

УДК 546.711.620.18

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КАРКАСНЫХ МАНГАНИТОВ $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ И $CaMn_7O_{12}$

© 2002 г. Е. А. Померанцева, Д. М. Иткис, И. А. Пресняков, Е. А. Гудилин,
Дж. Хестер, член-корреспондент РАН Н. Н. Олейников, академик Ю. Д. Третьяков

Поступило 27.06.2002 г.

Разнообразие современных Mn-содержащих оксидных материалов [1–5] обусловлено способностью марганца образовывать сложные каркасные и туннельные структуры, состоящие, как правило, из сочлененных определенным образом октаэдров MnO_6 . Различная архитектура того или иного типа марганец-кислородного каркаса и его общий заряд определяются концентрацией и типом катионов, размещающихся в пустотах такой структуры. При этом присутствие марганца одновременно в разных степенях окисления и возможность электронного обмена между катионами Mn^{3+} и Mn^{4+} приводят в ряде случаев к возможности спинового и зарядового упорядочения, обуславливающего возникновение целого спектра физических свойств, интересных для практического применения [1]. Типичным примером являются манганиты со структурой перовскита $Ln_{1-x}A_xMnO_3$, проявляющие эффект колоссального магнетосопротивления (КМС, Ln – катион редкоземельного элемента, A – двухзарядный катион) [2]. Особый класс составляют твердые растворы со структурой искаженного перовскита $Ca(Mn,Cu)_7O_{12}$ (рис. 1), проявляющие эффект КМС в малых магнитных полях, механизм которого отличается от общепринятого [4, 5]. Оксиды марганца $A_{2-x}Mn_{8-\delta}O_{16}$ (A = Ba^{2+} , Pb^{2+} , K^+ , Rb^+ и т.д.) с оригинальными структурами, родственными голландиту, применяются в качестве твердых электролитов и суперионных проводников [3].

Для детального исследования механизмов явлений, определяющих практическое использование манганитных материалов, необходимо установление взаимосвязи между локальными искажениями структуры и особенностями проявляемых манганитами физических свойств. Большинство исследований в этой области проводилось для фаз состава $Ln_{1-x}A_xMnO_3$, при этом исследования

ограничивались, как правило, изучением магнетотранспортных характеристик в зависимости от распределения и общего соотношения катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , относительные количества которых варьировались путем гетеровалентного легирования [6, 7]. В то же время поведению марганец-кислородного каркаса в литературе уделяется значительно меньшее внимание.

Одним из наиболее эффективных методов, позволяющих одновременно исследовать локальную структуру и спин-зарядовые упорядочения в неорганических соединениях, является зондовая мессбауэровская спектроскопия [5–7]. В настоящей работе этот метод впервые применен для исследования локальной структуры обогащенных марганцем каркасных фаз $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ и $CaMn_7O_{12}$, содержащих в качестве зондовых атомов микроколичества ^{57}Fe . В работе проведен критический анализ возможного характера локальных искажений металлоксидных полиэдров и их взаимосвязи со структурой дальнего порядка (кристаллической структурой) рассматриваемых фаз. Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности применения метода мессбауэровской спектроскопии для анализа локальной структуры манганитов.

Синтез образцов $Ba_6Mn_{23,76}Fe_{0,24}O_{48}$ и $CaMn_{6,86}Fe_{0,14}O_{12}$ проводили модифицированным керамическим методом, что позволило добиться однородного распределения зондовых атомов в кристаллической матрице. В качестве исходных реагентов использовали $CaCO_3$, $BaCO_3$, Mn_2O_3 и ^{57}Fe . Mn_2O_3 предварительно выдерживали при $700^\circ C$ на воздухе в течение нескольких часов для разложения возможных примесей гидроксидов и соединений Mn(IV). Реагенты смешивали в заданном стехиометрическом соотношении и растворяли в концентрированной азотной кислоте в присутствии восстанавливающего агента – перекиси водорода. Полученный раствор упаривали в широкой фарфоровой чашке и прокаливали при $\sim 350\text{--}450^\circ C$. Из полученной оксидной шихты прессовали таблетки, изотермический отжиг которых проводили при $850^\circ C$ в случае $CaMn_{6,86}Fe_{0,14}O_{12}$

