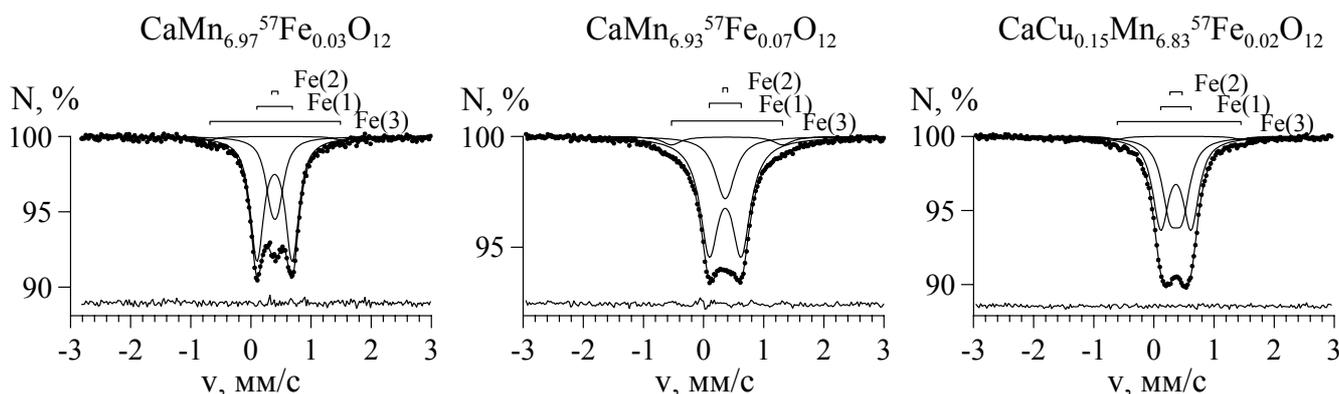


Рис.1. Мессбауэровские спектры исследованных манганитов, измеренные при $T = 293$ К.

Для кристаллохимической идентификации обнаруженных парциальных спектров Fe(1), Fe(2) и Fe(3) манганитов $\text{CaMn}_{6.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{12}$ и $\text{CaMn}_{6.93}\text{Fe}_{0.07}\text{O}_{12}$, были проведены расчеты тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах примесных катионов Fe^{3+} , замещающих марганец в полиэдрах $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_6]$, $[\text{Mn}^{4+}\text{O}_6]$ и $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_4]$ структуры $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ (табл.1).

Табл.1. Значения сверхтонких параметров и относительных интенсивностей парциальных спектров ядер ^{57}Fe в манганите $\text{CaMn}_{6.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{12}$ при $T = 293 \text{ K}$.

Парц. спектр	δ , мм/с	$\Delta^{\text{эксп.}}$, мм/с	$\Delta^{\text{расч.}}$, мм/с	I , %
Fe(1)	0.39 ± 0.01	0.59 ± 0.02	0.68	70 ± 2
Fe(2)	0.40 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.13	28 ± 2
Fe(3)	0.41 ± 0.03	2.17 ± 0.08	1.67	2 ± 2

Результаты расчетов показали, что парциальный спектр Fe(1) соответствует катионам Fe^{3+} , замещающим ян-теллеровские катионы Mn^{3+} в позициях с искаженным октаэдрическим кислородным окружением. Парциальный спектр Fe(2) соответствует катионам Fe^{3+} , замещающим катионы Mn^{4+} в практически неискаженных октаэдрических позициях. Малоинтенсивный парциальный спектр Fe(3) может соответствовать катионам Fe^{3+} , либо локализованным на поверхности частиц манганита, либо замещающим катионы Mn^{3+} в сильно искаженных позициях с квадратной кислородной координацией.

Значения параметров мессбауэровского спектра манганита $\text{CaCu}_{0.15}\text{Mn}_{6.83}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{12}$ близки соответствующим значениям для манганитов $\text{CaMn}_{6.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{12}$ и $\text{CaMn}_{6.93}\text{Fe}_{0.07}\text{O}_{12}$. Важно также отметить, что увеличение концентрации примесных атомов ^{57}Fe приводит лишь к изменению относительных интенсивностей парциальных спектров Fe(1), Fe(2) и Fe(3), в то время как их сверхтонкие параметры остаются практически неизменными.

3.1.2. Структурный фазовый переход манганитов $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ и $\text{CaCu}_{0.15}\text{Mn}_{6.85}\text{O}_{12}$

Изменение температуры в области структурного фазового перехода $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$ манганитов $\text{CaMn}_{6.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{12}$, $\text{CaMn}_{6.93}\text{Fe}_{0.07}\text{O}_{12}$ и $\text{CaCu}_{0.15}\text{Mn}_{6.83}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{12}$ сопровождается резким изменением их мессбауэровских спектров (рис.2). Характер изменения профиля восстановленных функций распределения $p(v)$ положения одиночной резонансной линии ν (рис.2) показывает, что увеличение температуры приводит к постепенному росту интенсивности центрального максимума и одновременному уменьшению интенсивностей двух крайних пиков, соответствующих катионам Fe^{3+} в искаженных позициях $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_6]$ ромбоэдрической структуры манганита. Выше температуры $T_{\text{CO}} \approx 450 \text{ K}$ ($\text{CaMn}_{6.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{12}$) и $T_{\text{CO}} \approx 420 \text{ K}$ ($\text{CaCu}_{0.15}\text{Mn}_{6.83}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{12}$) экспериментальные спектры соответствующих манганитов представляют собой неразрешенный квадрупольный дублет, близкий по своим сверхтонким параметрам (с учетом температурного сдвига) к парциальному спектру Fe(2) при $T = 293 \text{ K}$ (табл.1).

