



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра радиохимии

На правах рукописи

Глазкова Яна Сергеевна

**СИНТЕЗ И ЗОНДОВАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ ДИАГНОСТИКА
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ МАНГАНИТОВ
 AMn_7O_{12} ($A = Ca, Sr, Cd, Pb$) и $AMnO_3$ ($A = Tl, Bi$)**

Специальности 02.00.01 – неорганическая химия

01.04.07 – физика конденсированного состояния

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2017

Работа выполнена в лаборатории ядерно-химического материаловедения кафедры радиохимии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и Национальном Институте Наук о Материалах, Цукуба, Япония.

Научные руководители: кандидат химических наук,
Соболев Алексей Валерьевич

кандидат химических наук,
Белик Алексей Александрович

Официальные оппоненты: **Кецко Валерий Александрович**
доктор химических наук, профессор
ФГБУН Институт общей и неорганической химии РАН
им. Н.С. Курнакова, заведующий ЦКП физическими методами исследования веществ и материалов

Оштрах Михаил Иосифович
доктор физико-математических наук,
ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет
им. Б.Н. Ельцина, кафедра физических методов и приборов контроля качества, главный научный сотрудник

Ведущая организация: **ФГБУН Институт физики твердого тела РАН**

Защита состоится “ ” 2017 года в 15⁰⁰ часов на заседании Диссертационного Совета Д 501.002.05 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 199992, ГСП, Москва, В-234, Ленинские горы, МГУ, факультет наук о материалах, Лабораторный корпус Б, аудитория 235 .

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова и на сайте химического факультета <http://www.chem.msu.ru>. Текст автореферата размещен на сайте ВАК России <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан “ ” 2017 года

Ученый секретарь
Диссертационного Совета Д 501.002.05,
кандидат химических наук



Е.А. Еремина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Интерес к исследованию сложных оксидных соединений марганца, содержащих ян-теллеровские ионы $Mn^{3+}(3d^4)$, связан с большим разнообразием проявляемых ими физических свойств. Одними из наиболее известных представителей этих соединений являются перовскитоподобные манганиты $(A,R)MnO_3$ ($A = Ca, Sr; R = PЗЭ$), некоторые составы которых демонстрируют эффект колоссального магнетосопротивления (CMR), а также “двойные” манганиты AMn_7O_{12} ($A = Ca, Bi$), проявляющие мультиферроидные свойства. Согласно современным теоретическим представлениям, указанные и многие другие функциональные свойства рассматриваемых манганитов связаны с явлениями *зарядового упорядочения* разновалентных катионов Mn^{3+}/Mn^{4+} и *орбитального упорядочения* (кооперативного эффекта Яна-Теллера) катионов Mn^{3+} в октаэдрической кислородной координации. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию перовскитоподобных манганитов, многие фундаментальные вопросы, в том числе связанные с характером протекания процессов зарядового и орбитального упорядочения, особенно в областях температур индуцируемых ими структурных и магнитных фазовых переходов, до сих пор являются предметом многочисленных дискуссий.

Для продвижения в решении этих и целого ряда других фундаментальных вопросов, связанных со сложной “орбитальной физикой” манганитов, весьма актуальным становится синтез новых составов манганитов, которые могут служить не только в качестве модельных систем для апробации и развития различных физических моделей, но и также иметь улучшенные функциональные характеристики для возможного практического использования. Получение новых материалов требует развития и усовершенствования уже существующих синтетических подходов, к которым можно отнести синтез с использованием высокого давления. При всех неоспоримых преимуществах данной методики, в частности, возможности получения метастабильных при обычных условиях соединений, значительного уменьшения времени синтеза, возможности стабилизации необычных валентных состояний атомов [1], синтез под высоким давлением нельзя отнести к общедоступным синтетическим методикам. Это связано не только с необходимостью использования специального оборудования, но и с крайней “чувствительностью” продуктов синтеза к выбору исходных прекурсоров, а также очень узким диапазоном оптимальных условий (давление, температура и время отжига...), при которых удастся получить однофазные продукты требуемого состава. Таким образом, отработка условий синтеза с применением высокого давления всегда оказывается самостоятельной многопараметрической задачей *неорганической химии*, требующей проведения анализа термодинамических и структурных данных об исследуемых объектах.

