

# МАГНИТНЫЕ СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДОВЫХ АТОМОВ $^{119}\text{Sn}$ В ДВОЙНОМ ПЕРОВСКИТЕ $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

*В. С. Русаков<sup>a\*</sup>, И. А. Пресняков<sup>a</sup>, А. В. Соболев<sup>a</sup>, Т. В. Губайдулина<sup>a</sup>,  
А. В. Баранов<sup>a,b</sup>, Ж. Демазо<sup>b\*\*</sup>, К. М. Веселова<sup>a</sup>, О. С. Волжова<sup>c</sup>, А. Н. Васильев<sup>a</sup>*

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

<sup>b</sup> *University Bordeaux 1 "Sciences and Technologies"  
33608, Pessac Cedex, France*

<sup>c</sup> *Институт радиотехники и электроники Российской академии наук  
125009, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 25 сентября 2008 г.

Представлены результаты мессбауэровских исследований манганита  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , допированного атомами  $^{119}\text{Sn}$  (примерно 1 ат. % по отношению к атомам Mn). Установлено, что введение диамагнитных атомов олова не влияет на структуру манганита. Показано, что четырехвалентные атомы олова замещают изовалентные им атомы марганца, находящиеся в октаэдрическом кислородном окружении. В рамках кластерного метода молекулярных орбиталей рассчитаны вклады в сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  ( $H_{\text{Sn}} = 105$  кЭ при  $T = 77$  К) от каждого из катионов  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , относящихся к разным структурным подрешеткам. На основании анализа полученных значений парциальных вкладов сделан вывод о заметной роли внутримолекулярных обменных взаимодействий  $\text{Mn}^{4+}\text{--O--Mn}^{4+}$  в формировании магнитной структуры исследованного манганита.

PACS: 76.30.Fc, 75.47.Lx

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Манганит  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  является членом семейства двойных перовскитов  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ , относящихся к сложным оксидам с общей формулой  $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  (где  $\text{A} = \text{Ca}^{2+}$  или редкоземельный элемент (РЗЭ);  $\text{A}' = \text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{B} = \text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ). Возросший в последнее время практический интерес к этому семейству манганитов во многом связан с наблюдаемым для некоторых его представителей эффектом колоссального магнитосопротивления, который, в отличие от аналогичного эффекта в ставшей уже «классической» серии манганитов  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{R} = \text{РЗЭ}$ ;  $\text{A} = \text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ) [1], проявляется при относительно высоких температурах и низких магнитных полях [2, 3]. Кроме того, фундамен-

тальный интерес к данному классу сложных оксидов связан с тем, что при изменении состава подрешеток  $\text{A}$  и  $\text{A}'$  в существенной степени меняются магнитная структура и магнитотранспортные свойства этих соединений.

Обычно при микроскопическом описании магнитных свойств манганита  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  считается, что наиболее сильными являются антиферромагнитные междоузельные обменные взаимодействия между катионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  [4]. Ферромагнитное упорядочение магнитных моментов «квадратной» ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и «октаэдрической» ( $\text{Mn}^{4+}$ ) подрешеток подтверждается данными нейтронографических исследований [5] и измерениями магнитных характеристик [6] данного соединения. При этом нейтронографические данные однозначно свидетельствуют о ферромагнитном упорядочении магнитных моментов катионов  $\text{Mn}^{4+}$  [5], образующих единую магнитную подрешетку. Однако до сих пор нет единого

\*E-mail: rusakov@phys.msu.ru

\*\*G. Demazeau

мнения о том, в какой степени внутримолекулярные обменные  $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$ -взаимодействия оказывают влияние на формирование магнитной структуры рассматриваемого манганита.

Вопрос о характере и силе внутримолекулярных обменных  $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$ -взаимодействий имеет принципиальное значение не только для объяснения магнитных свойств семейства  $CaCu_{3-x}Mn_{4+x}O_{12}$ , но и при исследовании других сложных манганитов, содержащих в своем составе катионы четырехвалентного марганца. В частности, речь идет о манганитах состава  $A_2Mn_2O_7$  ( $A = In, Tl, R3\Theta$ ), имеющих структуру типа пирохлора, в которой единственные магнитоактивные катионы  $Mn^{4+}$  находятся в октаэдрическом кислородном окружении и взаимодействуют друг с другом посредством косвенных связей  $Mn-O-Mn$ . Несмотря на большое количество теоретических работ (см., например, [7, 8]), посвященных анализу необычных магнитотранспортных свойств соединений  $A_2Mn_2O_7$ , до сих пор нет единой модели, способной объяснить характер существующих в них магнитных обменных взаимодействий.

В настоящей работе впервые для исследования локальной структуры и магнитных обменных взаимодействий в перовските  $CaCu_3Mn_4O_{12}$  используется мессбауэровская спектроскопия на ядрах зондовых диамагнитных атомов  $^{119}Sn$ , введенных в микроколичествах (около 1 ат. %) в структуру данного соединения. Одним из наиболее информативных параметров мессбауэровского спектра ядер  $^{119}Sn$ , введенных в структуру магнитоупорядоченного соединения, является сверхтонкое магнитное поле  $H_{Sn}$ , обусловленное спиновой поляризацией атомных  $ns$ -орбиталей катионов олова присутствующими в их окружении парамагнитными катионами переходных металлов. Поскольку механизмы индуцирования поля  $H_{Sn}$  по своей физической природе во многом схожи с косвенными обменными взаимодействиями между самими катионами  $Cu^{2+}$  и  $Mn^{4+}$ , результат их анализа позволяет получить новые сведения о магнитных обменных взаимодействиях в исследуемом соединении.

## 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Приготовление исследуемого образца  $CaCu_3Mn_4O_{12}$ , содержащего примерно 1 ат. % (по отношению к атомам Mn) зондовых атомов

$^{119}Sn$ , проводился с использованием прекурсора, синтез которого осуществлялся в несколько этапов. На первом этапе готовилась гомогенная стехиометрическая смесь нитратов  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  и  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , а также нитрата марганца, полученного растворением металлического марганца в разбавленной азотной кислоте. К водному раствору нитратов добавлялось необходимое количество раствора  $^{119}Sn$  в разбавленной азотной кислоте. После тщательного перемешивания к смеси нитратов добавлялся избыток лимонной кислоты, и раствор перемешивался в течение еще 15 мин. Полученный раствор цитратов медленно упаривался до образования органической резины, которая сначала высушивалась при  $120^\circ C$ , а затем разлагалась в токе кислорода при  $T = 650-700^\circ C$  в течение 12 ч.

Приготовленный по описанной выше схеме гомогенный прекурсор, содержащий все необходимые компоненты, смешивался с хлоратом  $KClO_3$  (20 % от массы прекурсора), служащим в качестве «внутреннего» источника кислорода при синтезе под высоким давлением. Данная смесь помещалась в платиновую капсулу, которую подвергали воздействию высокого давления (2 ГПа) в аппарате типа «Белт» при температуре  $1000^\circ C$  в течение 1 ч. Для очистки от оставшегося после синтеза хлорида  $KCl$  конечный продукт промывался дистиллированной водой.

Рентгеновский дифракционный анализ проводился при  $T = 298 K$  на дифрактометре STOE ( $CuK\alpha$ -излучение) в диапазоне углов  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ .

Мессбауэровские спектры ядер  $^{119}Sn$  в интервале температур от 77 до 360 K были получены на спектрометре MS-1104Em в режиме постоянных ускорений. Источник  $^{119m}Sn$  в матрице  $CaSnO_3$  находился при комнатной температуре. Калибровка спектрометра осуществлялась при  $T = 300 K$  с помощью стандартного поглотителя  $SnO_2$ , а также поглотителя  $\alpha-Fe$  с использованием источника  $^{57}Co$  в матрице Rh. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров были использованы методы модельной расшифровки и восстановления функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров, реализованных в программном комплексе MSTools [9, 10]. Сдвиги мессбауэровских спектров ядер  $^{119}Sn$  в исследуемом образце приведены относительно  $SnO_2$ , величины сверхтонкого магнитного поля  $H_{Sn}$  получены с использованием следующих значений ядерных характеристик изотопа  $^{119}Sn$  [11]: энергии  $\gamma$ -перехода  $E_\gamma = 23.8795$  кэВ и  $g$ -факторов основного ( $g_{gr} = -2.09456$ ) и возбужденного ( $g_{ex} = 0.422$ ) состояний.