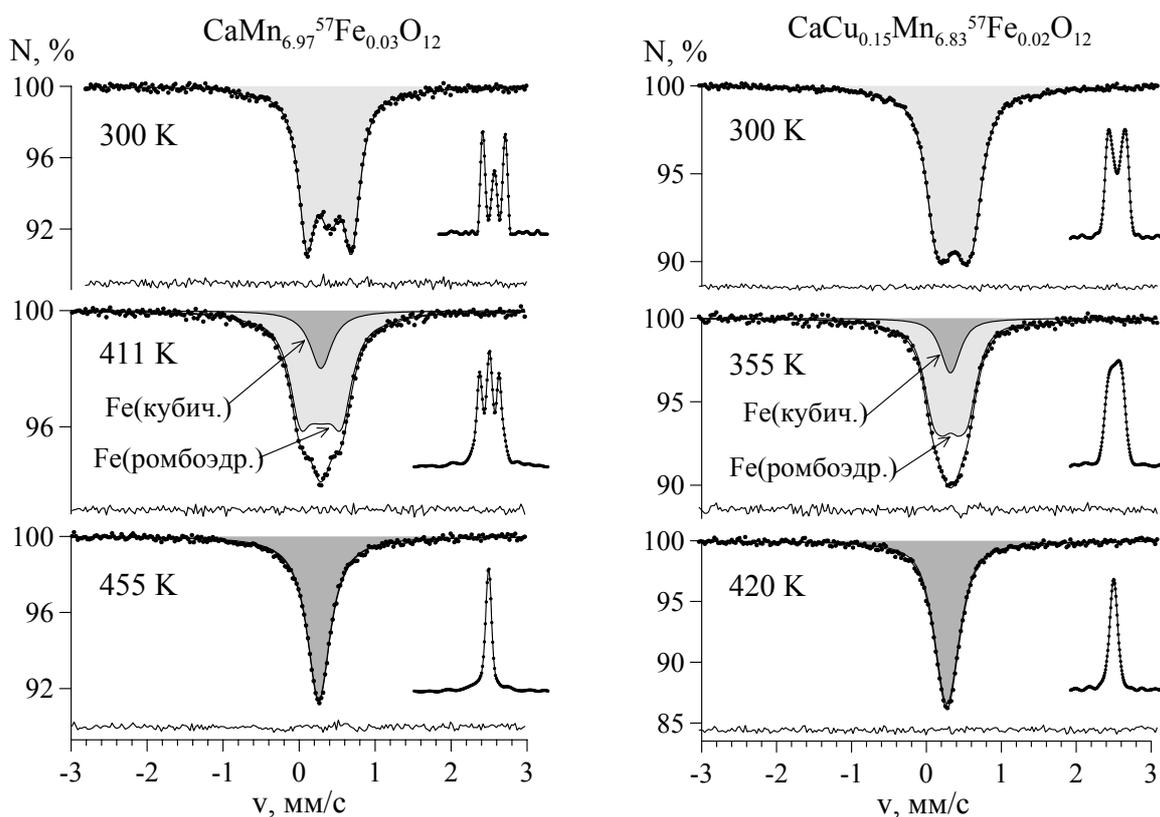


Рис.2. Результат модельной расшифровки спектров исследованных манганитов, и соответствующие им функции распределения положения одиночной резонансной линии $p(v)$ в области температур структурного фазового перехода $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$.

Таким образом, можно предположить, что центральный максимум в распределении $p(v)$ соответствует двум очень близким по своим сверхтонким параметрам состояниям зондовых атомов железа: (i) катионам Fe^{3+} в неискаженных октаэдрических позициях $[Mn^{4+}O_6]$ ромбоэдрической фазы манганита; (ii) катионам Fe^{3+} , замещающим марганец в эквивалентных "зарядово-разупорядоченных" октаэдрических позициях $[Mn^{3.25+}O_6]$ кубической структуры. Сосуществование в области температур $T \approx T_{CO}$ парциальных мессбауэровских спектров, отвечающих ромбоэдрической и кубической фазам манганита (рис.2), согласуется с ранее полученными данными синхротронного исследования недопированного атомами ^{57}Fe образца $CaMn_7O_{12}$ [2], на основании которого впервые было высказано предположение о том, что высокотемпературный фазовый переход $R\bar{3} \rightarrow Im\bar{3}$ сопровождается образованием и постепенным ростом зародышей кубической фазы при непрерывном уменьшении доли ромбоэдрической фазы этого оксида. Результат модельной расшифровки наглядно демонстрирует эти изменения (рис.2).

Обнаружено, что введение примесных атомов ^{57}Fe в структуру $CaMn_7O_{12}$ приводит к понижению и расширению границ температурного интервала, в котором происходит

структурный фазовый переход (так, при внедрении 1 ат.% ^{57}Fe , верхняя граница уменьшается на 40 К, а нижняя – на 65 К).

3.1.3. Магнитный фазовый переход манганита $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

В данном разделе изложены результаты исследования одного из низкотемпературных фазовых переходов манганита $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$. На первом этапе этого исследования была предпринята попытка установить с помощью магнитных измерений степень влияния примесных атомов ^{57}Fe на температуру фазового перехода при T_{M2} . На рис.3 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости и ее первой производной (в области фазового перехода при T_{M2}) для манганитов с различным содержанием примесных атомов ^{57}Fe .

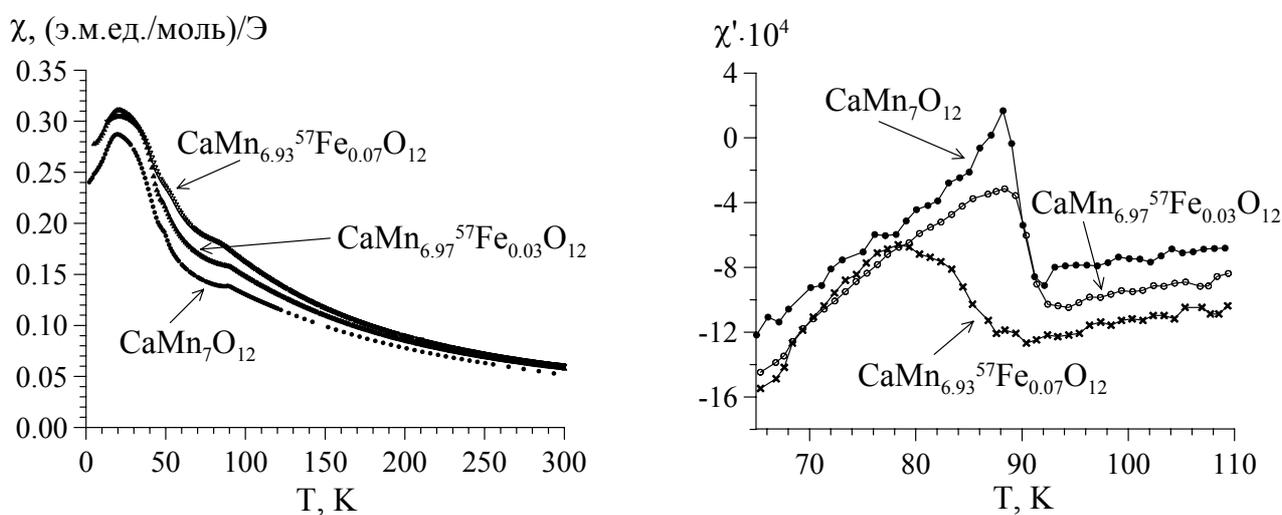


Рис.3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и ее первой производной для манганитов с различным содержанием примесных атомов ^{57}Fe .

На приведенных зависимостях присутствуют изломы, которые соответствуют ранее обнаруженным низкотемпературным фазовым переходам при $T_{M1} \approx 50$ К и $T_{M2} \approx 90$ К [3]. Сопоставление кривых для $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ и $\text{CaMn}_{6.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{12}$ показывает, что введение в структуру $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ микроколичеств атомов ^{57}Fe не приводит к существенным изменениям ни характера самой зависимости $\chi(T)$, ни значений температур обоих низкотемпературных фазовых переходов (T_{M1} и T_{M2}). В случае образца с большим содержанием примесных атомов ^{57}Fe ($\text{CaMn}_{6.93}\text{Fe}_{0.07}\text{O}_{12}$) наблюдается некоторое размытие по температуре переходной области при T_{M2} .

В мессбауэровских спектрах исследованных манганитов, измеренных в области температур фазового перехода при T_{M2} , наблюдается широкая область резонансного поглощения, свидетельствующая о появлении непрерывного распределения сверхтонких магнитных полей H_{Fe} на ядрах примесных атомов ^{57}Fe (рис.4).