Другой не менее важной задачей при исследовании манганитов является развитие новых подходов к диагностике их локальной структуры, к которым можно отнести *зондовую мессбауэровскую спектроскопию*. Использование в качестве источников информации зондовых мессбауэровских атомов, вводимых в небольших количествах

в структуру изучаемого соединения, позволяет применять данный локальный метод для исследования систем, не содержащих в своем составе в качестве основных компонентов мессбауэровских нуклидов. К настоящему времени выполнено большое количество работ с использованием зондовой мессбауэровской спектроскопии, в том числе и для исследования различных оксидных соединений марганца. Тем не менее, вполне резонный вопрос скептиков данного подхода состоит в том, насколько зондовые атомы, имеющие собственную электронную конфигурацию и свои кристаллохимические особенности, способны объективно отражать специфику локальной структуры допированного ими соединения? Исследуемые в настоящей работе новые составы манганитов, обладающие большим набором структурных и магнитных фазовых переходов, служат идеальными модельными системами для апробации и развития зондовой мессбауэровской спектроскопии. Комбинированное использование мессбауэровской спектроскопии и “традиционных” методов диагностики может позволить получить дополнительную информацию о динамике орбитальных и зарядовых флуктуаций в перовскитоподобных манганитах.

Наконец отдельный круг вопросов, которые в первую очередь могут быть адресованы *физике конденсированного состояния*, связан с поведением микроколичеств парамагнитных атомов в магнитоупорядоченных матрицах с конкурирующими (фрустрированными) обменными взаимодействиями. Многочисленные примеры мультиферроиков, железосодержащих сверхпроводников и других классов магнитных материалов с фрустрированными взаимодействиями показывают, что даже микроколичества (0.2 - 0.8 ат.%) парамагнитных примесных атомов способны существенно повлиять на физические параметры легируемых матриц. Механизмы и характер этого влияния до сих пор остаются малоизученными. Мессбауэровская спектроскопия, благодаря своему рекордному разрешению по энергии ($\sim 10^{-8}$ эВ), является одним из немногих методов, которые не только позволяют проследить на уровне отдельных атомов за их валентным, структурным и магнитным состоянием, но и получить новые сведения о характере вносимых ими возмущениях микроструктуры исследуемого соединения.

Цель работы

Целью настоящей работы является синтез с применением высокого давления новых перовскитоподобных манганитов $AMnO_3$ ($A = Tl, Bi$) и AMn_7O_{12} ($A = Ca, Sr, Cd, Pb$), а также легированных мессбауэровскими нуклидами ^{57}Fe составов $AMn_{1-x}^{57}Fe_xO_3$ и $AMn_{7-x}^{57}Fe_xO_{12}$ ($0.04 \leq x \leq 0.08$). Зондовое мессбауэровское исследование взаимосвязи между локальной структурой полученных манганитов и процессами зарядового, орбитального и спинового упорядочений подрешетки марганца.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие **основные задачи**:

1. Разработка оптимальных методик синтеза манганитов, позволяющих не только получать однофазные образцы, но и стабилизировать в их структуре небольшие количества мессбауэровских зондовых атомов ^{57}Fe .

2. Комплексное исследование (включающее структурные, магнитные, термодинамические и мессбауэровские измерения) характера влияния зондовых атомов на макроскопические характеристики исследуемых соединений.
3. Определение структурного, зарядового и спинового состояний мессбауэровских атомов в неэквивалентных позициях манганитов, поиск корреляций локальных характеристик исследуемых соединений с параметрами сверхтонких взаимодействий зондовых атомов.
4. Исследование температурных зависимостей параметров сверхтонких взаимодействий мессбауэровских ядер в области структурных и магнитных фазовых переходов, связанных с процессами орбитального и зарядового упорядочения в подрешетке марганца.
5. Разработка и апробация методов расчета параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах зондовых атомов с учетом данных о модулированных кристаллографической и магнитной структурах исследуемых соединений.
6. Расшифровка и анализ релаксационной сверхтонкой магнитной структуры мессбауэровских спектров, обусловленной динамическим поведением фрустрированных состояний парамагнитных примесных центров в магнитоупорядоченной области температур.