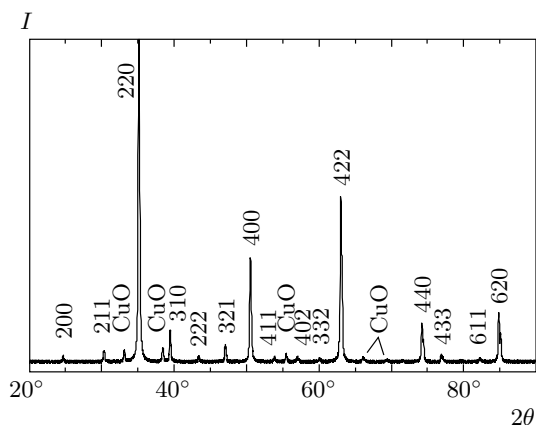


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма поликристаллического образца  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , допированного атомами  $^{119}\text{Sn}$  (1 ат.%)

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

#### 3.1. Рентгеновские данные

Рентгенограмма синтезированного образца (рис. 1) свидетельствует об образовании основной фазы манганита  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  и незначительных количеств примесной фазы  $\text{CuO}$ . Полученный в результате индирования рентгенограммы (пространственная группа  $Im\bar{3}$ ) параметр кубической ячейки  $a = 7.2321(2) \text{ \AA}$  несколько отличается от соответствующего значения для недопированного оловом образца  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ( $a = 7.22793(6) \text{ \AA}$ ) [12]. Подобное различие параметров решетки согласуется с кристаллохимическими данными для изоструктурного исследуемому манганиту перовскита  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$  ( $a = 7.64240(8) \text{ \AA}$ ) [13], в котором катионы  $\text{Sn}^{4+}$  ( $r_{\text{Sn(IV)}} = 0.83 \text{ \AA}$ ) полностью замещают изовалентные им, но меньшие по размеру катионы  $\text{Mn}^{4+}$  ( $r_{\text{Mn(IV)}} = 0.69 \text{ \AA}$ ) [14].

#### 3.2. Мессбаэровские данные

Мессбаэровский спектр ядер  $^{119}\text{Sn}$  в допированном оловом образце  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , измеренный при температуре  $T = 77 \text{ K}$ , представляет собой суперпозицию парамагнитного и магнитного вкладов (рис. 2а). Для выбора модели расшифровки мессбаэровских спектров, полученных при температурах  $T \ll T_C$  ( $T_C$  — температура Кюри), были восстановлены две функции распределения сверхтонких параметров —  $p(\Delta)$  для квадрупольного расщепления  $\Delta$  спектра в случае парамагнитного вклада и  $p(H_{\text{Sn}})$  для сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{Sn}}$  для магнитного вклада [9, 10]. Профили полученных функ-

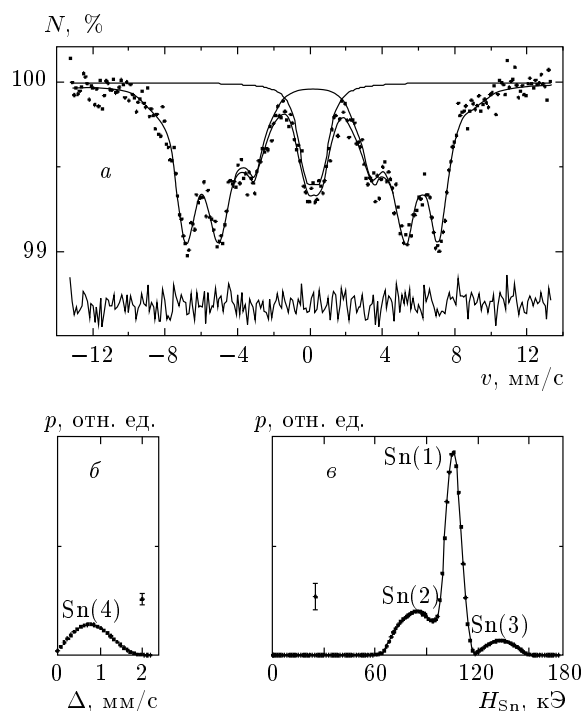


Рис. 2. Мессбаэровский спектр ядер  $^{119}\text{Sn}$  в  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ :  $^{119}\text{Sn}$  при  $T = 77 \text{ K}$  (а) и соответствующие ему функции распределения квадрупольного расщепления  $p(\Delta)$  (б) и сверхтонкого магнитного поля  $p(H_{\text{Sn}})$  (в). В нижней части рис. 2а и аналогичных рисунков изображена разность между экспериментальным спектром и его огибающей; на рис. 2б и 2в приведены экспериментальные ошибки

ций распределения  $p(\Delta)$  и  $p(H_{\text{Sn}})$  (рис. 2б и 2в) свидетельствуют о том, что атомы олова занимают три магнитно-неэквивалентные позиции со средними значениями сверхтонких полей:  $\overline{H}_{\text{Sn}(1)} = 105 \text{ кЭ}$ ,  $\overline{H}_{\text{Sn}(2)} = 86 \text{ кЭ}$  и  $\overline{H}_{\text{Sn}(3)} = 123 \text{ кЭ}$ , а также одну парамагнитную со средним квадрупольным расщеплением  $\overline{\Delta}_{\text{Sn}(4)} = 0.80 \text{ мм/с}$ .

На основе результатов восстановления функций распределения была реализована модельная расшифровка серии 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. 3). Полученные в результате модельной расшифровки значения сверхтонких параметров и относительных интенсивностей парциальных спектров приведены в таблице.

Таблица. Параметры сверхтонкого взаимодействия и относительные интенсивности парциальных мессбауэровских спектров ядер  $^{119}\text{Sn}$  в манганите  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ :  $^{119}\text{Sn}$

$T$ , К	Парциальный спектр	$\delta_{\text{Sn}}$ , мм/с*	$\varepsilon$ , мм/с**	$H_{\text{Sn}}$ , кЭ	$I$ , %
77	Sn(1)	$0.15 \pm 0.02$	$-0.01 \pm 0.02$	$104.9 \pm 0.2$	$55.8 \pm 2.5$
	Sn(2)	$0.13 \pm 0.04$	$-0.02 \pm 0.03$	$79.9 \pm 0.6$	$25.6 \pm 1.2$
	Sn(3)	0.15	0	$133.0 \pm 2.4$	$5.7 \pm 0.6$
	Sn(4)	$0.22 \pm 0.02$	$0.42 \pm 0.02$	—	$12.9 \pm 0.3$
100	Sn(1)	$0.16 \pm 0.02$	$-0.03 \pm 0.02$	$99.8 \pm 0.3$	$58.1 \pm 2.4$
	Sn(2)	$0.13 \pm 0.05$	$-0.06 \pm 0.03$	$75.4 \pm 0.8$	$24.1 \pm 1.3$
	Sn(3)	0.14	0	$140.8 \pm 3.0$	$4.9 \pm 0.6$
	Sn(4)	$0.23 \pm 0.02$	$0.33 \pm 0.02$	—	$12.9 \pm 0.3$
130	Sn(1)	$0.14 \pm 0.02$	$-0.01 \pm 0.02$	$93.1 \pm 0.3$	$55.0 \pm 2.6$
	Sn(2)	$0.17 \pm 0.03$	$-0.04 \pm 0.03$	$71.8 \pm 0.7$	$28.7 \pm 1.7$
	Sn(3)	0.14	0	$118.6 \pm 4.9$	$3.3 \pm 0.7$
	Sn(4)	$0.21 \pm 0.02$	$0.31 \pm 0.02$	—	$13.0 \pm 0.3$

Примечание. \*  $\delta_{\text{Sn}}$  — химический сдвиг; \*\*  $\varepsilon = \Delta/2$  для парамагнитного парциального спектра Sn(4) ( $\Delta$  — квадрупольное расщепление).

С целью выяснения характера изменения мессбауэровских спектров ядер  $^{119}\text{Sn}$  в ожидаемой области магнитного фазового перехода исследуемого образца были проведены измерения в диапазоне 300–360 К, включающем температуру Кюри ( $T_C = 355$  К) недопированного манганита  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . В этой области температур ниже точки Кюри спектры представляют собой плохо разрешенную магнитную, а выше — несколько асимметричную парамагнитную структуру (рис. 4а). Для определения температуры магнитного фазового перехода использовалась методика безмодельной обработки плохо разрешенных спектров [15, 16], которая заключается в восстановлении и последующем анализе дисперсии  $D_{p(v)}$  распределения положения одиночной резонансной линии,  $p(v)$  (рис. 4б).