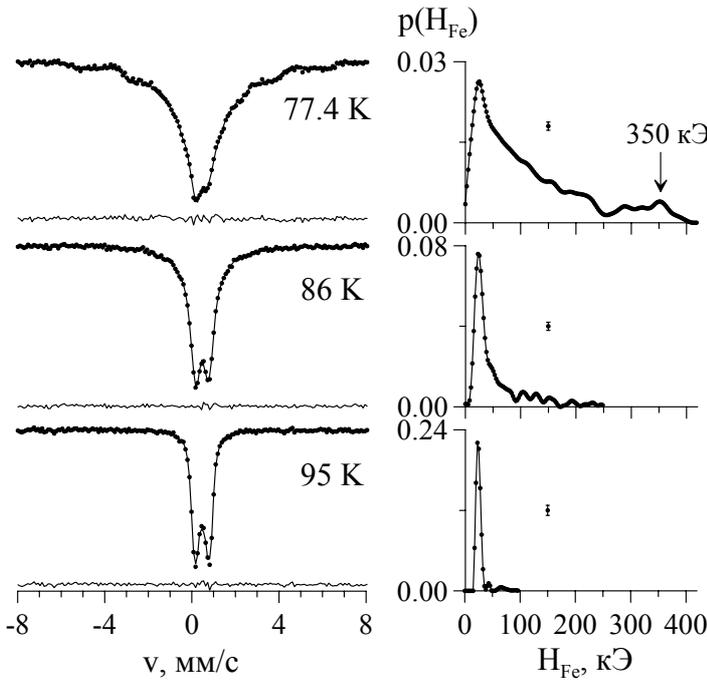


Рис.4. Характерные мессбауэровские спектры $\text{CaMn}_{6.97}^{57}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{12}$ и функции распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_{\text{Fe}})$ в области температуры фазового перехода при $T_{\text{M}2}$.

Согласно результатам восстановления функции распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_{\text{Fe}})$, понижение температуры приводит к дальнейшему уширению области резонансного поглощения и увеличению ее парциального вклада в экспериментальный спектр.

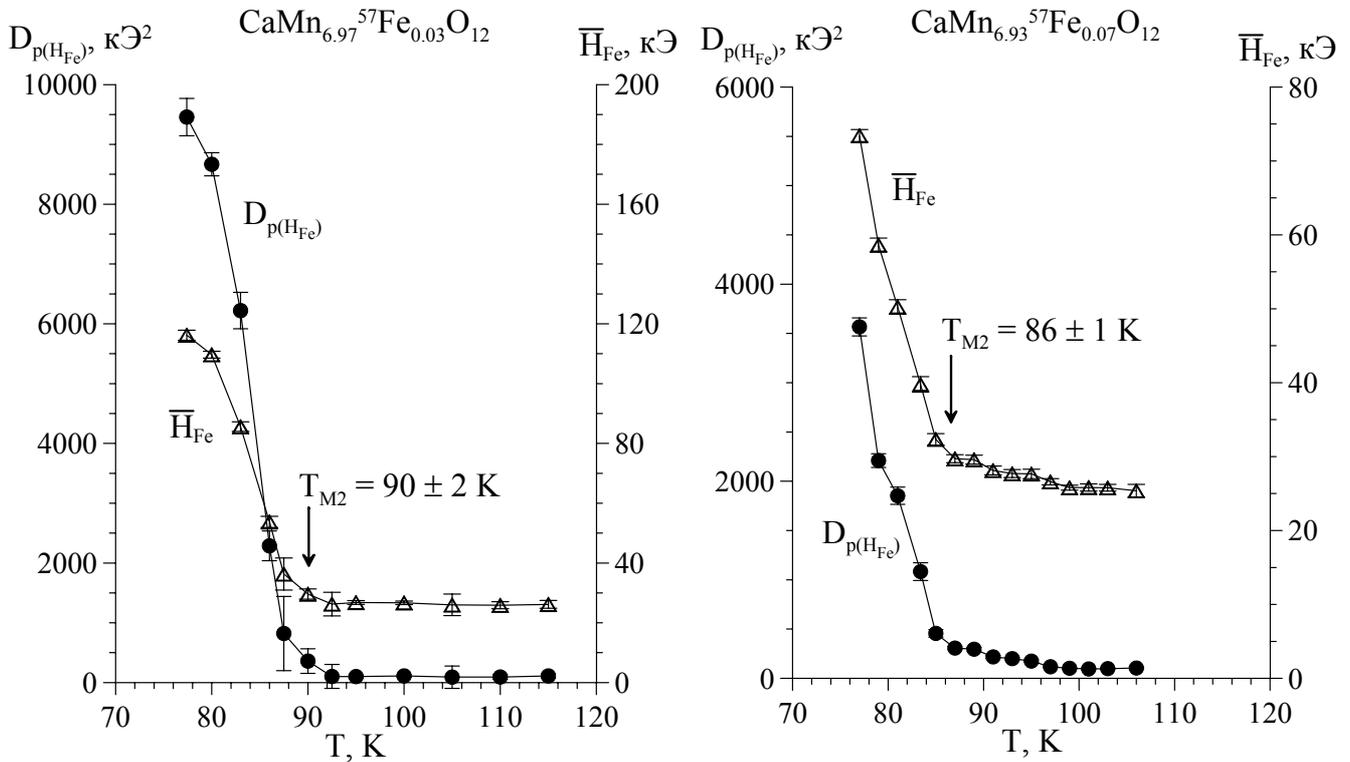


Рис.5. Температурная зависимость дисперсии $D_{p(H_{\text{Fe}})}$ функции распределения $p(H_{\text{Fe}})$ и среднего значения сверхтонкого магнитного поля \bar{H}_{Fe} для манганитов с различным содержанием примесных атомов ^{57}Fe .

Для определения критической температуры начала проявления магнитных сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe были получены температурные зависимости дисперсии $D_{p(H_{\text{Fe}})} = (H_{\text{Fe}} - \bar{H}_{\text{Fe}})^2$ функции распределения $p(H_{\text{Fe}})$ и среднего значения сверхтонкого магнитного поля \bar{H}_{Fe} (рис.5). Видно, что в области температур $T = 90 \pm 2$ К ($\text{CaMn}_{6.97}^{57}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{12}$) и $T = 86 \pm 1$ К ($\text{CaMn}_{6.93}^{57}\text{Fe}_{0.07}\text{O}_{12}$) наблюдается резкое возрастание

величин $D_{p(H_{Fe})}$ и \overline{H}_{Fe} . Поскольку возрастание величины $D_{p(H_{Fe})}$ связано с появлением на ядрах ^{57}Fe сверхтонких магнитных полей, данный результат является независимым экспериментальным подтверждением возникновения при $T < T_{M2}$ магнитного упорядочения катионов марганца (Mn^{3+} и Mn^{4+}) в манганите $CaMn_7O_{12}$.

3.2. Сверхтонкие взаимодействия ядер примесных диамагнитных атомов ^{119}Sn в манганите $CaCu_3Mn_4O_{12}$

В данном разделе представлены результаты исследования магнитных сверхтонких взаимодействий диамагнитных зондовых атомов ^{119}Sn в медь-замещенном манганите $CaCu_3Mn_4O_{12}$, который, в отличие от манганитов с малым содержанием меди, имеет кубическую структуру во всем диапазоне температур.