Научная новизна

Научная новизна работы определяется синтезом новых составов перовскитоподобных манганитов, ранее не изученных методом зондовой мессбауэровской спектроскопии, что позволило впервые получить важные результаты, выносимые на защиту в виде следующих положений.

1. Методики синтеза (с привлечением методов химии высокого давления) новых составов манганитов $TMnO_3$ и AMn_7O_{12} ($A = Sr, Cd, Pb$), позволившие не только синтезировать однофазные образцы, но и стабилизировать в их структуре микроколичества мессбауэровских зондовых атомов ^{57}Fe .

2. Результаты исследования с помощью “макроскопических” методов структуры, магнитных и термодинамических характеристик синтезированных манганитов, а также данные мессбауэровских исследований валентного состояния и структуры локального окружения зондовых атомов в исследуемых системах.

3. Результаты мессбауэровского исследования манганитов $AMn_{7-x}^{57}Fe_xO_{12}$ ($A = Sr, Cd, Pb$; $x = 0.04, 0.08$) в области температур зарядового упорядочения ($T < T_{CO}$) индивидуальных валентных состояний Mn^{3+} и Mn^{4+} .

4. Результаты исследования характера эволюции параметров сверхтонких взаимодействий зондовых ядер ^{57}Fe в области структурного фазового перехода $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$ манганитов $AMn_{6.92}^{57}Fe_{0.08}O_{12}$ ($A = Sr, Pb$) и $CdMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$, связанного с протеканием электронного обмена $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$.

5. Данные теоретического расчета параметров тензора ГЭП на ядрах ^{57}Fe в модулированной кристаллической решетке $CaMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$, образующейся в результате кооперативного эффекта Яна-Теллера (орбитального упорядочения) катионов Mn^{3+} .

Сравнение с результатами мессбауэровского исследования изоструктурных манганитов $AMn_{7-x}^{57}Fe_xO_{12}$ ($A = Cd, Sr; x = 0.04, 0.08$).

6. Результаты модельной расшифровки и анализа магнитной сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров $BiMn_{0.96}^{57}Fe_{0.04}O_3$ и $TlMn_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$ с привлечением данных об орбитальном и магнитном упорядочениях в рассматриваемых манганитах.

7. Результаты модельной расшифровки сверхтонкой магнитной структуры спектров $AMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$ ($A = Ca, Cd$) и $SrMn_{6.92}^{57}Fe_{0.08}O_{12}$ с привлечением известных данных о геликоидальной несоразмерной магнитной структуре манганита $CaMn_7O_{12}$.

Практическая значимость работы

Предложены методики получения с применением высокого давления новых составов перовскитоподобных манганитов $Mn(III)/Mn(IV)$. Описаны методы введения в структуру изучаемых соединений микроколичеств мессбауэровских нуклидов. Проведенные исследования показали высокую эффективность зондовой мессбауэровской спектроскопии, с помощью которой удалось получить ранее недоступную информацию о поведении отдельных примесных атомов ^{57}Fe (валентном состоянии, структуре локального окружения) в перовскитоподобных оксидах, имеющих фундаментальное и практическое значение. Результаты данной работы показали, что информация, получаемая из спектров зондовых атомов, адекватно отражает особенности локальной кристаллографической и магнитной структур рассматриваемых классов соединений. Это обстоятельство демонстрирует перспективность использования зондовой мессбауэровской спектроскопии для изучения локальной структуры различных классов соединений, которые не содержат в своем составе в качестве основных компонентов мессбауэровские нуклиды.