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Организация по ядерным исследованиям
и технологиям, Австралия

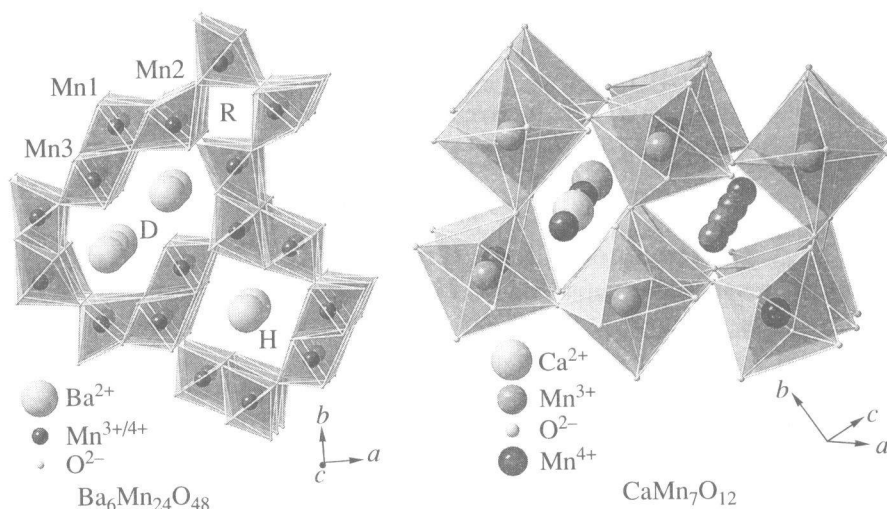


Рис. 1. Фрагменты кристаллических структур манганитов $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ и $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$. Каркас $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ содержит в туннелях катионы Ca^{2+} и Mn^{3+} . Ионы Mn^{3+} находятся также в искаженных октаэдрах MnO_6 , расположенных в вершинах элементарной ячейки, а Mn^{4+} размещаются только в идеально-октаэдрических позициях ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = 6/1$). Для каркаса $[\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}]_\infty$ фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ дана проекция на плоскость (001) (по данным [3]).

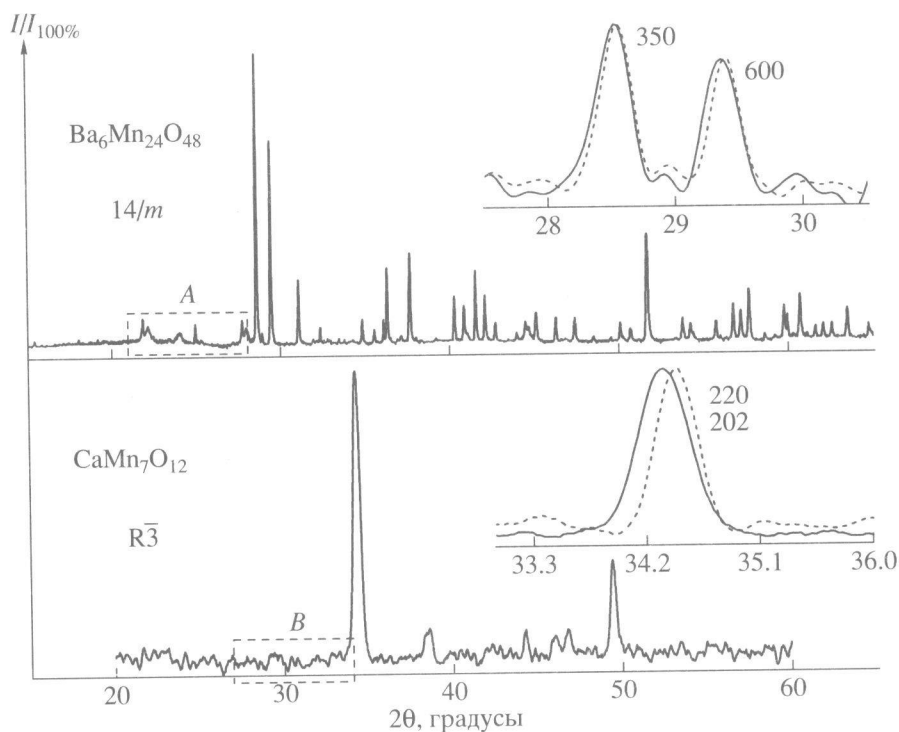


Рис. 2. Дифрактограммы каркасных манганитов $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ и $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$. На врезках приведены увеличенные участки спектров, включающие наиболее интенсивные пики исходных соединений и этих же соединений, легированных ^{57}Fe , для проведения мессбауэровских исследований. Пунктирной линией обведены участки спектров однофазных образцов, для которых может быть характерно наличие рефлексов, связанных с композитным типом элементарной ячейки (A) или наличие пиков примесных фаз (B).