3.2.1. Кристаллохимическая идентификация мессбауэровских спектров ядер ^{119}Sn в манганите $CaCu_3Mn_4O_{12}$

Мессбауэровский спектр ядер ^{119}Sn в образце $CaCu_3Mn_{3.96}^{119}Sn_{0.04}O_{12}$, измеренный при температуре $T = 77$ К, представляет собой суперпозицию парамагнитного и магнитного вкладов (рис.6). Для выбора модели расшифровки мессбауэровских спектров, полученных при температурах $T \ll T_C$, были восстановлены две функции распределения сверхтонких параметров – квадрупольного расщепления спектра $p(\Delta)$ для парамагнитного вклада и сверхтонкого магнитного поля $p(H_{Sn})$ для магнитного вклада. Профили полученных функций $p(\Delta)$ и $p(H_{Sn})$ (рис.6) свидетельствуют о том, что атомы олова занимают три магнитно-неэквивалентные позиции со средними значениями сверхтонких полей: $\overline{H}_{Sn(1)} = 105$ кЭ, $\overline{H}_{Sn(2)} = 85$ кЭ и $\overline{H}_{Sn(3)} = 133$ кЭ, а также одну парамагнитную позицию со средним квадрупольным расщеплением $\overline{\Delta}_{Sn(4)} = 0.8$ мм/с.

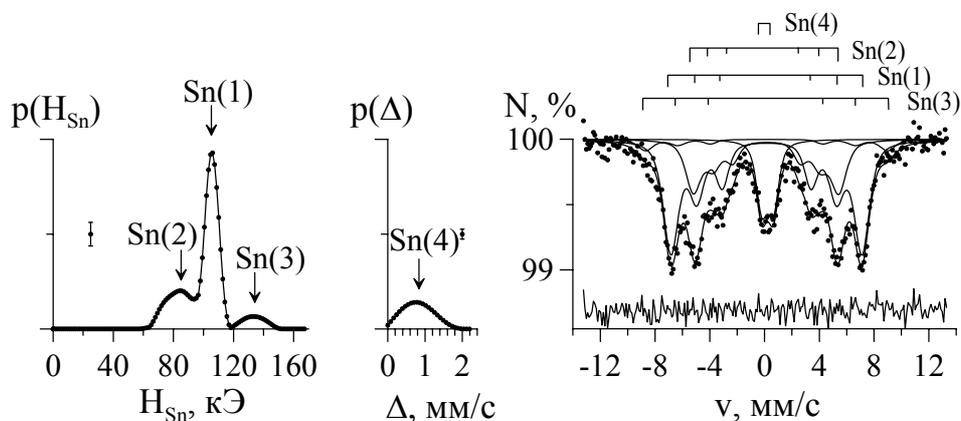


Рис.6. Функции распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_{Sn})$ и квадрупольного расщепления $p(\Delta)$, а также результат модельной расшифровки мессбауэровского спектра $CaCu_3Mn_{3.96}^{119}Sn_{0.04}O_{12}$, измеренного при $T = 77$ К.

Основываясь на результатах восстановления функций распределения, была реализована модельная расшифровка спектров, измеренных в диапазоне температур $T \ll T_C$, в котором сохраняется разрешенная магнитная структура. В рамках выбранной модели каждый из экспериментальных спектров был представлен в виде суперпозиции трех зеемановских секстетов и одного неразрешенного квадрупольного дублета (рис.6), параметры которых при $T = 77$ К приведены в табл.2.

Табл.2. Значения сверхтонких параметров и относительной интенсивности парциальных спектров ядер ^{119}Sn в манганите $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{3.96}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$ при $T = 77$ К.

Парц. спектр	δ , мм/с	ε^* , мм/с	H_{Sn} , кЭ	I , %
Sn(1)	0.15 ± 0.02	-0.01 ± 0.02	104.9 ± 0.2	55.8 ± 2.5
Sn(2)	0.13 ± 0.04	-0.02 ± 0.03	79.9 ± 0.6	25.6 ± 1.2
Sn(3)	0.15 – фикс.	0 – фикс.	133.0 ± 2.4	5.7 ± 0.6
Sn(4)	0.22 ± 0.02	0.42 ± 0.02	—	12.9 ± 0.3

^{*}) ε – квадрупольное смещение компонент парциального спектра; для парамагнитного парциального спектра Sn(4) $\varepsilon = 1/2\Delta$, где Δ – квадрупольное расщепление.

Значения химических сдвигов (δ) всех составляющих спектра соответствуют атомам олова с формальной степенью окисления "+4", находящимся в октаэдрическом кислородном окружении. Поскольку магнитный вклад полностью исчезает при температуре $T \approx 335$ К, близкой к температуре Кюри недопированного манганита $T_C \approx 355$ К [4], можно утверждать, что два наиболее интенсивных секстета Sn(1) и Sn(2) соответствуют катионам олова, вошедшим в структуру $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$. Наименее интенсивный секстет Sn(3) (табл.2), который не обнаруживается в спектрах при более высоких температурах, может быть отнесен к катионам Sn^{4+} , стабилизированным в какой-либо из магнитных примесных фаз или локализованным на поверхности частиц исследуемого манганита. Парамагнитная составляющая Sn(4), представляющая собой неразрешенный квадрупольный дублет, может соответствовать одной из примесных (в том числе собственных) оксидных фаз олова.

3.2.2. Механизм формирования сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{119}Sn и особенности магнитных обменных взаимодействий катионов переходных металлов в манганите $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

Появление на ядрах немагнитных атомов олова сверхтонкого магнитного поля обусловлено спиновой поляризацией атомных ns -орбиталей катионов Sn^{4+} окружающими их катионами Mn^{4+} и Cu^{2+} . Таким образом, наблюдаемое в эксперименте сверхтонкое

поле H_{Sn} на ядрах примесных атомов ^{119}Sn является суммой парциальных вкладов от каждого из окружающих олово магнитных катионов. В этом случае, первая составляющая Sn(1), с наибольшим значением сверхтонкого поля (табл.2), очевидно, соответствует катионам Sn^{4+} , в ближайшем октаэдрическом окружении которых присутствуют только магнитные катионы Mn^{4+} и Cu^{2+} , связанные с оловом косвенными связями: шестью связями $\text{Sn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ и шестью связями $\text{Sn}^{4+}\text{-O-Cu}^{2+}$. В свою очередь, второй зеемановский секстет Sn(2) может быть отнесен к атомам олова, в ближайшем окружении которых один из шести катионов марганца замещен на катион Sn^{4+} . Склонность образовывать связи $\text{Sn}^{4+}\text{-O-Sn}^{4+}$ согласуется с существованием собственной фазы олова $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$, изоструктурной исследуемому манганиту.

С учетом вышесказанного, наблюдаемые в эксперименте величины $H_{\text{Sn}(1)}$ и $H_{\text{Sn}(2)}$ могут быть представлены в виде суммы двух групп парциальных вкладов:

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

$$H_{\text{Sn}(2)} = 5h_{\text{Mn}} + 6h_{\text{Cu}}, \quad (1б)$$

где h_{Mn} и h_{Cu} – парциальные вклады в $H_{\text{Sn}(1)}$ и $H_{\text{Sn}(2)}$ от катионов Mn^{4+} и Cu^{2+} , связанных с оловом косвенными связями $\text{Sn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ и $\text{Sn}^{4+}\text{-O-Cu}^{2+}$.

Чтобы оценить знак и величину парциальных вкладов в сверхтонкое магнитное поле на ядрах примесных атомов ^{119}Sn от каждого из шести окружающих олово катионов Mn^{4+} (h_{Mn}) и Cu^{2+} (h_{Cu}), мы воспользовались кластерным вариантом метода молекулярных орбиталей, который ранее применялся для расчета парциальных сверхтонких полей на ядрах атомов ^{119}Sn и ^{57}Fe в различных оксидных соединениях [5-7]. Расчет проводился с учетом двух связывающих молекулярных орбиталей, локализованных в кластере $\{\text{Sn-6O-(6Mn,6Cu)}\}$, в котором углы связей $\text{Sn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ (ϑ_1) и $\text{Sn}^{4+}\text{-O-Cu}^{2+}$ (ϑ_2) принимались равными соответствующим значениям для цепочек Mn-O-Mn ($\vartheta_1 = 140^\circ$) и Mn-O-Cu ($\vartheta_2 = 109^\circ$) в незамещенном манганите $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$.