#### 4. МОДЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ СВЕРХТОНКИХ ПОЛЕЙ НА ЯДРАХ $^{119}\text{Sn}$

##### 4.1. Особенности локальной структуры и электронного состояния катионов $\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Mn}^{4+}$ в $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

Во всем диапазоне температур манганит  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  имеет кубическую структуру (про-

странственная группа  $Im\bar{3}$ ) с упорядоченным распределением катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , образующих две различные кристаллографические подрешетки, соответственно А и А', (рис. 5). Сферически-симметричные катионы  $\text{Ca}^{2+}$  ( $3s^23p^6$ ) образуют полиэдры ( $\text{CaO}_{12}$ ) с практически неискаженным додекаэдрическим кислородным окружением. Ян-теллеровские катионы  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) находятся в сильно искаженных полиэдрах ( $\text{CuO}_{12}$ ), в которых можно выделить три группы длин связей  $\text{Cu}-\text{O}$  ( $r_1 = 1.90 \text{ \AA}$ ,  $r_2 = 2.80 \text{ \AA}$ ,  $r_3 = 3.20 \text{ \AA}$  [12]). Различия в значениях длин связей настолько велики, что условно можно считать катионы  $\text{Cu}^{2+}$  находящимися в окружении четырех лежащих в одной плоскости атомов кислорода с длинами связей  $r_1 = 1.90 \text{ \AA}$ . Катионы  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3d^3$ ), образующие подрешетку В, занимают практически неискаженные октаэдрические кислородные полиэдры ( $\text{MnO}_6$ ) (см. рис. 5).

В собственной локальной системе координат  $(x, y, z)$  катиона  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) (рис. 6а) его единственный неспаренный электрон находится на орбитали  $d_{x^2-y^2}$  ( $b_{1g}$ ). При этом остальные  $d$ -орбитали ( $e_g, a_{1g}, b_{2g}$ ) полностью заполнены (рис. 6б). В то же время три неспаренных электрона катиона  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3d^3$ ) в собственной локальной

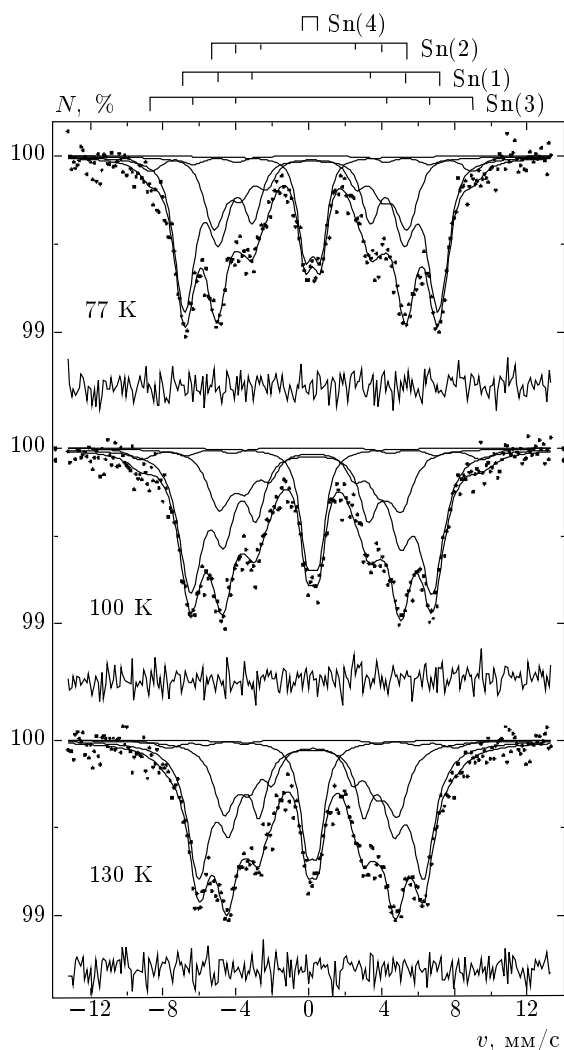


Рис. 3. Модельная расшифровка мессбауэровских спектров для  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12} : ^{119}\text{Sn}$ , полученных при температурах  $T \ll T_C$

системе координат  $(x', y', z')$  находятся на орбиталях  $d_{x'z'}$ ,  $d_{y'z'}$ ,  $d_{x'y'}$  ( $t_{2g}$ ), а две вырожденные по энергии орбитали  $d_{z'^2}$  и  $d_{x'^2-y'^2}$  ( $e_g$ ) остаются вакантными (рис. 6б).

В перовскитоподобной структуре  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  катионы  $\text{Mn}^{4+}$  связаны друг с другом посредством косвенных связей  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  через кислородные вершины полиэдров ( $\text{MnO}_6$ ), см. рис. 5. Помимо этого, каждый октаэдрический катион  $\text{Mn}^{4+}$  имеет в своем ближайшем окружении шесть «квадратных полиэдров» ( $\text{CuO}_4$ ), также связанных с ним через кислородные вершины связями  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$  (см. рис. 5). Упорядочение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$

вызывает кооперативный поворот всех полиэдров ( $\text{MnO}_6$ ), в результате которого значительно уменьшается угол  $\vartheta_1$  связей  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  от  $180^\circ$  (для неискаженного перовскита) до  $140^\circ$ , и одновременно увеличивается угол  $\vartheta_2$  связей  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$  от  $90^\circ$  до  $109^\circ$ . Поскольку в перовскитоподобных оксидах обменные магнитные взаимодействия между катионами переходных металлов осуществляются только через анионы кислорода, отмеченные выше изменения углов  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_2$  существенно влияют как на внутриподрешеточные ( $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ ), так и на междодрешеточные ( $\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ ) обменные взаимодействия.

#### 4.2. Расчет парциальных вкладов от катионов $\text{Mn}^{4+}$ и $\text{Cu}^{2+}$ в сверхтонкое магнитное поле на ядрах $^{119}\text{Sn}$

В рассматриваемом нами перовскитоподобном оксиде  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  диамагнитные зондовые атомы  $^{119}\text{Sn}$  и ближайшие к ним парамагнитные катионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  связаны друг с другом через кислород, поэтому магнитное поле  $H_{\text{Sn}}$  возникает в результате перекрывания электронных оболочек и спинового переноса в цепочках  $\text{Sn}-\text{O}-\text{Cu}$  и  $\text{Sn}-\text{O}-\text{Mn}$ .

Для того чтобы оценить знак и величину парциальных вкладов в сверхтонкое магнитное поле на ядрах примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  от каждого из шести окружающих олово катионов  $\text{Mn}^{4+}$  ( $h_{\text{Mn}}$ ) и  $\text{Cu}^{2+}$  ( $h_{\text{Cu}}$ ), мы воспользовались кластерным вариантом метода молекулярных орбиталей. Данный метод ранее применялся при расчете сверхтонких магнитных полей на ядрах мессбауэровских атомов  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  в различных магнитоупорядоченных соединениях [17–19]. Расчет проводился с учетом двух связывающих молекулярных орбиталей, локализованных в кластере  $\{\text{Sn}-6\text{O}-(6\text{Mn}, 6\text{Cu})\}$ , в котором углы связей  $\text{Sn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  ( $\vartheta_1$ ) и  $\text{Sn}^{4+}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$  ( $\vartheta_2$ ) принимались равными соответствующим значениям для цепочек  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$  ( $\vartheta_1 = 140^\circ$ ) и  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Cu}$  ( $\vartheta_2 = 109^\circ$ ) в незамещенном манганите  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  [12].

Согласно теории, развитой в работах [17–19], вклад от атома Mn может быть представлен в виде суперпозиции вкладов  $h_{\text{Mn}}^\pi$  и  $h_{\text{Mn}}^\sigma$ , обусловленных участием в переносе электрона с  $2p$ -орбитали аниона  $\text{O}^{2-}$  как наполовину заполненных  $t_{2g}$ -орбиталей ( $\pi$ -связь), так и пустых  $e_g$ -орбиталей ( $\sigma$ -связь) марганца, и рассчитан с помощью выражений