Полученные в работе результаты расширяют представления о химии и физики примесных атомов в твердых телах и могут быть использованы в лекционных курсах, а также учебных пособиях по современной химии твердого тела, физике конденсированного состояния и материаловедении.

Личный вклад автора

Автором выполнены анализ и систематизация литературных данных по исследуемым и родственным им соединениям, отработаны методы синтеза всех представленных в работе соединений, а также методики введения в их структуру микроколичеств зондовых атомов. Диссертант провел анализ фазового состава полученных образцов, большую часть магнитных и термодинамических измерений. Автор самостоятельно проводил измерения мессбауэровских спектров, их интерпретацию и анализ полученных данных. Все полуэмпирические расчеты сверхтонких параметров также полностью выполнены автором работы.

Апробация работы

Результаты работы доложены на российских и международных конференциях: “International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect” (Гамбург, 2015);

“Conference on Solid Compounds of Transition Elements” (Сапатога, 2016); “Mössbauer Spectroscopy in Materials Science” (Хлоховец, 2014), “Mössbauer Spectroscopy and its Applications” (Суздаль, 2014; Казань, 2016); “Moscow International Symposium on Magnetism” (Москва, 2014), а также на конференциях молодых учёных “Актуальные проблемы неорганической химии” (Звенигород, 2014, 2015, 2016) и “Ломоносов” (Москва, 2014, 2015).

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 19 научных работ, из них 7 статей в российских и международных журналах и 12 тезисов докладов на конференциях.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка литературы. Представленная работа изложена на 151 странице, содержит 75 рисунков, 24 таблицы, 146 ссылок на литературные источники.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** определена цель работы и дано обоснование выбора объектов исследования.

Глава I. Обзор литературы

В обзоре литературы обсуждаются особенности кристаллической и магнитной структур простых и двойных перовскитов, а также характерные для них фазовые переходы, связанные с процессами зарядового, орбитального и магнитного упорядочений. Отдельно рассмотрены аспекты синтеза перовскитоподобных оксидов переходных металлов в условиях высоких давлений. Проанализирован ряд работ, посвященных исследованию перовскитов методами мессбауэровской спектроскопии.

Глава II. Синтез образцов и методика эксперимента

2.1. Методика синтеза образцов перовскитоподобных манганитов

Синтез образцов $A'MnO_3$ и AMn_7O_{12} ($A' = Bi, Tl$; $A = Sr, Cd, Pb$), в том числе и легированных ^{57}Fe , проводили в аппарате *belt*-типа при давлении 6 ГПа. Стехиометрическую смесь соответствующих оксидов (табл. 1) запрессовывали в золотую капсулу и отжигали в течение нескольких часов при высоких температурах. После проведения нескольких тестовых синтезов были подобраны оптимальные условия (табл. 1), позволяющие получать наиболее однофазные образцы. Прекурсор $4H-SrMnO_3$ получали в результате длительного (~ 48 часов) отжига при 1373 К смеси $SrCO_3$ и Mn_2O_3 , перетирания промежуточных продуктов и повторного отжига (24 часа) при 1273 К.

Образцы манганита $CaMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$ получали по “нитратной” методике: стехиометрическую смесь растворов нитратов кальция, марганца $Mn(II)$ и изотопа железа-57 упаривали досуха, сухой остаток перетирали и отжигали в токе кислорода при 1223 К в течение 240 часов (с промежуточным перетиранием).

Таблица 1. Условия синтеза, прекурсоры и составы манганитов.