Индукция сверхтонкого магнитного поля на ядрах катионов Sn^{4+} условно можно представить в виде последовательности двух этапов. На первом этапе за счет эффектов ковалентности происходит виртуальный перенос электрона с $2p$ -орбитали аниона кислорода $\text{O}^{2-}(2p^6)$ на одну из вакантных $3d$ -орбиталей ближайшего с оловом катиона переходного металла (Mn^{4+} или Cu^{2+}). В результате такого переноса на анионе кислорода $\text{O}^-(2p^5)$ остается один неспаренный электрон, спин которого будет противоположен спину перенесенного электрона. На втором этапе оставшийся на кислороде неспаренный электрон поляризуется полностью заполненные остовные ns -

орбитали ($n = 1 - 4$) катионов Sn^{4+} или переносятся на их вакантную валентную $5s$ -орбиталь. Знак и величина результирующего поля $H_{\text{Sn}(1)}$ непосредственно связаны с электронной конфигурацией магнитных катионов (Mn^{4+} и Cu^{2+}) и определяются степенью ковалентности связей $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ и $\text{Cu}^{2+}\text{-O}$, а также значением угла косвенных связей ϑ в цепочках Sn-O-Mn и Sn-O-Cu .

В случае, когда поле индуцируется катионом $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3 e_g^0)$, перенос электрона с $2p$ -орбитали аниона кислорода может осуществляться как на наполовину заполненные t_{2g} -орбитали (π -связь), так и на пустые e_g -орбитали (σ -связь) марганца. Если перенос электрона осуществляется с участием наполовину заполненных t_{2g} -орбиталей катиона Mn^{4+} , оставшийся на кислороде неспаренный электрон будет иметь положительное направление спина и, как следствие, индуцируемое им парциальное поле $h_{\text{Mn}}^\pi > 0$ также должно иметь положительное направление (относительно направления спина катиона марганца S_{Mn}). Если же в индуцировании поля участвуют пустые e_g -орбитали, то в соответствии с правилом Хунда переносимый на них электрон должен иметь то же направление спина, что и суммарный спин $S_{\text{Mn}} = 3/2$ катиона Mn^{4+} . В этом случае оставшийся на $2p$ -орбитали аниона O^{2-} неспаренный электрон создает на ядрах ^{119}Sn парциальное поле h_{Mn}^σ , направление которого будет противоположно направлению суммарного спина, индуцирующего это поле катиона Mn^{4+} ($h_{\text{Mn}}^\sigma < 0$). Заметим, что знак и результирующее значение суммарного вклада $h_{\text{Mn}} = h_{\text{Mn}}^\pi + h_{\text{Mn}}^\sigma$ будет определяться степенью перекрытия орбиталей при π - и σ -связях $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$, а, следовательно, конкретным значением угла косвенной связи ϑ_1 в цепочке Mn-O-Sn .

Полученное в результате модельных расчетов значение $h_{\text{Mn}} = h_{\text{Mn}}^\pi + h_{\text{Mn}}^\sigma \approx 34$ кЭ качественно согласуется с экспериментальной величиной $H_{\text{Sn}(1)} - H_{\text{Sn}(2)} \approx 25$ кЭ (табл.2), которая, согласно нашему предположению, равна парциальному вкладу в H_{Sn} от одного катиона Mn^{4+} . Положительный знак рассчитанной величины h_{Mn} свидетельствует о том, что в случае $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{3.96}^{119}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$ (при данном значении угла ϑ_1 косвенной обменной связи в цепочке Sn-O-Mn) индуцирование сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{119}Sn в основном осуществляется за счет электронов, находящихся на t_{2g} -орбиталях марганца. Наблюдаемое расхождение расчетного и экспериментального значений может быть связано с неаддитивностью вкладов в H_{Sn} от ближайшего с оловом катионного

окружения, вызванной изменением степени электронного переноса и степени перекрытия волновых функций при замещении Mn^{4+} на Sn^{4+} .

Парциальное поле $h_{Cu} = h_{Cu}^{\sigma}$ от катиона $Cu^{2+}(b_{1g}^1)$, обладающего лишь одним неспаренным электроном на $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, образующей σ -связь с $2p$ -орбиталью кислорода, характеризуется тем же направлением ($h_{Cu}^{\sigma} > 0$), что и суммарный спин $S_{Cu} = 1/2$ катиона меди.

При определении знака парциального вклада $h_{Cu} = h_{Cu}^{\sigma}$ в общее поле H_{Sn} от одного катиона Cu^{2+} необходимо учесть, что спины катионов Mn^{4+} и Cu^{2+} связаны друг с другом антиферромагнитными обменными взаимодействиями Cu^{2+} -O- Mn^{4+} [8]. Это означает, что парциальный вклад $h_{Cu} = h_{Cu}^{\sigma}$ должен быть противоположен по знаку рассмотренному выше вкладу $h_{Mn} (> 0)$ от одного катиона Mn^{4+} .

В результате проведенных расчетов было получено значение парциального вклада от одного катиона меди $h_{Cu}^{\sigma} = -17.4$ кЭ, которое оказалось по модулю меньше, чем соответствующий парциальный вклад в H_{Sn} от одного катиона Mn^{4+} . При этом отрицательный знак означает, что сверхтонкое поле, индуцируемое катионом Cu^{2+} , противоположно направлению магнитных моментов катионов Mn^{4+} .

Подстановка парциальных вкладов $h_{Mn} = h_{Mn}^{\pi} + h_{Mn}^{\sigma} (> 0)$ и $h_{Cu} = h_{Cu}^{\sigma} (< 0)$ в выражение (1a) приводит к величине сверхтонкого магнитного поля $H_{Sn(1)} \approx 100$ кЭ, которая оказывается близкой к экспериментально определенному значению ≈ 105 кЭ (табл.2). Полученный результат однозначно свидетельствует о том, что предложенная ранее на основании нейтронографических данных магнитная структура, а также рассмотренный выше механизм формирования магнитных полей H_{Sn} согласуются с экспериментально определенными параметрами сверхтонких взаимодействий ядер ^{119}Sn в манганите $CaCu_3Mn_{3.96}^{119}Sn_{0.04}O_{12}$.

Таким образом, согласно проведенным расчетам, в индуцировании сверхтонкого магнитного поля H_{Sn} на ядрах ^{119}Sn основной вклад дают катионы Mn^{4+} ($|h_{Mn}| > |h_{Cu}|$). Поскольку механизмы индуцирования поля H_{Sn} по своей физической природе во многом схожи с косвенными обменными взаимодействиями между самими катионами $Cu^{2+}(Mn^{4+})$ и Mn^{4+} , можно предположить, что в формировании магнитной структуры манганита $CaCu_3Mn_4O_{12}$ заметную роль играют не только межподрешеточные антиферромагнитные взаимодействия $Cu^{2+}(\downarrow)$ -O- $Mn^{4+}(\uparrow)$, но также и внутривидовые ферромагнитные

взаимодействия $Mn^{4+}(\uparrow)$ -O- $Mn^{4+}(\uparrow)$. Заметим, что величина и знак косвенных обменных взаимодействий между октаэдрически координированными катионами Mn^{4+} зависят от конкретных значений угла в цепочках Mn-O-Mn и параметров ковалентности химических связей Mn-O.