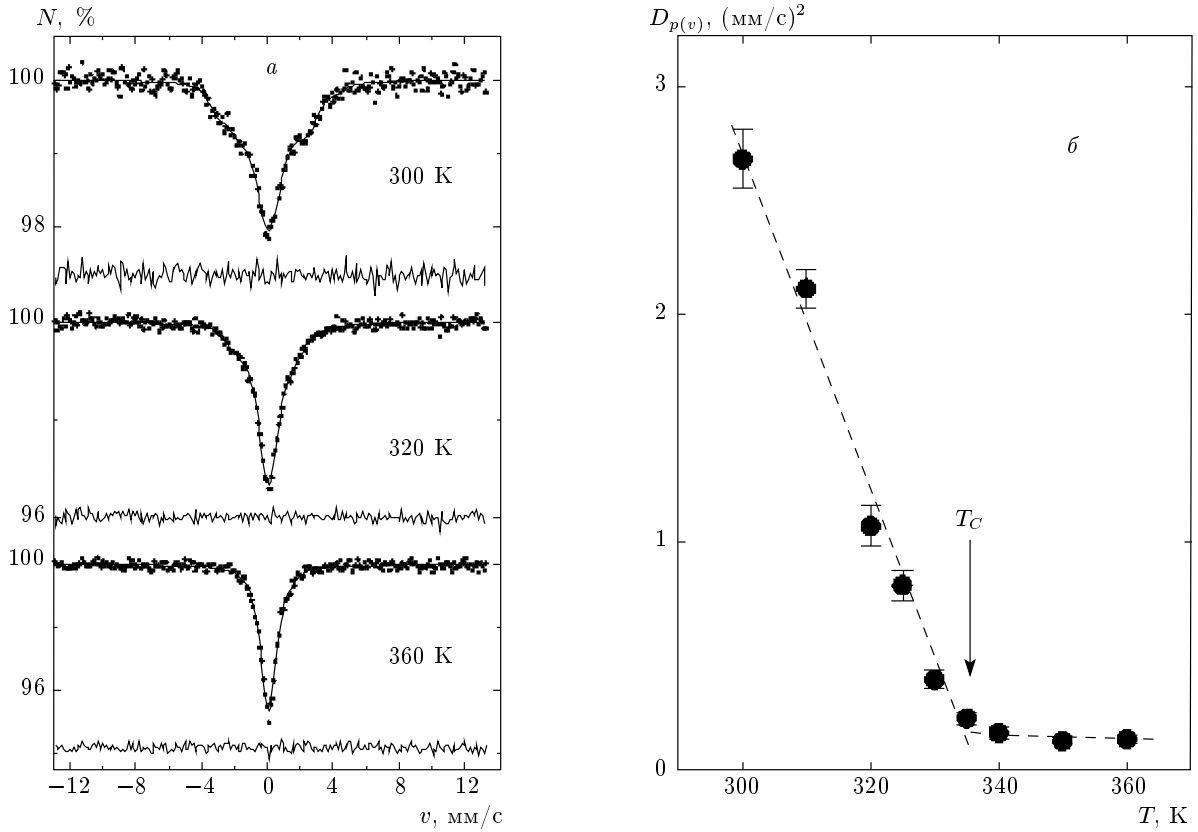


Рис. 4. Характерные мессбауэровские спектры ядер  $^{119}\text{Sn}$  в  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  :  $^{119}\text{Sn}$ , измеренные в области температуры Кюри  $T_C = 335 \pm 3 \text{ K}$  (а), а также температурная зависимость дисперсии  $D_{p(v)}$  распределения положения одиночной резонансной линии  $p(v)$  (б)

$$\begin{aligned}
 h_{\text{Mn}}^\pi [\text{кЭ}] &= 525(N_{\text{O}}^\uparrow N_{\text{O}}^\downarrow)^2 \times \\
 &\times \left( -\sum_{n=1}^4 s_{ns} \varphi_{ns}(0) + b_{5s} \varphi_{5s}(0) \right)^2 \times \\
 &\quad \times (a_{\pi, \text{Mn}}^\uparrow)^2 \sin^2 \vartheta_1, \\
 h_{\text{Mn}}^\sigma [\text{кЭ}] &= 525(N_{\text{O}}^\uparrow N_{\text{O}}^\downarrow)^2 \times \\
 &\times \left( -\sum_{n=1}^4 s_{ns} \varphi_{ns}(0) + b_{5s} \varphi_{5s}(0) \right)^2 \times \\
 &\quad \times \left[ (a_{\sigma, \text{Mn}}^\uparrow)^2 - (a_{\sigma, \text{Mn}}^\downarrow)^2 \right] \cos^2 \vartheta_1,
 \end{aligned} \tag{1}$$

где  $s_{ns} = \langle p_z | \varphi_{ns} \rangle$  — парные интегралы перекрытия  $ns$ -орбиталей  $\text{Sn}^{4+}$  с  $2p$ -орбиталью  $\text{O}^{2-}$  в связях  $\text{Sn}^{4+}-\text{O}$ ,  $b_{5s}$  — парный интеграл зарядового переноса с  $2p$ -орбитали  $\text{O}^{2-}$  на вакантную  $5s$ -орбиталь  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $(a_{\pi, \text{Mn}}^\uparrow)^2$  и  $(a_{\sigma, \text{Mn}}^{\uparrow(\downarrow)})^2$  — параметры ковалентности для индивидуальных  $\pi$ - и  $\sigma$ -связей  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}$ , зависящие от направления спина  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ) катиона  $\text{Mn}^{4+}$  (в последующих расчетах за положительное направление выбрано направление спинов катионов  $\text{Mn}^{4+}$ ,

окружающих олово),  $\varphi_{ns}(0)$  — значения волновых функций  $ns$ -орбиталей ( $n = 1-5$ ) на ядрах катионов  $\text{Sn}^{4+}$  [20];  $N_{\text{O}}^\uparrow$  и  $N_{\text{O}}^\downarrow$  — нормировочные константы для соответствующих направлений спинов электронов, локализованных на  $2p$ -орбиталях анионов кислорода, выражения для которых приведены в работах [18, 19]. Входящие в эти выражения парные интегралы перекрытия орбиталей аниона  $\text{O}^{2-}$  и катионов  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  ( $s_{\pi, \text{Mn}} = 0.077$ ,  $s_{\sigma, \text{Mn}} = 0.102$  и  $s_{\sigma, \text{Cu}} = 0.051$ ), а также групповой интеграл перекрытия орбиталей шести ближайших к атому олова анионов кислорода ( $S_{zz} = 0.229$ ) были взяты из работ [21, 22] с учетом реальных расстояний между атомами в структуре манганита  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .

Для определения входящих в выражения (1) параметров  $b_{5s}$ ,  $(a_{\pi, \text{Mn}}^\uparrow)^2$  и  $(a_{\sigma, \text{Mn}}^{\uparrow(\downarrow)})^2$  не существует надежных расчетных методов. Поэтому для оценки первого из них ( $b_{5s}$ ) мы воспользовались соотношением, связывающим этот параметр с заселенностью  $5s$ -орбитали ( $n_{5s}$ ) октаэдрически-координированного катиона  $\text{Sn}^{4+}$ :

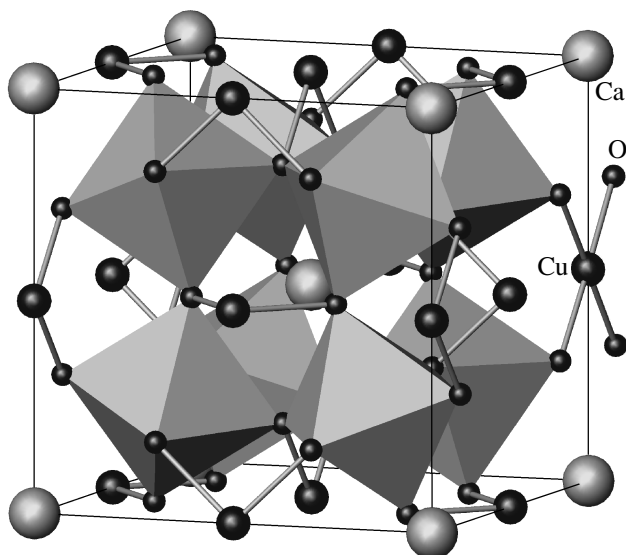


Рис. 5. Кристаллическая структура манганита  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  (в центрах изображенных на рисунке октаэдрических полиэдров находятся катионы  $\text{Mn}^{4+}$ )

$$b_{5s} = \left( \frac{1}{6} \frac{n_{5s}}{(N_O^\uparrow)^2 + (N_O^\downarrow)^2} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Значение  $n_{5s}$  было получено из выражения для химического сдвига  $\delta_{\text{Sn}}$  как функции заселенностей атомных  $5s$ - и  $5p$ -орбиталей катионов олова [23]:

$$\delta_{\text{Sn}}(300 \text{ K}) [\text{мм/с}] = -0.433 + 3.01n_{5s} - 0.20n_{5s}^2 - 0.17n_{5s}n_{5p}. \quad (3)$$

Валентные орбитали октаэдрически-координированных катионов  $\text{Sn}^{4+}$  формально относятся к гибриднему  $sp^3d^2$ -состоянию, поэтому можно принять  $n_{5p} = 3n_{5s}$ . В этом случае подстановка в выражение (3) полученного нами экспериментального значения  $\delta_{\text{Sn}}(300 \text{ K}) = 0.09 \text{ мм/с}$  позволила определить заселенность  $5s$ -орбиталей ( $n_{5s} = 0.182$ ) катионов  $\text{Sn}^{4+}$  в структуре  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . В результате подстановки этого значения в выражение (2) был рассчитан интеграл зарядового переноса  $b_{5s} = 0.162$ .