Образец	Исходные реагенты	Условия отжига	Фаза
$\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$	Bi_2O_3 , Mn_2O_3 , $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$	6 ГПа, 1373 К, 1 час	$C2/c$, №15
$\text{TlMn}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$	Tl_2O_3 , Mn_2O_3 , $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$	6 ГПа, 1500 К, 2 часа	$P\bar{1}$, №2
$\text{SrMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$	$4H\text{-SrMnO}_3$, Mn_2O_3 , $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$	6 ГПа, 1573 К, 2 часа	$R\bar{3}$, №148
$\text{CdMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$	CdO , Mn_2O_3 , MnO_2 , $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$	6 ГПа, 1373 К, 2 часа	$R\bar{3}$, №148
$\text{PbMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$	PbO , Mn_2O_3 , MnO_2 , $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$	6 ГПа, 1373 К, 2 часа	$R\bar{3}$, №148
$\text{CaMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $^{57}\text{FeCl}_3$	1223 К, 240 часов, O_2	$R\bar{3}$, №148

2.2. Методы исследования

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на автоматических дифрактометрах RIGAKU Miniflex600 и RIGAKU Ultima III $\lambda(\text{CuK}\alpha)$, интервал измерения углов (2θ) составлял от 10° до 80° , с шагом 0.02° и временем экспозиции 1 мин/град. Для интерпретации дифрактограмм использовали компьютерную программу “Match!”.

Данные дифракции на **синхротронном излучении** двойных манганитов $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$) были получены в температурном диапазоне от 113 до 583 К в большой камере Дебая-Шеррера на линии BL15XU (SPring-8) в интервале 2θ от 1° до 60° с шагом 0.003° . Длина волны монохроматического излучения составляла $\lambda = 0.70014 \text{ \AA}$. Перед проведением измерений образцы в виде порошков плотно упаковывали в стеклянные капилляры (Lindenmann, внутренний диаметр 0.1 мм). Во время низкотемпературных измерений заполненные образцами капилляры охлаждали в токе N_2 . Для уточнения параметров кристаллической решетки методом Ритвельда использовали программу “RIETAN-2000”.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на дифракционном сканирующем калориметре Mettler Toledo DSC1 STAR^e в интервале температур от 173 К до 423 К, скорость нагрева/охлаждения составляла 10 К/мин.

Измерения магнитной восприимчивости осуществлялись на магнитометре типа SQUID Quantum Design MPMS 1Т в интервале температур от 2 К до 400 К в режимах ZFC (охлаждение образца в отсутствие внешнего магнитного поля) и FC (охлаждение образца во внешнем магнитном поле с напряженностью 10 кЭ).

Измерения теплоёмкости проводили на калориметре Quantum Design PPMS в интервале температур от 2 К до 300 К в режимах нагревания и охлаждения в диапазоне внешних магнитных полей от 0 кЭ до 90 кЭ.

Мессбауэровские спектры измерялись на спектрометре электродинамического типа, работающем в режиме постоянного ускорения. В качестве источника “мессбауэровского” излучения использовали $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Все значения химических сдвигов приводятся относительно $\alpha\text{-Fe}$ при 297 К. Анализ экспериментальных спектров осуществляли с использованием методов восстановления распределений и модельной расшифровки сверхтонких параметров парциальных спектров с помощью программного комплекса “SpectrRelax” [2]. Расчет параметров градиента электрического поля проводился с помощью программы “Gradient-NCMS”, разработанной в НИЛ ядерно-химического материаловедения химического факультета МГУ.

2.3. Результаты “макроскопического” исследования

Результаты рентгенофазового анализа подтвердили однофазность всех синтезированных образцов. Краткие сведения о симметрии кристаллической решетки полученных манганитов представлены в табл. 1. Дифрактограммы манганитов AMn_7O_{12} ($A = Sr, Cd, Pb$), полученные с использованием синхротронного излучения, демонстрируют, что при понижении температуры появляются дополнительные сверхструктурные рефлексы, которые, как и в случае ранее исследованного манганита $CaMn_7O_{12}$ [3], могут быть отнесены к суперпространственной группе $R\bar{3}(00\gamma)0$, обусловленной структурной модуляцией.

Анализ дифрактограмм образцов манганитов, допированных зондовыми атомами ^{57}Fe , не позволил обнаружить каких-либо дополнительных рефлексов, связанных с изменением симметрии решетки исходных недопированных образцов (табл. 1) или появлением посторонних примесных фаз. Отдельная задача состояла в выяснении с помощью измерений макроскопических характеристик степени влияния примесных атомов на температуры структурных и магнитных фазовых переходов манганитов.