3.3. Сверхтонкие взаимодействия ядер примесных атомов ^{57}Fe в оксидах $LaNiO_3$ и $LaCuO_3$

В данном разделе представлены результаты исследования электрических сверхтонких взаимодействий ядер примесных атомов ^{57}Fe в перовскитоподобных оксидах $LaNiO_3$ и $LaCuO_3$, а также рассмотрены особенности электронного состояния катионов Ni(III) и Cu(III) в этих матрицах.

3.3.1. Особенности электронного состояния катионов Ni(III), Cu(III) в оксидах $LaNiO_3$ и $LaCuO_3$

Согласно общей классификации Занена-Завацкого-Алена [9], сложные оксиды, содержащие высокочarged катионы Ni^{3+} и Cu^{3+} , относятся к большому классу соединений с близкой к нулю положительной или отрицательной энергией зарядового переноса $O^{2-} \xrightarrow{e^-} M^{3+}$: $\Delta_{пер} \equiv E(d^{n+1}\underline{L}) - E(d^n)$ (где \underline{L} – дырка на анионе кислорода). Это означает, что химические связи Ni-O и Cu-O в этих оксидах должны характеризоваться высокой степенью ковалентности. Усиление ковалентности связей M-O можно представить, как смещение вправо равновесия условной реакции:



Количественно степень ковалентности связей M-O может быть выражена в рамках кластерного варианта метода конфигурационных взаимодействий [10, 11]. Согласно этому методу, волновая функция основного состояния (Ψ_g) катион-анионного комплекса $[MO_6]^{9-}$, содержащего ионы M^{3+} и O^{2-} с формальными степенями окисления, соответствующими перовскитам состава $LaMO_3$, может быть представлена в виде линейной комбинации многоэлектронных волновых функций, отвечающих конфигурациям d^n и $d^{n+1}\underline{L}$:

$$\Psi_g = \alpha |d^n\rangle + \beta |d^{n+1}\underline{L}\rangle, \quad (2)$$

где квадраты коэффициентов α и β пропорциональны вкладам в основное состояние комплекса электронных конфигураций d^n и $d^{n+1}\underline{L}$.

Проведенные нами расчеты в рамках кластерного варианта метода конфигурационных взаимодействий позволили оценить вклады электронных состояний

(d^7 и $d^8\bar{L}$) и (d^8 и $d^9\bar{L}$) в волновую функцию (2) катион-анионных комплексов $[\text{NiO}_6]^{9-}$ и $[\text{CuO}_6]^{9-}$ соответственно (табл.3).

Табл.3. Электронные конфигурации катион-анионных комплексов $[\text{MO}_6]$ и заселенности $3d$ -орбиталей n_{3d} катионов переходных металлов (M) в перовскитоподобных оксидах.

Соединение	$[\text{MO}_6]$	Электронная конфигурация	n_{3d}
LaNiO_3	$[\text{Ni}^{3+}\text{O}_6^{2-}]^{9-}$	59% d^7 , 41% $d^8\bar{L}$	7.41
LaCuO_3	$[\text{Cu}^{3+}\text{O}_6^{2-}]^{9-}$	30% d^8 , 70% $d^9\bar{L}$	8.70

Важно отметить, что вычисленные таким образом вклады различных конфигураций (табл.3) достаточно хорошо согласуются с соответствующими значениями, полученными ранее из рентгеновских спектров XAS никелата PrNiO_3 (60% d^7 , 40% $d^8\bar{L}$) [12] и купрата LaCuO_3 (37% d^8 , 53% $d^9\bar{L}$, 10% $d^{10}\bar{L}^2$) [13].

3.3.2. Электрические сверхтонкие взаимодействия ядер примесных атомов ^{57}Fe в оксидах LaNiO_3 и LaCuO_3

Основной задачей наших исследований являлось выяснение вопроса о том, насколько такие различия в электронной структуре катионов никеля и меди, ранее зафиксированные лишь методами рентгеновской спектроскопии [12, 13], сказываются на состоянии зондовых атомов ^{57}Fe в рассматриваемых оксидах LaNiO_3 и LaCuO_3 .

Мессбауэровские спектры оксидов $\text{LaNi}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ и $\text{LaCu}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$, измеренные при $T = 293$ К, представляют собой неразрешенные квадрупольные дублеты (рис.7) со сверхтонкими параметрами, приведенными в табл.4.

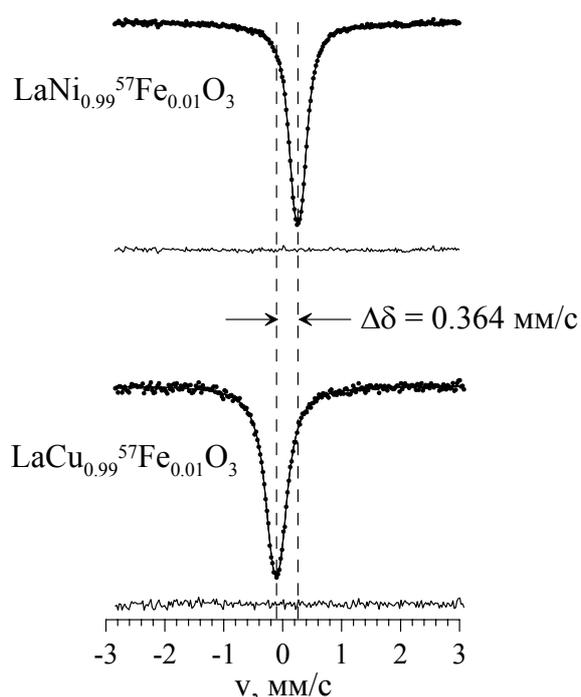


Рис.7. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в $\text{LaM}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$), измеренные при $T = 293$ К.

Присутствие в спектрах обоих оксидов единственной компоненты свидетельствует о том, что в структуре каждого из них зондовые атомы ^{57}Fe занимают одну кристаллографическую позицию. Незначительные квадрупольные расщепления (Δ) дублетов указывают на отсутствие заметных искажений ближайшего с атомами железа атомного

окружения. В тоже время, существенное различие в значениях химических сдвигов (δ) дублетов (рис.7) свидетельствует о том, что в рассматриваемых матрицах примесные атомы железа находятся в разных зарядовых состояниях.

Табл.4. Параметры мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в $\text{LaM}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$) при $T = 293 \text{ K}$.

Соединение	δ , мм/с	$\Delta^{\text{эксп.}}$, мм/с	$\Delta^{\text{расч.}}$, мм/с	
			форм. заряды	заряд. перенос
$\text{LaNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$	0.256 ± 0.001	0.122 ± 0.002	0.150	0.130
$\text{LaCu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$	-0.108 ± 0.003	0.134 ± 0.006	0.167	0.146

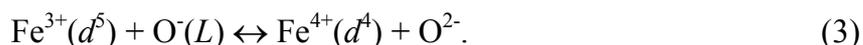
В случае $\text{LaNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ полученная величина δ (табл.4) является типичной для высокоспиновых трехвалентных катионов Fe^{3+} , находящихся в октаэдрическом кислородном окружении. Напротив, для $\text{LaCu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ величина δ попадает в диапазон значений, соответствующих катионам железа с формальной степенью окисления “+4”, входящих в состав перовскитоподобных оксидов. С понижением температуры спектры $\text{LaNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ и $\text{LaCu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ не претерпевают каких-либо существенных изменений.