($p_{\text{O}_2} = 1$ атм) или при 950°C в случае $\text{Ba}_6\text{Mn}_{23.76}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_{48}$ ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм) в течение 50–100 ч.

Однофазность образцов контролировали с помощью рентгенофазового анализа (дифракто-

метр STOE, излучение $\text{CuK}\alpha_1$, просвечивающий режим, шаг 0.01° – 0.03° , экспозиция 0.5 с, диапазон углов $2\theta = 20$ – 70°) и фокусирующей камеры Гиньё FR-552 ($\text{CuK}\alpha_1$, внутренний эталон – германий, расчет параметров решетки с использовани-

ем пакета стандартных программ). Дифрактограмму образца $Ba_6Mn_{23.76}Fe_{0.24}O_{48}$ высокого качества снимали также с использованием синхротронного излучения (длина волны 1.102 Å, шаг 0.01°, ANBF КЕК, Цукуба, Япония). Магнитную восприимчивость измеряли в интервале 17–100 К при частоте 27 Гц в нулевом магнитном поле. Измерения мессбауэровских спектров ^{57}Fe проводили на спектрометре электродинамического типа при комнатной температуре. В качестве источника использовали ^{57}Co , нанесенный на родиевую подложку. Значения изомерных сдвигов рассчитывали относительно α -Fe.

Оптимизация методики синтеза [8] позволила получить однофазные образцы исследуемых манганитов. Исходные нелегированные образцы кристаллизовались в тетрагональной ($Ba_6Mn_{24}O_{48}$) или ромбоэдрической ($CaMn_7O_{12}$) сингонии (рис. 2), при этом параметры их решетки соответствовали литературным данным ($a = 18.233(2)$ Å, $2.844(1)$ Å [3], $a = 6.385(1)$ Å, $\alpha = 109.55(2)^\circ$ [5]). Для образцов $CaMn_{6.86}^{57}Fe_{0.14}O_{12}$ и $Ba_6Mn_{23.76}^{57}Fe_{0.24}O_{48}$ не было отмечено образования примесных фаз (рис. 2, участки A и B), что свидетельствует о встраивании зондовых атомов в структуру манганитов. При этом в случае $CaMn_{6.86}^{57}Fe_{0.14}O_{12}$ происходит небольшое изменение параметров решетки ($a = 6.390(1)$ Å, $\alpha = 109.59(1)^\circ$). Для однофазных образцов $Ba_6Mn_{23.76}^{57}Fe_{0.24}O_{48}$ наблюдалось, как и в [3], образование неиндицируемых в рамках тетрагональной сингонии рефлексов (рис. 2, участок A), существование которых может быть связано с композитным характером ячейки этого соединения [3].

Анализ экспериментальных мессбауэровских спектров, измеренных в парамагнитной области температур ($T > T_N$) (рис. 3, вставки), проводили с применением двух моделей: дискретной суперпозиции нескольких квадрупольных дублетов с уширенными компонентами и модели непрерывного распределения (P) градиентов электрических полей (q) на ядрах ^{57}Fe . Значения параметров подспектров, полученных в результате обработки в рамках дискретной модели, приведены в табл. 1. Несмотря на присутствие около 10–15% или около 50% Mn(IV) в соединениях $CaMn_{6.86}Fe_{0.14}O_{12}$ и $Ba_6Mn_{23.76}Fe_{0.24}O_{48}$ соответственно величины химических сдвигов всех подспектров для обоих допированных манганитов отвечают катионам железа с формальной степенью окисления +3 (табл. 1). Этот результат согласуется с мессбауэровскими исследованиями других типов манганитов [6, 7].