Сравнение данных магнитных и термодинамических измерений нелегированных манганитов с соответствующими данными для образцов, содержащих мессбауэровские атомы ^{57}Fe (рис. 1), показало, что во всех случаях в той или иной степени зондовые атомы железа оказывают влияние на температуры структурных и магнитных фазовых переходов (табл. 2).

Таблица 2. Температуры структурных (T_{CO} , T_{OO}) и магнитных (T_N) фазовых переходов в манганитах $AMn_{1-x}^{57}Fe_xO_3$ ($A = Bi, Tl$) и $AMn_{7-x}^{57}Fe_xO_{12}$ ($A = Sr, Cd, Pb, Ca$).

Образец	T_{N2}/T_{N1} , К	T_{OO} , К	T_{CO} , К
$BiMnO_3(BiMn_{0.96}^{57}Fe_{0.04}O_3)$	99 (109) (T_C)	474 (413)	- (-)
$TlMnO_3(TlMn_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3)$	92 (89) (T_C)	- (-)	- (-)
$SrMn_7O_{12}(SrMn_{6.92}^{57}Fe_{0.08}O_{12})$	63/87 (65/82)	265 (240)	404 (379)
$CdMn_7O_{12}(CdMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12})$	33/88 (35/83)	254 (220)	493 (473)
$PbMn_7O_{12}(PbMn_{6.92}^{57}Fe_{0.08}O_{12})$	77/83 (75/76)	294 (270)	397 (364)
$CaMn_7O_{12}(CaMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12})$	50/90 (50/90)	258 (240)	462 (435)

В случае структурных фазовых переходов, связанных с орбитальным (T_{OO}) и зарядовым (T_{CO}) упорядочениями, введение примесных атомов приводит к существенному понижению соответствующих значений T_{OO} и T_{CO} (табл. 2). В случае же магнитных переходов влияние примеси минимально, при этом в некоторых случаях введение парамагнитной примеси железа приводит как к незначительному увеличению ($BiMn_{0.96}^{57}Fe_{0.04}O_3$) температуры Кюри (T_C), так и к уменьшению ($TlMn_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$) этой величины.

В случае замещенных двойных манганитов $AMn_{7-x}^{57}Fe_xO_{12}$ ($A = Cd, Sr, Pb$; $x = 0.04, 0.08$) на кривых зависимостей $C_p(T)/T$ присутствуют изломы, которые соответствуют двум низкотемпературным магнитным переходам при T_{N1} и T_{N2} (рис. 1в). Сопоставление этих зависимостей с соответствующими данными для образцов AMn_7O_{12} показывает, что введение примесных атомов железа не приводит к существенным