Полученное нами столь существенное различие сдвигов ($\Delta\delta = 0.364$ мм/с) квадрупольных дублетов (рис.7 и табл.4) в спектрах перовскитов $\text{LaNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ и $\text{LaCu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ отражает различие зарядовых состояний катионов переходных металлов в этих матрицах.

Действительно, согласно полученным результатам (табл.3) в случае перовскита LaNiO_3 электронное состояние никеля, входящего в состав катион-анионного комплекса $[\text{NiO}_6]^{9-}$, в большей степени описывается конфигурацией d^7 , отвечающей катионам Ni^{3+} в окружении анионов O^{2-} . Таким образом, при внедрении в решетку LaNiO_3 атомы ^{57}Fe оказываются в октаэдрическом кислородном окружении, схожем с анионным окружением катионов Fe^{3+} в их собственной оксидной фазе LaFeO_3 .

В то же время, для LaCuO_3 состояние катион-анионного комплекса $[\text{CuO}_6]^{9-}$ в основном описывается электронной конфигурацией $d^9\bar{L}$ (табл.3), в соответствии с которой атому меди следует приписать формальную степень окисления “+2”, а каждому из окружающих его анионов кислорода (из-за наличия делокализованной "дырки") – степень окисления, меньшую, чем у аниона O^{2-} . Таким образом, стабилизированные в решетке LaCuO_3 примесные катионы железа оказываются в окружении анионов кислорода с пониженной по сравнению с LaNiO_3 величиной отрицательного заряда. Поскольку электроотрицательность кислорода резко возрастает при понижении его

отрицательного заряда, связи Fe-O будут характеризоваться большей степенью ионности, что условно можно представить, как смещение вправо равновесия условной реакции:



Для того чтобы количественно охарактеризовать степень смещения равновесия (3) необходимо оценить заселенность $3d$ -орбиталей (n_{3d}) атомов железа. С этой целью можно воспользоваться экспериментальным значением сдвига мессбауэровского спектра атомов ^{57}Fe в $\text{LaCu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ (табл.4). При этом следует учесть, что величина δ зависит от заселенности не только $3d$ -, но и $4s$ -орбиталей (n_{4s}) атомов железа. Эта зависимость может быть представлена в виде следующего уравнения [14]:

$$\delta_{293\text{K}} = 0.685 + 0.688 \cdot (n_{3d} - 5) - 1.987 \cdot n_{4s} \text{ (мм/с)}. \quad (4)$$

Используя известные литературные данные для оксидов $\text{LaFe}^{3+}\text{O}_3$ и $\text{SrFe}^{4+}\text{O}_3$ [15-18] из уравнения (4) были получены значения n_{4s} для Fe(III) и Fe(IV), которые показали, что заселенность $4s$ -орбиталей катионов железа оказывается "малочувствительной" к изменению их формальной степени окисления. Поэтому, при оценке заселенности $3d$ -орбиталей атомов ^{57}Fe в LaCuO_3 можно воспользоваться усредненной величиной заселенности $n_{4s} = 0.23$. Подстановка в уравнение (4) экспериментального значения сдвига $\delta = -0.108$ мм/с (табл.4) и оцененного значения $n_{4s} = 0.23$ позволила рассчитать заселенность $3d$ -орбиталей примесных катионов железа в $\text{LaCu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3 - n_{3d} = 4.45$. Полученное значение n_{3d} было использовано для оценки вкладов α^2 и β^2 электронных конфигураций d^4 и $d^5\underline{L}$ в основное состояние примесного катион-анионного комплекса $[\text{FeO}_6]$, которые характеризуют степень смещения равновесия (3).

В результате решения системы уравнений

$$\begin{cases} 4\alpha^2 + 5\beta^2 = n_{3d}, \\ \alpha^2 + \beta^2 = 1 \end{cases} \quad (5)$$

были получены вклады электронных конфигураций в основное состояние примесного катион-анионного комплекса $[\text{FeO}_6]$ в купрате: 55% d^4 и 45% $d^5\underline{L}$. Аналогичные вычисления для примесных комплексов $[\text{FeO}_6]$ в структуре $\text{LaNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ привели к следующей суперпозиции многоэлектронных конфигураций: 92% d^5 и 8% $d^6\underline{L}$. Малый вклад конфигурации $d^6\underline{L}$ означает, что в структуре никелата связи Fe^{3+} -O характеризуются значительно более высокой степенью ионности по сравнению, например, с соответствующими связями в изоструктурном ему ортоферрите LaFeO_3 . Сравнительный анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что электронное состояние примесных катионов железа в рассматриваемых

перовскитоподобных матрицах в значительной степени подвержено косвенному индукционному влиянию окружающих их катионов переходных металлов.

Результаты расчета главных компонент тензора градиента электрического поля на примесных ядрах ^{57}Fe и соответствующих им квадрупольных расщеплений (табл.4) показали, что наблюдаемые в спектрах $\text{LaCu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ и $\text{LaNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ квадрупольные расщепления обусловлены градиентом электрического поля, создаваемого локализованными зарядами ионов кристаллического окружения примесных атомов ^{57}Fe (решеточный вклад).

Основные результаты и выводы

Впервые методом зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn проведены исследования сверхтонких взаимодействий, локальной структуры и особенностей фазовых переходов в перовскитоподобных манганитах семейства $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ при $x = 0, 0.15, 3$, а также исследование электрических сверхтонких взаимодействий и электронного состояния атомов переходных металлов в перовскитоподобных оксидах LaNiO_3 и LaCuO_3 .

1. Установлено, что зондовые атомы ^{57}Fe стабилизируются в структуре манганитов $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ и $\text{CaCu}_{0.15}\text{Mn}_{6.85}\text{O}_{12}$ в трехвалентном высокоспиновом состоянии в позициях с октаэдрическим кислородным окружением, замещая разновалентные катионы Mn^{3+} и Mn^{4+} . Значения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe адекватно отражают специфику локальной структуры манганитов.

2. Показано, что фазовый переход в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ при $T \approx 90$ К связан с упорядочением магнитных моментов катионов марганца. Установлена степень влияния примесных атомов ^{57}Fe на температуру данного магнитного перехода.

3. Продемонстрировано сосуществование двух структурных форм манганита в области структурного фазового перехода $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$ в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ и $\text{CaCu}_{0.15}\text{Mn}_{6.85}\text{O}_{12}$, вызванного быстрым электронным обменом между разновалентными катионами марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} в октаэдрической подрешетке. Установлена степень влияния примесных атомов ^{57}Fe на температурный интервал данного структурного перехода.

4. Установлено, что зондовые атомы ^{119}Sn стабилизируются в структуре манганита $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ в четырехвалентном состоянии в позициях с октаэдрическим кислородным окружением, замещая катионы Mn^{4+} . Показано, что введение зондовых атомов ^{119}Sn не изменяет кристаллическую структуру манганита, но приводит к уменьшению его температуры Кюри.

5. Показано, что величина сверхтонкого магнитного поля H_{Sn} на ядрах катионов Sn^{4+} в манганите $CaCu_3Mn_4O_{12}$ является суперпозицией соизмеримых по величине, но разных по знаку парциальных вкладов, обусловленных спиновым переносом с участием катионов Mn^{4+} и Cu^{2+} , относящихся к разным структурным подрешеткам.