Наибольшая неоднозначность в оценке вкладов  $h_{\text{Mn}}^\pi$  и  $h_{\text{Mn}}^\sigma$  связана с выбором значений параметров ковалентности  $(a_{\pi, \text{Mn}}^\uparrow)^2$  и  $(a_{\sigma, \text{Mn}}^{\uparrow(\downarrow)})^2$ , которые в существенной степени влияют на результат вычислений (см. уравнения (1)). Для оценки значений этих параметров мы воспользовались результатами ранее проведенных мессбауэровских исследований сверхтонких магнитных взаимодействий на

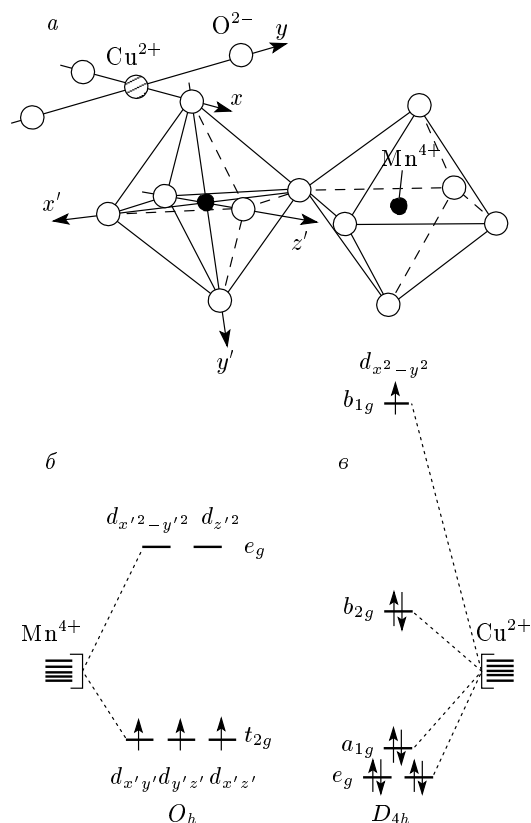


Рис. 6. Схематическое изображение ближайших анионных окружений и выбранных локальных систем координат (а), а также энергетических диаграмм для катионов  $\text{Cu}^{2+}$  (б) и  $\text{Mn}^{4+}$  (в) в манганите  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

ядрах примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в твердых растворах  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [24, 25]. Согласно структурным данным, изменение состава этих соединений приводит к монотонному изменению угла  $\vartheta$  косвенных связей в цепочках  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$  при неизменности длин  $r_{\text{Mn}-\text{O}} = 2.01 \text{ \AA}$  парных связей  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}$  [21]. Анализ значений сверхтонких полей  $H_{\text{Sn}}$  для твердых растворов различного состава показал [25], что угловая зависимость  $H_{\text{Sn}}(\vartheta)$  описывается выражением

$$H_{\text{Sn}}(\vartheta) = H_{180} \cos^2 \vartheta + H_{90} \sin^2 \vartheta, \quad (4)$$

где  $H_{180} = -20 \text{ кЭ}$  и  $H_{90} = 609 \text{ кЭ}$  — значения сверхтонкого поля при  $\vartheta = 180^\circ$  и  $\vartheta = 90^\circ$ . Подстановка в выражение (4) значений  $H_{180}$  и  $H_{90}$ , а также учет зависимости параметров ковалентности от длины связей  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}$ :  $a_{\sigma, \text{Mn}}^2 \propto 1/r_{\text{Mn}-\text{O}}^7$  [26], позволили нам рассчитать ожидаемые для  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ( $r_{\text{Mn}-\text{O}} = 1.915 \text{ \AA}$  [27]) значения параметров  $(a_{\pi, \text{Mn}}^\uparrow)^2 = 0.167$  и  $(a_{\sigma, \text{Mn}}^\uparrow)^2 - (a_{\sigma, \text{Mn}}^\downarrow)^2 = -0.008$ . Отрицательный знак разности  $(a_{\sigma, \text{Mn}}^\uparrow)^2 - (a_{\sigma, \text{Mn}}^\downarrow)^2$

означает, что перенос спиновой плотности на незаполненные  $e_g$ -орбитали происходит преимущественно с положительным направлением спина.

В результате подстановки в уравнения (1) соответствующих значений параметров  $b_{5s}$ ,  $(a_{\pi, \text{Mn}}^\uparrow)^2$  и  $(a_{\sigma, \text{Mn}}^\uparrow)^2 - (a_{\sigma, \text{Mn}}^\downarrow)^2$  получаем искомые вклады  $h_{\text{Mn}}^\pi = 37.2$  кЭ и  $h_{\text{Mn}}^\sigma = -2.9$  кЭ в сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{119}\text{Sn}$ , индуцированные одним катионом  $\text{Mn}^{4+}$ .

Воспользуемся теперь аналогичной схемой расчета для вычисления парциального вклада  $h_{\text{Cu}}$  в общее поле  $H_{\text{Sn}}$  от одного катиона  $\text{Cu}^{2+}$ :

$$h_{\text{Cu}}^\sigma [\text{кЭ}] = 525(N_{\text{O}}^\uparrow N_{\text{O}}^\downarrow)^2 \times \left( -\sum_{n=1}^4 s_{ns} \varphi_{ns}(0) + b_{5s} \varphi_{5s}(0) \right)^2 \times (a_{\sigma, \text{Cu}}^\downarrow)^2 \cos^2 \vartheta_2. \quad (5)$$

Как и в случае расчета вклада  $h_{\text{Mn}}$ , наибольшая неоднозначность возникает в выборе параметра ковалентности  $(a_{\sigma, \text{Cu}}^\downarrow)^2$   $\sigma$ -связи  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}$ . Поскольку в литературе отсутствуют какие-либо данные о параметре  $(a_{\sigma, \text{Cu}}^\downarrow)^2$ , мы воспользовались соответствующим значением  $(a_{\sigma, \text{Fe}}^\downarrow)^2 = 0.28$   $\sigma$ -связи  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ , определенным для катионов  $\text{Fe}^{3+}$ , находящихся в тетраэдрическом кислородном окружении с близким к  $r_{\text{Cu}-\text{O}} = 1.91 \text{ \AA}$  [12] значением длины связи  $r_{\text{Fe}-\text{O}} = 1.89 \text{ \AA}$  [17]. Подтверждением близости значений параметров ковалентности  $(a_{\sigma, \text{Cu}}^\downarrow)^2$  и  $(a_{\sigma, \text{Fe}}^\downarrow)^2$  (при условии  $r_{\text{Cu}-\text{O}} \approx r_{\text{Fe}-\text{O}}$ ) могут служить оценочные расчеты этих параметров с использованием выражения  $a_\sigma^{\downarrow(\uparrow)} \propto t_{pd\sigma}^2 / \Delta$  [28], в котором  $t_{pd\sigma}$  — резонансный интеграл ( $t_{pd\sigma}(\text{Fe}^{3+}-\text{O}) = 1.5-1.8$ ,  $t_{pd\sigma}(\text{Cu}^{2+}-\text{O}) = 1.3-1.5$  [28]) и  $\Delta = \varepsilon_d - \varepsilon_p$  — разность одноэлектронных энергий  $2p$ -орбиталей аниона  $\text{O}^{2-}$  ( $\varepsilon_p$ ) и  $3d$ -орбиталей катиона соответствующего переходного металла ( $\Delta_{\text{Fe}, \text{O}} = 3-4.5$ ,  $\Delta_{\text{Cu}, \text{O}} = 2.2-3$  [28]). В результате подстановки значений всех необходимых параметров в выражение (5) получаем значение парциального вклада в сверхтонкое поле  $h_{\text{Cu}}^\sigma = 17.4$  кЭ от одного катиона  $\text{Cu}^{2+}$ .

Заметим, что использованные в модельных расчетах парциальных вкладов  $h_{\text{Mn}}^\pi$ ,  $h_{\text{Mn}}^\sigma$  и  $h_{\text{Cu}}^\sigma$  значения параметров ковалентности связей, которые вносят основную ошибку, определяются с точностью до процента, за исключением параметра  $(a_{\sigma, \text{Cu}}^\downarrow)^2$ , точность определения которого заметно хуже. Таким образом, следует ожидать, что ошибка результатов проведенных расчетов достигает порядка десяти процентов. В соответствии с этим комбинации парциальных вкладов, которые сравниваются далее

с экспериментальными данными, приводятся с точностью до первых двух значащих цифр.

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения химических сдвигов  $\delta$  всех составляющих спектра (в диапазоне  $0.13 \text{ мм/с} \leq \delta \leq 0.22 \text{ мм/с}$ ) соответствуют атомам олова с формальной степенью окисления «+4», находящимся в октаэдрическом кислородном окружении [23].

Поскольку мессбауэровские спектры, представленные выше на рис. 3, соответствуют температурам, при которых манганит  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  находится в магнитоупорядоченном состоянии, присутствующая в них парамагнитная составляющая  $\text{Sn}(4)$  малой интенсивности (см. таблицу) соответствует катионам  $\text{Sn}^{4+}$ , принадлежащим одной из немагнитных примесных (в том числе собственных) оксидных фаз. Отметим, что из-за малого содержания атомов  $^{119}\text{Sn}$  в исследуемом образце зафиксировать на рентгенограмме образование собственных фаз олова не представляется возможным.