Спектр образца $CaMn_{6.86}Fe_{0.14}O_{12}$ при $T = 300$ К, обработанный в рамках дискретной модели, представляет собой суперпозицию дублетов D1 и D2 с близкими значениями химических сдвигов, но различными квадрупольными расщеплениями

Таблица 1. Экспериментальные характеристики компонент мессбауэровских спектров $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ и $CaMn_7O_{12}$

Фаза	δ , мм/с	$\langle \Delta \rangle$ мм/с	Γ , мм/с	Area, %
$Ba_6Mn_{24}O_{48}$				
D1	0.37	0.41(1)	0.35(1)	30.9
D2	0.37	0.70(2)	0.40(5)	25.8
D3	0.36	1.10(1)	0.34(4)	20.7
D4	0.37	1.36(1)	0.35(1)	22.6
$CaMn_7O_{12}$				
D1	0.37	0.21	0.40	42.6
D2	0.37	0.53	0.36	57.4

(табл. 1), как и в случае манганитов, обладающих структурой “идеального” перовскита [6, 7]. Действительно, $CaMn_7O_{12}$ принадлежит к классу соединений с общей формулой $AC_3B_4O_{12}$ и структурой искаженного перовскита (A – обычно катион щелочного, щелочноземельного или редкоземельного элемента, B – $Mn^{4+/3+}$, Ti^{4+} , Ru^{4+} или Ge^{4+} , C – Cu^{2+} или Mn^{3+}) [4, 5]. Небольшие значения квадрупольных расщеплений обоих подспектров свидетельствуют о том, что ^{57}Fe не может занимать искаженные позиции C с $KЧ = 4 + 4$ и таким образом все зондовые атомы Fe(III) находятся в октаэдрических узлах B. Можно предположить, что компонента D2 с большим значением квадрупольного расщепления относится к части катионов $Fe^{3+}(2)$, замещающих изовалентные ян-теллеровские катионы $Mn^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1)$, для которых следует ожидать наибольшего искажения кислородного октаэдрического окружения. Плохо разрешенный квадрупольный дублет D1 может быть отнесен к катионам Fe^{3+} , замещающим катионы Mn^{4+} со сферически-симметричной электронной конфигурацией $t_{2g}^3 e_g^0$ и, как следствие, находящимся в практически неискаженном октаэдрическом окружении (рис. 1). Повышенный вклад компоненты D1 по сравнению с ожидаемой, исходя из кристаллохимических особенностей соединения, величиной 14–15% ($Mn^{3+} : Mn^{4+} = 6 : 1$) может быть связан с предпочтительным вхождением катионов Fe^{3+} в позиции идеальных октаэдров Mn^{4+} .

Наличие зондовых атомов железа в единственной степени окисления +3 позволяет использовать для описания спектра $CaMn_{6.86}Fe_{0.14}O_{12}$ модель непрерывного распределения значений констант квадрупольного взаимодействия $e^2qQ = 2\Delta$ (Q – квадрупольный момент ядра ^{57}Fe в возбужденном состоянии). Симметричный вид и узкий профиль распределения (рис. 4) подтверждают, что катионы Fe^{3+} занимают близкие по своим па-