6. Сделан вывод о том, что в формировании магнитной структуры манганита $CaCu_3Mn_4O_{12}$ значительную роль играет ферромагнитное внутривидовое обменное взаимодействие $Mn^{4+}(\uparrow)-O-Mn^{4+}(\uparrow)$; в других манганитах величина и знак этих взаимодействий в существенной степени зависят от локальной кристаллической структуры.

7. Установлено, что в исследованных оксидах $LaNiO_3$ и $LaCuO_3$ зондовые атомы ^{57}Fe стабилизируются в позициях с октаэдрическим кислородным окружением, однако их валентные состояния существенно различаются, отражая специфику электронной структуры переходного металла матрицы.

8. Показано, что для никелата $LaNiO_3$ основной вклад в электронное состояние комплекса $[NiO_6]^{9-}$ дает конфигурация d^7 . В то же время в купрате $LaCuO_3$ доминирующей в электронном состоянии комплекса $[CuO_6]^{9-}$ является конфигурация $d^9\bar{L}$. Наличие электронной дырки (\bar{L}) в подрешетке кислорода вызывает для примесных атомов железа в купрате $LaCuO_3$ частичный зарядовый перенос $Fe^{3+}(d^5) + O^-(\bar{L}) \rightarrow Fe^{4+}(d^4) + O^{2-}$.

Цитируемая литература

1. Русаков В.С. Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы. (2000), 431 с.
2. R. Przenioslo, I. Sosnowska, E. Suard, et al. J. Phys.: Condens. Matter. 14, 5747 (2002).
3. О. Волкова, Ю. Аранго, Н. Тристан и др. Письма в ЖЭТФ. 82, 498 (2005).
4. Z. Zeng, M. Greenblatt, J.E. Sunstrom IV, et al. J. of Solid State Chem. 147, 185 (1999).
5. F. van der Woude and G.A. Sawatzky. Phys. Rev. B 4, 3159 (1971).
6. A.S. Moskvina, N.S. Ovanesyan, and V.A. Trukhtanov. Hyperfine Interact. 3, 429 (1977).
7. И.А. Пресняков, К.В. Похолок, И.Г. Миняйлова. Известия РАН. Серия физическая 63, 1459 (1999).
8. R. Weht, and W.E. Pickett, Phys. Rev. B 65, 014415 (2001).
9. J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen. Phys. Rev. Lett. 55, 418 (1985).
10. G. Van der Laan, B.T. Thole, G.A. Sawatzky, et al. Phys. Rev. B. 33, 4253 (1986).
11. Z. Hu, G. Kaindl, S.A. Warda, et al. Chem. Phys. 232, 63 (1998).
12. T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Arima, et al. Phys. Rev. B. 52, 13865 (1995).
13. T. Mizokawa, A. Fujimori, N. Namatame, et al. Phys. Rev. B. 57, 9550 (1998).
14. R. Ingalls, A. Van der Woude, G.A. Sawatzky. Mössbauer Isomer Shifts, edited by G.K. Shenoy and F.E. Wagner sNorth-Holland, Amsterdam, 1978, Chap. 7.
15. R. Iczkowski, J. Margrave J. Am. Chem. Soc. 83, 3547 (1961).
16. A.E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, et al. Phys. Rev. B. 45, 1561 (1992).
17. F. Menil J. Phys. Chem. Solids. 46, 763 (1985).
18. F. Ylli, Y. Gros, F. Hartmann-Bourton, et al. Hyperfine Inter. 93, 1705 (1994).

Публикации по теме диссертации

1. I.A. Presniakov, V.S. Rusakov, T.V. Gubaidulina, A.V. Sobolev, A.V. Baranov, G. Demazeau, O.S. Volkova, V.M. Cherepanov, E.A. Goodilin, A.V. Knot'ko, M. Isobe // Hyperfine interactions and local environment of ^{57}Fe probe atoms in perovskite-like manganite $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$. *Physical Review B*. 2007. V. 76. P. 214407(9).
2. I.A. Presniakov, V.S. Rusakov, T.V. Gubaidulina, A.V. Sobolev, A.V. Baranov, G. Demazeau, O. S. Volkova, V.M. Cherepanov, E.A. Goodilin // Investigation of the manganite $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ through ^{57}Fe probe Mössbauer spectroscopy in two different temperature domains. *Solid State Communications*. 2007. V. 142. P. 509-514.
3. А.В. Соболев, И.А. Пресняков, К.В. Похолок, В.С. Русаков, Т.В. Губайдулина, А.В. Баранов, Ж. Демазо // Мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{119}Sn и ^{57}Fe для исследования локальной структуры перовскитоподобных ферритов $\text{CaFe}_{2-x}\text{N}_x\text{O}_5$ ($N = \text{Sc}, \text{Al}$) и манганита $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$. *Известия РАН. Серия физическая*. 2007. Т. 71. № 9. С. 1347-1354.
4. В.С. Русаков, И.А. Пресняков, Т.В. Губайдулина, А.В. Соболев, О.С. Волкова, Ж. Демазо, А.В. Баранов, В.М. Черепанов, Е.А. Гудилин // Мессбауэровские исследования на ядрах зондовых атомов ^{57}Fe двойного манганита $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$. *Письма в ЖЭТФ*. 2007. Т. 85. Вып. 9. С. 544-548.
5. I. Presniakov, G. Demazeau, A. Baranov, A. Sobolev, T. Gubaidulina, V. Rusakov // Electronic state of ^{57}Fe used as Mössbauer probe in the perovskites LaMO_3 ($M = \text{Ni}$ and Cu). *Journal of Solid State Chemistry*. 2007. V. 180. Iss. 11. P. 3253-3261.
6. I. Presniakov, G. Demazeau, A. Baranov, A. Sobolev, T. Gubaidulina, V. Rusakov, A. Vasiliev // Electronic state of ^{57}Fe Mössbauer probe atoms in Cu(III) oxides with perovskite and perovskite-related structures. *Materials Chemistry and Physics*. 2009. V. 113. P. 462-467.
7. Русаков В.С., Пресняков И.А., Соболев А.В., Губайдулина Т.В., Баранов А.В., Демазо Ж., Веселова К.М., Васильев А.Н. // Магнитные сверхтонкие взаимодействия зондовых атомов ^{119}Sn в двойном перовските $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$. *ЖЭТФ*. 2009. Т. 135. Вып. 4. С. 692-704.
8. Пресняков И.А., Русаков В.С., Губайдулина Т.В., Соболев А.В., Баранов А.В., Волкова О.С., Васильев А.Н. Мессбауэровские исследования состояния примесных атомов ^{57}Fe в перовскитоподобных манганитах. Материалы Международной научной конференции «Спектроскопия и кристаллохимия минералов» Екатеринбург, 29 января – 3 февраля 2007 г. С. 88-89.
9. Губайдулина Т.В. Сверхтонкие взаимодействия и локальное окружение зондовых атомов ^{57}Fe в перовскитоподобном манганите $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$. Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007». Секция «Физика». Москва. 12 апреля 2007 г. Сборник тезисов. С. 281-283.
10. Губайдулина Т.В., Русаков В.С., Пресняков И.А., Соболев А.В., Волкова О.С., Демазо Ж., Баранов А.В., Черепанов В.М., Гудилин Е.А. Исследование методом зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe перовскитоподобного манганита $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$. Труды первого международного междисциплинарного симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» Multiferroics-2007 Ростов-на-Дону – п. Лоо, 5-10 сентября 2007 г. С. 88-92.