Анализ температурной зависимости дисперсии  $D_{p(v)}$  для распределения  $p(v)$  показывает, что полное исчезновение основного магнитного вклада в мессбауэровских спектрах при температуре около 335 К (см. рис. 4б), которая оказывается близкой к температуре Кюри  $T_C = 355$  К недопированного манганита, свидетельствует о стабилизации большей части катионов  $\text{Sn}^{4+}$  в магнитоупорядоченной матрице  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .

Более низкое значение этой температуры по сравнению с  $T_C$  может быть связано с эффектом «магнитного разбавления», приводящим к разрыву немагнитными атомами олова части магнитоактивных связей  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ . Отметим, что аналогичное уменьшение температуры магнитного упорядочения наблюдалось ранее при введении в структуру  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  парамагнитных мессбауэровских атомов  $^{57}\text{Fe}$  [29]. Однако в этом случае наиболее вероятная причина уменьшения  $T_C$  состоит в специфике зарядовой компенсации примесных катионов  $\text{Fe}^{3+}$ , в результате которой в подрешетке  $A'$  наряду с катионами  $\text{Cu}^{2+}$ , стабилизируется небольшое количество катионов  $\text{Mn}^{3+}$  [29].

Наименее интенсивная (с относительной интенсивностью  $I_{\text{Sn}(3)} \approx 5\%$ ) магнитная составляющая  $\text{Sn}(3)$  (см. таблицу), которая не обнаруживается в спектрах при более высоких температурах, может быть отнесена к катионам  $\text{Sn}^{4+}$ , стабилизированным в какой-либо из магнитных примесных фаз или ло-



кализованным на поверхности частиц исследуемого манганита. При дальнейшем обсуждении составляющая Sn(3) мессбауэровских спектров рассматриваться не будет.

Основными составляющими магнитного вклада мессбауэровских спектров являются Sn(1) и Sn(2) (см. таблицу). Поскольку магнитный вклад полностью исчезает при температуре, близкой к температуре Кюри недопированного манганита, можно утверждать, что обе составляющие, Sn(1) и Sn(2), соответствуют катионам олова, вошедшим в структуру  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .

Известно, что в силу размерных факторов, а также специфики своей сферически-симметричной электронной конфигурации  $3d^{10}4s^0$  катионы  $\text{Sn}^{4+}$  в своих собственных оксидных фазах, включая станнат  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$  [13], изоструктурный манганиту  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , стабилизируются в позициях с октаэдрической кислородной координацией. Однако можно привести примеры, когда примесные катионы  $\text{Sn}^{4+}$  стабилизируются в позициях с тетраэдрическим кислородным окружением [30–32]. Тем не менее в нашем случае значения химических сдвигов  $\delta$  всех составляющих спектра, включая Sn(1) и Sn(2), однозначно соответствуют октаэдрически-координированным атомам олова с формальной степенью окисления «+4». Учитывая это обстоятельство, можно утверждать, что в структуре манганита  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  примесные катионы  $\text{Sn}^{4+}$  будут избирательно замещать изовалентные им катионы марганца в октаэдрических полиэдрах ( $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ ).

Первая составляющая, Sn(1), с наибольшим значением сверхтонкого поля (см. таблицу), очевидно, соответствует катионам  $\text{Sn}^{4+}$ , в ближайшем октаэдрическом окружении которых присутствуют только магнитные катионы  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , связанные с оловом косвенными связями: шестью связями  $\text{Sn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  и шестью связями  $\text{Sn}^{4+}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$  (см. рис. 5). 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  $\text{Sn}^{4+}$ . В приближении аддитивности вкладов в сверхтонкое поле  $H_{\text{Sn}}$  от ближайших к атому олова магнитных катионов разность значений сверхтонких полей  $H_{\text{Sn}(1)} - H_{\text{Sn}(2)} \approx 25$  кЭ будет соответствовать парциальному вкладу в сверхтонкое магнитное поле  $H_{\text{Sn}(1)}$  от одного катиона  $\text{Mn}^{4+}$ .

Следует обратить внимание на то, что экспериментальное значение относительной интенсивности (около 30%) составляющей Sn(2) намного превышает теоретическое значение (около 6%), рассчи-

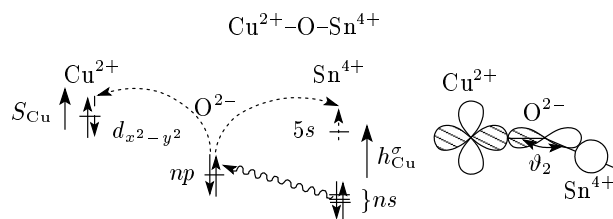


Рис. 7. Схематическое представление механизма индуцирования сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{Sn}}$  катионами  $\text{Cu}^{2+}$ . Волнистые линии соответствуют перекрытию орбиталей

танное по биномиальному закону, предполагающему статистически-равномерное распределение атомов. Подобное расхождение может означать, что выбранные нами условия синтеза не позволяют достичь полностью равномерного распределения примесных атомов олова по октаэдрической подрешетке исследуемого образца. Склонность образовывать связи  $\text{Sn}^{4+}-\text{O}-\text{Sn}^{4+}$  согласуется с существованием собственной фазы олова  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$ , изоструктурной исследуемому манганиту.

Как было отмечено во Введении, появление на ядрах немагнитных атомов олова сверхтонкого магнитного поля обусловлено спиновой поляризацией атомных  $ns$ -орбиталей катионов  $\text{Sn}^{4+}$  окружающими их катионами  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . В этом случае наблюдаемое в эксперименте сверхтонкое поле  $H_{\text{Sn}}$  является суммой парциальных вкладов от каждого из окружающих олово магнитных катионов. В структуре  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , при условии отсутствия связи  $\text{Sn}^{4+}-\text{O}-\text{Sn}^{4+}$ , примесные катионы  $\text{Sn}^{4+}$  имеют в своем ближайшем окружении шесть катионов  $\text{Mn}^{4+}$  из октаэдрической подрешетки и шесть катионов  $\text{Cu}^{2+}$  из подрешетки с квадратной кислородной координацией (см. рис. 5). В этом случае наблюдаемая в эксперименте величина  $H_{\text{Sn}(1)}$  может быть представлена в виде суммы двух групп парциальных вкладов:

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

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

Индукция сверхтонкого магнитного поля на ядрах катионов  $\text{Sn}^{4+}$  условно можно представить в виде последовательности двух этапов (рис. 7, 8). 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 ( $\text{Mn}^{4+}$  или  $\text{Cu}^{2+}$ ). В резуль-

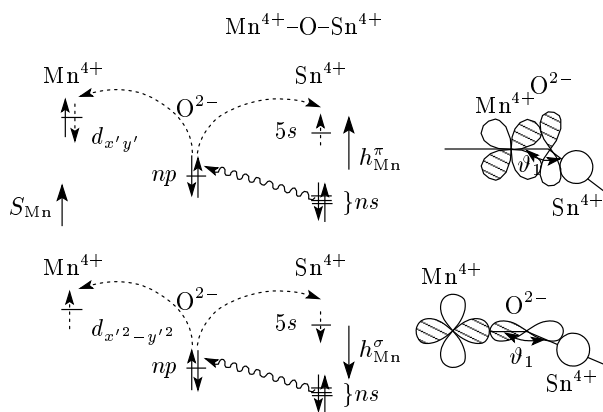


Рис. 8. То же, что на рис. 7 для катионов  $Mn^{4+}$

тате такого переноса на анионе кислорода  $O^- (2p^5)$  остается один неспаренный электрон, спин которого будет противоположен спину перенесенного электрона. На втором этапе оставшийся на кислороде неспаренный электрон поляризует полностью заполненные остовные  $ns$ -орбитали ( $n = 1-4$ ) катионов  $Sn^{4+}$  или переносится на их вакантную валентную  $5s$ -орбиталь (рис. 7, 8). Как будет ясно из дальнейшего изложения, знак и величина результирующего поля  $H_{Sn(1)}$  непосредственно связаны с электронной конфигурацией магнитных катионов ( $Mn^{4+}$  и  $Cu^{2+}$ ) и определяются степенью ковалентности связей  $Mn^{4+}-O$  и  $Cu^{2+}-O$ , а также значением угла  $\vartheta$  в цепочках  $Sn-O-Mn$  и  $Sn-O-Cu$ .