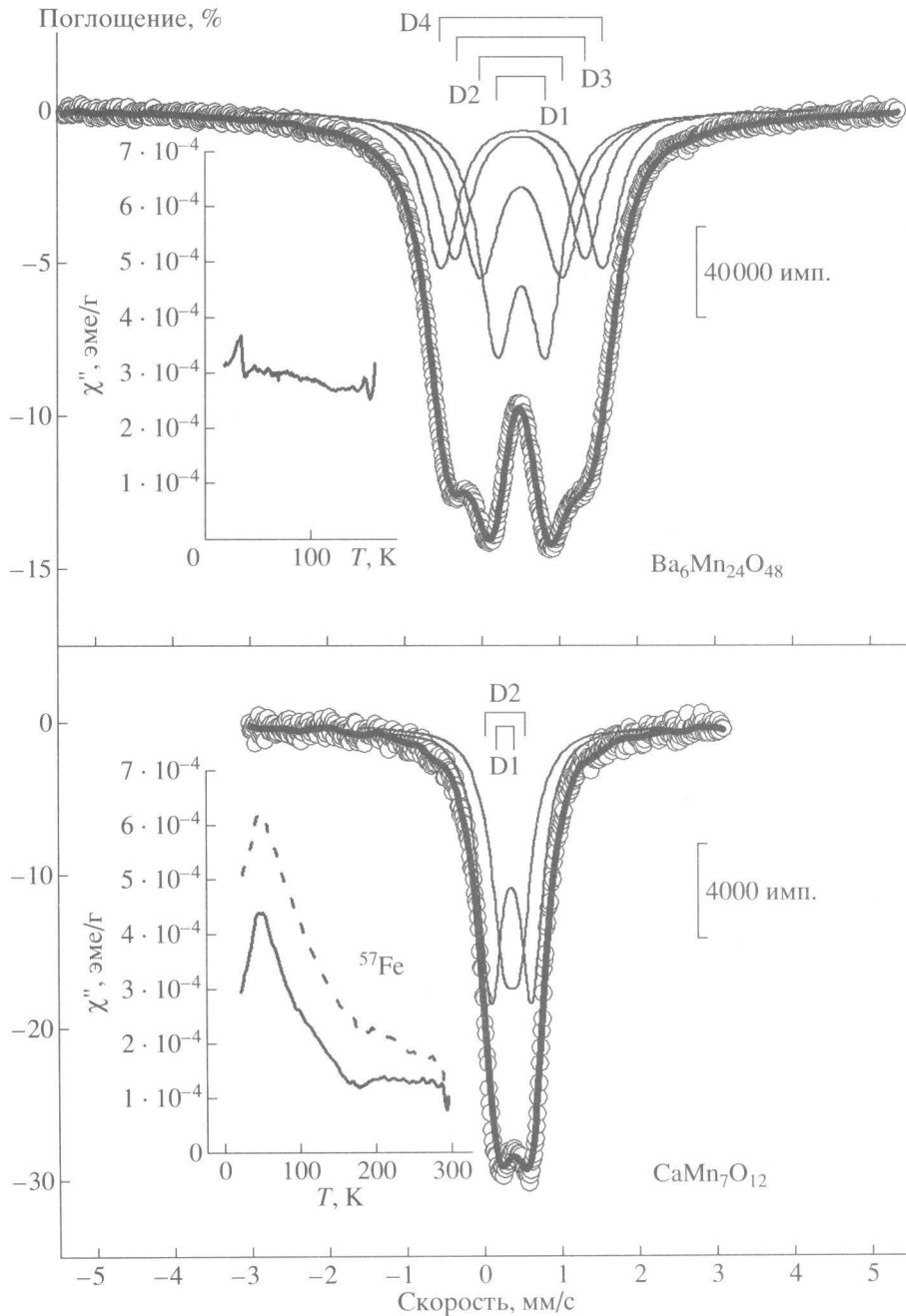


Рис. 3. Экспериментальные мессбауэровские спектры образцов $\text{Ba}_6\text{Mn}_{23.76}^{57}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_{48}$ и $\text{CaMn}_{6.86}^{57}\text{Fe}_{0.14}\text{O}_7$ (экспериментальные точки изображены незакрашенными кружками). Наилучшие варианты разложения спектров на спектральные компоненты даны тонкими линиями. На врезке приведены пики антиферромагнитного перехода для контрольного образца $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ и образца $\text{CaMn}_{6.86}^{57}\text{Fe}_{0.14}\text{O}_7$, мессбауэровский спектр которого приведен на рисунке.

раметрам кристаллографические позиции, что соответствует практически идентичному ближайшему координационному окружению. Тот факт, что согласно кривой распределения существует доля катионов железа, находящихся в симметричных октаэдрических позициях с нулевым значением константы квадрупольного расщепления (рис. 4, точка A), находится в полном соответствии

с предположениями, сделанными на основании результатов дискретной модели. Таким образом, оба описания экспериментальных мессбауэровских спектров показывают, что зондовые атомы ^{57}Fe встраиваются как в симметричные октаэдры Mn(IV)O_6 , так и в искаженные полиэдры Mn(III)O_6 .

Мессбауэровский спектр образца $\text{Ba}_6\text{Mn}_{23.76}^{57}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_{48}$ значительно более сложен и,

по-видимому, не имеет аналогов среди манганитов типа AMnO_3 . Спектр может быть описан суперпозицией четырех дублетов (или двух пар дублетов), имеющих примерно одинаковый вклад (табл. 1) и разные квадрупольные расщепления.

Подобная сложная структура спектра, по всей видимости, связана с уникальными особенностями кристаллической структуры $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, которая может быть представлена в виде двух подрешеток: каркаса $[\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}]_\infty$ со статистически распределенными атомами Mn(IV) и Mn(III) и цепочек ионов Ba^{2+} , размещающихся в туннелях (рис. 1). Обе подрешетки обладают тетрагональной симметрией с параметрами $a \sim 18.2 \text{ \AA}$ и $c \sim 2.8 \text{ \AA}$. Подрешетка марганца представляет собой комбинацию жестко сочлененных по ребрам “двойных колонок” октаэдров Mn_3O_6 и Mn_1O_6 и “одиночных” колонок октаэдров Mn_2O_6 , связывающих “двойные колонки” и дающих “двойные” туннели типа D или туннели голландита H, а также формирующих туннели рутила R (рис. 1). Подрешетка бария является частично разупорядоченной: при переходе от туннеля к туннелю атомы бария могут смещаться вдоль направления z . В то же время [3] расположение атомов бария в туннелях типа D может обладать собственной периодичностью ($c = 4.6 \text{ \AA}$), наблюдаемой в доменах с характерным размером в несколько нанометров. Однако доказательств образования сверхструктуры ионами бария, размещенными в колонках голландита, не обнаружено. В табл. 1 приведены расстояния, характерные для различных типов марганец-кислородных полиэдров, существующих в структуре.

Очевидно, что искажение марганец-кислородных октаэдров в кристаллической структуре $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ зависит от способа сочленения полиэдров и степени разупорядочения атомов бария в туннелях. В силу этого описание мессбауэровского спектра суперпозицией двух дублетов, как для $\text{CaMn}_{6,86}\text{Fe}_{0,14}\text{O}_{12}$, оказывается невозможным. В отличие от $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ с достаточно “гибким”, легко искажающимся каркасом из сочлененных по вершинам октаэдров, сочленение октаэдров для фрагмента $\text{Mn}_1\text{O}_6\text{--Mn}_3\text{O}_6$ фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, расположенного между туннелями D и H с тяжелыми катионами бария, является значительно более “жестким”. Это навязывает зондовым атомам

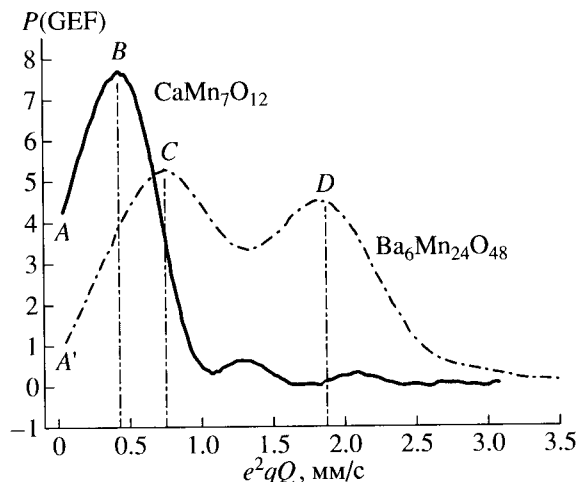


Рис. 4. Описание мессбауэровских спектров образцов $\text{Ba}_6\text{Mn}_{23,76}\text{Fe}_{0,24}\text{O}_{48}$ и $\text{CaMn}_{6,86}\text{Fe}_{0,14}\text{O}_7$ в рамках модели непрерывного распределения.

железа, находящимся в данном фрагменте, искажения, характерные для исходной системы сочлененных по ребрам октаэдров марганец-кислород, что предопределяет величины квадрупольных расщеплений зондовых атомов в “двойных колонках”. Принимая во внимание это предположение, компонента D1 ($\Delta_1 = 0.41 \text{ мм/с}$), согласно данным табл. 2, должна отвечать полиэдрам $\text{Fe(III)}_{\text{Mn}_3}\text{O}_6$, а компонента D2 ($\Delta_2 = 0.70 \text{ мм/с}$) – $\text{Fe(III)}_{\text{Mn}_1}\text{O}_6$.