В соответствии со схемой на рис. 7 частичное 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 (см. рис. 6б), образующей  $\sigma$ -связь с  $2p$ -орбиталью кислорода, характеризуется тем же направлением ( $h_{Cu}^\sigma > 0$ ), что и суммарный спин  $S_{Cu} = 1/2$  катиона меди. В том случае, когда поле индуцируется катионом  $Mn^{4+} (t_{2g}^3 e_g^0)$ , ситуация оказывается менее однозначной, поскольку перенос электрона с  $2p$ -орбитали аниона кислорода может осуществляться как заполненные наполовину  $t_{2g}$ -орбитали ( $\pi$ -связь), так и на пустые  $e_g$ -орбитали ( $\sigma$ -связь) марганца (рис. 8). 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 частичное поле  $h_{Mn}^\pi > 0$  также должно иметь положительное направление (относительно направления  $S_{Mn}$ ). Если же в индуцировании поля участвуют пустые  $e_g$ -орбитали, то в соответствии с правилом Хунда переносимый на них электрон дол-

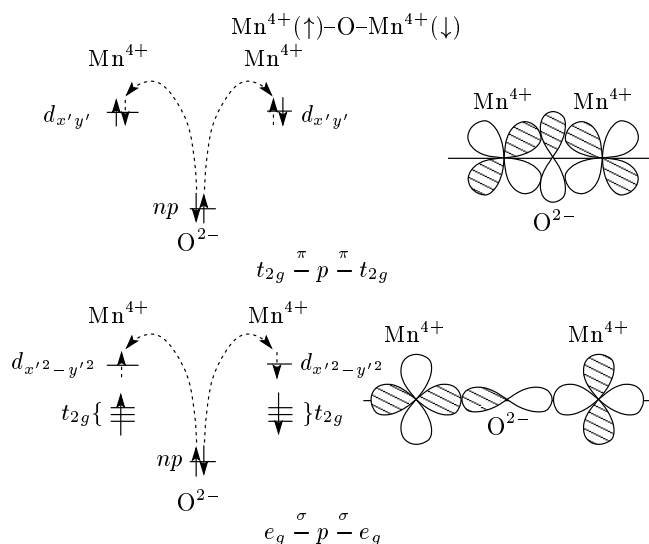


Рис. 9. Взаимное расположение  $3d$ -орбиталей катионов  $Mn^{4+}$  и  $2p$ -орбиталей анионов  $O^{2-}$  (в случае их максимального перекрытия), приводящее к антиферромагнитному взаимодействию в цепочках  $Mn-O-Mn$ , а также схематическое представление результата использования правил Гуденафа – Канамори – Андерсона

жен иметь то же направление спина, что и суммарный спин  $S_{Mn} = 3/2$  катиона  $Mn^{4+}$ . В этом случае оставшийся на  $2p$ -орбитали аниона  $O^{2-}$  неспаренный электрон создает на ядрах  $^{119}Sn$  частичное поле  $h_{Mn}^\sigma$ , направление которого будет противоположно направлению суммарного спина индуцирующего это поле катиона  $Mn^{4+} (h_{Mn}^\sigma < 0)$  (рис. 8).

Важно отметить, что помимо различия в знаках вклады  $h_{Mn}^\pi$  и  $h_{Mn}^\sigma$  по-разному зависят от угла  $\vartheta_1$  обменных связей  $Mn^{4+}-O-Sn^{4+}$ . Как видно на схеме (рис. 8), перекрытие орбиталей  $t_{2g} - p - ns$  в цепочке  $Mn-O-Sn$  становится наиболее эффективным и, следовательно, индуцируемое в результате такого перекрытия поле  $h_{Mn}^\pi$  приобретает максимальное значение при  $\vartheta_1 = 90^\circ$  (рис. 8). Напротив, перенос спиновой плотности за счет перекрытия орбиталей  $e_g - p - ns$  оказывается наиболее благоприятным при  $\vartheta_1 = 180^\circ$ . Таким образом, знак и результирующее значение суммарного вклада  $h_{Mn} = h_{Mn}^\pi + h_{Mn}^\sigma$  будут определяться степенью перекрытия орбиталей при  $\pi$ - и  $\sigma$ -связях  $Mn^{4+}-O$  и, следовательно, конкретным значением угла  $\vartheta_1$  косвенной связи в цепочке  $Mn-O-Sn$ .

Заметим также, что аналогичная неопределенность возникает со знаком внутрирешеточных обменных взаимодействий между спинами ок-

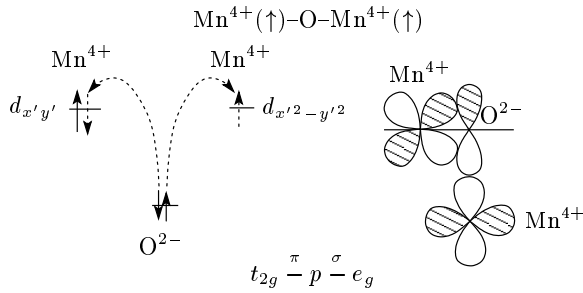


Рис. 10. То же, что на рис. 9, в случае ферромагнитного взаимодействия в цепочках Mn–O–Mn

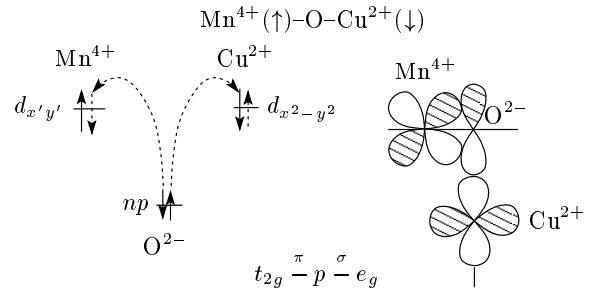


Рис. 11. То же, что на рис. 9, для катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в цепочках Cu–O–Mn

таэдрически-координированных катионов  $\text{Mn}^{4+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^0$ ). Действительно, в соответствии с правилами Гуденафа–Канамори–Андерсона [33], при стремлении угла  $\vartheta$  обменной связи Mn–O–Mn к  $180^\circ$  преобладающим должно быть антиферромагнитное  $\pi/\pi$ -взаимодействие  $t_{2g} - \pi - p - \pi - t_{2g}$  с участием наполовину заполненных  $t_{2g}$ -орбиталей катионов марганца (рис. 9). Наряду с косвенным  $\pi/\pi$ -взаимодействием (которое слабо зависит от угла  $\vartheta$ ) следует также учитывать антиферромагнитное косвенное  $\sigma/\sigma$ -взаимодействие  $e_g - p - \sigma - e_g$  с участием пустых  $e_g$ -орбиталей, названное в работе [34] полуковалентным обменом (рис. 9). Теоретические оценки показывают, что по мере уменьшения угла  $\vartheta \rightarrow 90^\circ$  значительный вклад может давать ферромагнитное  $\sigma/\pi$ -взаимодействие  $t_{2g} - \pi - p - \sigma - e_g$  между наполовину заполненными  $t_{2g}$ -орбиталями и пустыми  $e_g$ -орбиталями катионов  $\text{Mn}^{4+}$  (рис. 10). В ряде работ [7, 8, 35] высказывались предположения, что ниже критической величины  $\vartheta_{cr} \approx 150^\circ$   $\pi/\sigma$ -взаимодействие может быть настолько сильным, что магнитное упорядочение спинов в цепочках Mn–O–Mn меняет знак и становится ферромагнитным. Следует, однако, признать, что до настоящего времени не найдено ни одной кислородсодержащей системы, для которой удалось доказать наличие косвенного  $\pi/\sigma$ -взаимодействия, вызывающего ферромагнитное упорядочение спинов октаэдрически координированных катионов четырехвалентного марганца.

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 (см. таблицу), которая, согласно нашему предположению, равна парциальному вкладу в  $H_{\text{Sn}}$  от одного катиона  $\text{Mn}^{4+}$ . Наблюдаемое расхождение расчетного и экспериментального значений может быть связано с

неаддитивностью вкладов в  $H_{\text{Sn}}$  от ближайшего с оловом катионного окружения, вызванной изменениями степени электронного переноса и степени перекрывания волновых функций при замещении  $\text{Mn}^{4+}$  на  $\text{Sn}^{4+}$ . Положительный знак рассчитанной величины  $h_{\text{Mn}}$  свидетельствует о том, что в случае  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{3.97}^{119}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$  (при данном значении угла  $\vartheta_1$  косвенной обменной связи в цепочке Sn–O–Mn) индуцирование сверхтонкого магнитного поля на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  в основном осуществляется за счет электронов, находящихся на  $t_{2g}$ -орбиталях марганца.