Обе компоненты D3 и D4 с большими квадрупольными расщеплениями (1.10–1.36 мм/с) могут отвечать зондовым атомам железа, находящимся в позиции марганца Mn2, для которой характерно наибольшее искажение октаэдров, в частности, за счет увеличения расстояний до двух противоположных атомов кислорода (2.108 и 2.292 Å, табл. 2). Существование двух компонент, отвечающих одной и той же кристаллографической позиции марганца Mn2, объясняется дополнительными искажениями в структуре, которые не могут быть отражены в ее идеализированной кристаллографической модели, полученной дифракционными методами. Однако их наличие с необходимостью вытекает из отмеченных выше структурных особенностей фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ [3].

Таблица 2. Усредненные длины связей марганец-кислородных полиэдров в образцах $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ и $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, Å (по данным [3])

Полиэдр → Фаза	Mn1–O	Mn2–O	Mn3–O
$\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$	1.900 (×2), 1.916 (×2)	1.891 (×2), 2.028 (×2), 2.038 (×2)	1.907 (×6)
$\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$	1.888 (×2), 1.957 (×2), 1.960, 2.129	1.905 (×2), 1.945 (×2), 2.108, 2.292	1.928 (×2), 1.936 (×2), 1.939, 2.233

В частности, неоднородность (“доменность”) распределения ионов бария в туннелях должна приводить геометрически к локальному искажению близлежащих полиэдров. Именно “одиночные” колонки, связанные друг с другом лишь вершинами и окружающие незаполненные туннели типа R, должны в подобном случае подвергаться наибольшей деформации, что проявляется в наличии в спектре двух различных компонент D3 и D4. Перераспределение заряда в структуре, вызванное неоднородностью распределения бария, может приводить лишь к дополнительному усилению подобных локальных искажений.

Описание локальной структуры $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ в рамках дискретной модели, в отличие от случая $CaMn_7O_{12} : ^{57}Fe$, менее предпочтительно, чем использование модели непрерывного распределения октаэдров по степени искажения. Действительно, $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ имеет модулированную структуру ([3], рис. 2, участок спектра A). Поэтому даже при никогда не достигаемой гипотетической идентичности первой координационной сферы влияние соседей второго порядка должно быть велико, что с неизбежностью приводит к непрерывному изменению величины градиента электрического поля. При подобном описании спектра (рис. 4) распределение градиентов электрического поля характеризуется двумя значительно уширенными максимумами, положение которых соответствует с достаточной степенью точности квадрупольным расщеплениям, предполагаемым для зондовых атомов, находящихся в “двойных” и “одиночных” колонках.

Таким образом, в исследованных каркасных манганитах щелочно-земельных металлов зондовые атомы железа преимущественно входят в позиции атомов марганца в октаэдрическом кислородном окружении и находятся в степени окисления +3. При этом спектральные характеристики компонент мессбауэровских спектров существенно зависят от искажений полиэдров, существующих в исходной структуре и определяющихся типом сочленения полиэдров каркаса и распределением металлических атомов в туннелях структуры.

Работа поддержана РФФИ (грант 02-03-33263), Программой “Ведущие научные школы” (грант 00-15-97435) и Программой синхротронных исследований Австралии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 2. 256 с.
2. Rao C.N.R., Arulraj A., Cheetham A.K., Raveau B. // J. Phys.: Condens. Matt. 2000. V. 12. P. R83-R106.
3. Boullay Ph., Hervieu M., Raveau B. // J. Solid State Chem. 1997. V. 132. P. 239-248.
4. Zeng Z., Greenblatt M., Sunstrom J.E. et al. // J. Solid State Chem. 1999. V. 147. P. 185-198.
5. Przenioslo R., Sosnowska I., Hohlwein D. et al. // Solid State Commun. 1999. V. 111. P. 687-692.
6. Fawcett I.D., Veith G.M., Greenblatt M. et al. // Solid State Sci. 2000. V. 2. P. 821-831.
7. Hernández T., Plazaola F., Rojo T., Barandiran J.M. // J. Alloys and Comp. 2001. V. 323-324. P. 440-443.
8. Гудилин Е.А., Померанцева Е.А., Горбенко О.Ю. и др. // ДАН. 2000. Т. 372. № 4. С. 495-499.