С помощью уравнений (1) можно оценить критическое значение  $\vartheta_{cr}$  угла  $\vartheta_1$ , при котором  $h_{\text{Mn}}^\pi \approx h_{\text{Mn}}^\sigma$ , т. е. суммарный парциальный вклад  $h_{\text{Mn}}$  меняет знак:

$$\cos \vartheta_{cr} = - \left( \frac{(a_{\pi, \text{Mn}}^\uparrow)^2}{(a_{\sigma, \text{Mn}}^\downarrow)^2 - (a_{\sigma, \text{Mn}}^\uparrow)^2 + (a_{\pi, \text{Mn}}^\uparrow)^2} \right)^{1/2}. \quad (7)$$

Заметим, что рассчитанное с помощью этого выражения значение  $\vartheta_{cr} = 168^\circ$  оказывается достаточно близким к предполагаемому значению  $\vartheta \approx 150^\circ$  [17, 18, 35], ниже которого косвенные обменные  $\text{Mn}^{4+}$ –O– $\text{Mn}^{4+}$ -взаимодействия становятся ферромагнитными.

Для определения знака парциального вклада  $h_{\text{Cu}}$  в общее поле  $H_{\text{Sn}}$  от одного катиона  $\text{Cu}^{2+}$  необходимо учесть, что спины катионов  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  связаны друг с другом антиферромагнитными обменными  $\text{Cu}^{2+}$ –O– $\text{Mn}^{4+}$ -взаимодействиями [5]. Исходя из симметрии и пространственного распределения  $3d$ -орбиталей этих катионов (рис. 11), можно предположить, что их взаимодействие возникает вследствие перекрывания наполовину заполненной  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали катиона  $\text{Cu}^{2+}$  (образующей  $\sigma$ -связи с  $p$ -орбиталями четырех бли-

жайших анионов  $O^{2-}$ ) и одной из трех  $d_{x'z'}$ -,  $d_{y'z'}$ -,  $d_{x'y'}$ -орбиталей катиона  $Mn^{4+}$  (образующей  $\pi$ -связи с  $p$ -орбиталями шести анионов  $O^{2-}$ ). В соответствии с правилами Гуденафа–Канамори–Андерсона [33] косвенные взаимодействия с участием наполовину заполненных  $d$ -орбиталей должны приводить к антиферромагнитному упорядочению спинов взаимодействующих катионов (рис. 11). Таким образом, в случае  $CaCu_3Mn_4O_{12}$  между спинами катионов  $Mn^{4+}$  и  $Cu^{2+}$  возникает антиферромагнитное  $\pi/\sigma$ -взаимодействие  $t_{2g}^{\pi} - p^{\sigma} - d_{x^2-y^2}$ . Это означает, что парциальный вклад  $h_{Cu} = h_{Cu}^{\sigma}$  должен быть противоположен по знаку рассмотренному выше вкладу  $h_{Mn} (> 0)$  от одного катиона  $Mn^{4+}$ .

Подстановка парциальных вкладов  $h_{Mn} = h_{Mn}^{\pi} + h_{Mn}^{\sigma} (> 0)$  и  $h_{Cu} = h_{Cu}^{\sigma} (< 0)$  в выражение (1) приводит к величине сверхтонкого магнитного поля  $H_{Sn(1)} \approx 100$  кЭ, которая оказывается близкой к экспериментально определенному значению 105 кЭ (см. таблицу). 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  $CaCu_3Mn_4O_{12}$ .

Согласно проведенным расчетам, в индуцировании сверхтонкого магнитного поля на ядрах  $^{119}Sn$  основной вклад дают катионы  $Mn^{4+}$  ( $|h_{Mn}| > |h_{Cu}|$ ). Поэтому можно предположить, что в формировании магнитной структуры манганита  $CaCu_3Mn_4O_{12}$  заметную роль играют не только межподрешеточные антиферромагнитные  $Cu^{2+}(\downarrow)-O-Mn^{4+}(\uparrow)$ -взаимодействия, но и внутриводрешеточные ферромагнитные  $Mn^{4+}(\uparrow)-O-Mn^{4+}(\uparrow)$ -взаимодействия. 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  $Mn-O$ .

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных мессбауэровских исследований манганита  $CaCu_3Mn_4O_{12}$ , допированного атомами  $^{119}Sn$ , установлено следующее:

1) зондовые атомы олова стабилизируются в структуре манганита с формальной степенью окис-

ления «+4», замещая катионы  $Mn^{4+}$ , находящиеся в октаэдрическом кислородном окружении;

2) величина сверхтонкого магнитного поля  $H_{Sn}$  на ядрах катионов  $Sn^{4+}$  может быть представлена в виде суперпозиции разных по знаку и величине парциальных вкладов, формирующихся в результате спинового переноса с участием катионов  $Mn^{4+}$  и  $Cu^{2+}$ , относящихся к разным структурным подрешеткам;

3) в формировании магнитной структуры манганита  $CaCu_3Mn_4O_{12}$  заметную роль играет не только антиферромагнитное межподрешеточное  $Cu^{2+}(\downarrow)-O-Mn^{4+}(\uparrow)$ -взаимодействие, но и ферромагнитное внутриводрешеточное  $Mn^{4+}(\uparrow)-O-Mn^{4+}(\uparrow)$ -взаимодействие; в других манганитах 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  $Mn-O$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-02-00354-а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
2. Z. Zeng, M. Greenblatt, M. A. Subramanian et al., Phys. Rev. B **82**, 3164 (1999).
3. А. Н. Васильев, О. С. Волкова, Е. А. Гудилин, ЖЭТФ **128**, 422 (2005).
4. R. Weht and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **65**, 014415 (2001).
5. J. Sánchez-Benitez, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope et al., Chem. Mater. **15**, 2193 (2003).
6. Z. Zeng, M. Greenblatt, J. E. Sunstrom et al., J. Sol. St. Chem. **147**, 185 (1999).
7. M. D. Núñez-Regueiro, and C. Lacroix, Phys. Rev. B **63**, 014417 (2000).
8. Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako et al., Phys. Rev. B **55**, 6399 (1997).
9. В. С. Русаков, Мессбауэровская спектроскопия локально-неоднородных систем, ИЯФ НЯЦ РК, Алматы (2000).
10. V. S. Rusakov and K. K. Kadyrzhanov, Hyperfine Interact. **164**, 87 (2005).

11. R. Ingals, A. Van der Woude, and G. A. Sawatzky, in *Mössbauer Isomer Shifts*, ed. by G. K. Shenoy, North-Holland, Amsterdam (1978), Ch. 7.
12. J. Sánchez-Benitez, C. Prieto, A. de Andrés et al., *Phys. Rev. B* **70**, 024419 (2004).
13. H. Shiraki, T. Saito, T. Yamada et al., *Phys. Rev. B* **76**, 140403R (2007).
14. R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
15. В. С. Русаков, *Изв. РАН, сер. физ.* **63**, 1389 (1999).
16. В. С. Русаков, И. А. Пресняков, Т. В. Губайдулина и др., *Письма в ЖЭТФ* **85**, 544 (2007).
17. F. van der Woude and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **4**, 3159 (1971).
18. A. S. Moskvín, N. S. Ovanesyán, and V. A. Trukhtanov, *Hyperfine Interact.* **3**, 429 (1977).
19. И. А. Пресняков, К. В. Похолок, И. Г. Миняйлова и др., *Изв. РАН, сер. физ.* **80**, 824 (1999).
20. J. K. Lees and P. A. Flinn, *J. Chem. Phys.* **48**, 882 (1968).
21. J. Owen and D. Taylor, *J. Appl. Phys.* **39**, 791 (1968).
22. A. S. Moskvín, *Письма в ЖЭТФ* **80**, 824 (2004).
23. P. A. Flinn, in *Mössbauer Isomer Shifts*, ed. by G. K. Shenoy and F. E. Wagner, North-Holland, Amsterdam (1978), p. 593.
24. M. Takano, Y. Takeda, M. Shimada et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **39**, 656 (1975).
25. A. S. Moskvín, N. S. Ovanesyán, and V. A. Trukhtanov, *Hyperfine Interact.* **5**, 13 (1977).
26. W. A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of Solids*, Freeman, San Francisco (1980).
27. J. Chenavas, J. C. Joubert, M. Marezio, and B. Bochu, *J. Sol. St. Chem.* **14**, 25 (1975).
28. A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh et al., *Phys. Rev. B* **46**, 3771 (1992).
29. H. Falcón, J. Sánchez-Benitez, M. J. Martínez-Lope et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 356209 (2007).
30. J. Boyle, D. Bunbury, and C. Edwards, *Proc. Phys. Soc.* **79**, 416 (1962).
31. N. Bykovetz, *Sol. St. Comm.* **18**, 143 (1976).
32. А. В. Соболев, И. А. Пресняков, В. С. Русаков и др., *Изв. РАН, сер. физ.* **69**, 1514 (2005).
33. J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience-Wiley, New York (1963).
34. J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **68**, 054403 (2003).
35. P. Velasco, J. A. Alonso, V. G. Marshall et al., *Phys. Rev. B* **67**, 104403 (2003).