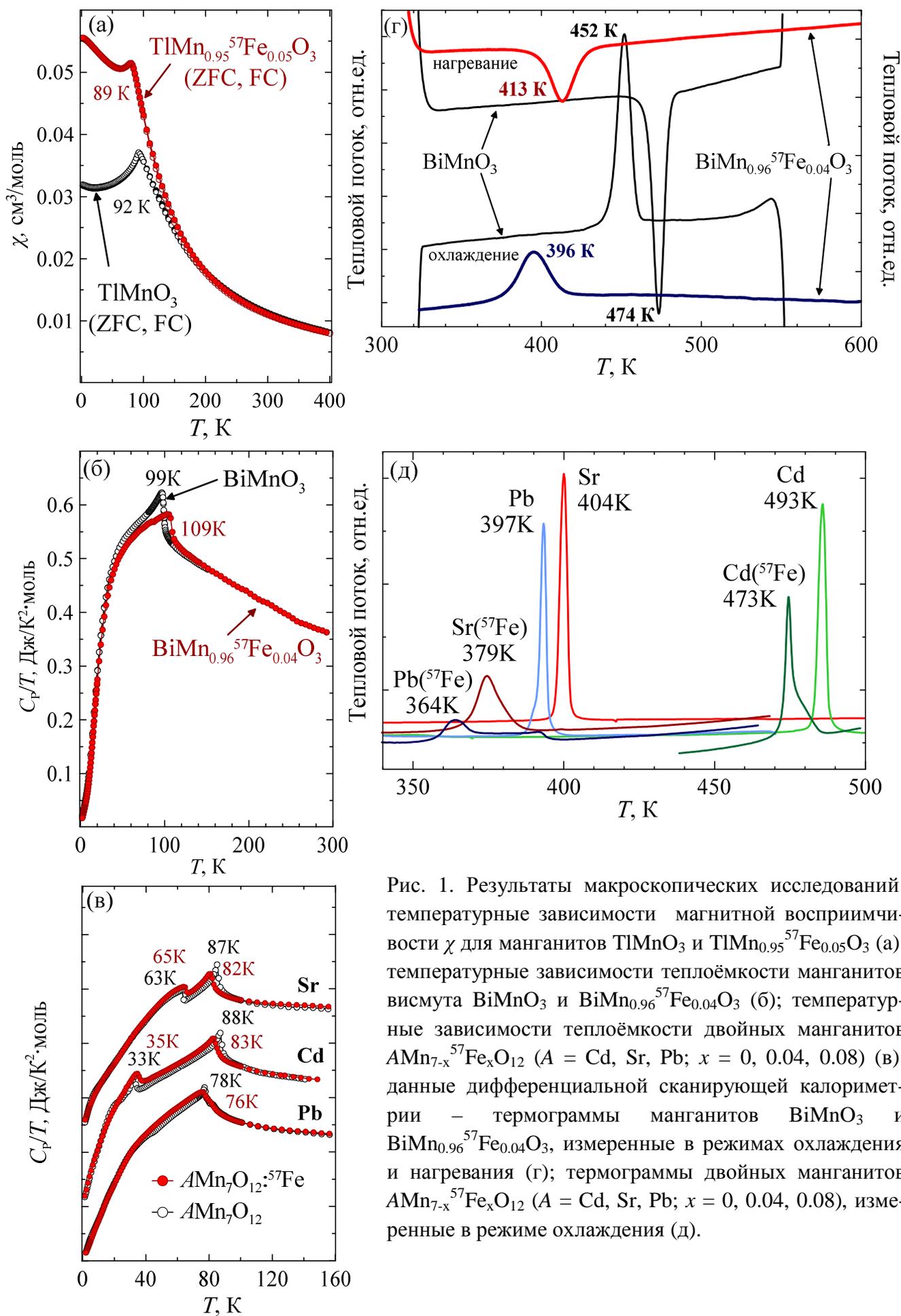


Рис. 1. Результаты макроскопических исследований: температурные зависимости магнитной восприимчивости χ для манганитов TiMnO_3 и $\text{TiMn}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ (а); температурные зависимости теплоёмкости манганитов висмута BiMnO_3 и $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ (б); температурные зависимости теплоёмкости двойных манганитов $\text{AMn}_{7-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ (A = Cd, Sr, Pb; x = 0, 0.04, 0.08) (в); данные дифференциальной сканирующей калориметрии – термограммы манганитов BiMnO_3 и $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$, измеренные в режимах охлаждения и нагревания (г); термограммы двойных манганитов $\text{AMn}_{7-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ (A = Cd, Sr, Pb; x = 0, 0.04, 0.08), измеренные в режиме охлаждения (д).

изменениям ни характера самой зависимости C_p/T , ни значений точек обоих низкотемпературных фазовых переходов (T_{N1} и T_{N2}). Как и для незамещённых манганитов, температура перехода T_{N1} практически одинакова для всех рассматриваемых манганитов, тогда как значение T_{N2} растёт с увеличением размера катиона A^{2+} (от 35 К для Cd до 76 К для Pb).

Глава III. Электрические сверхтонкие взаимодействия зондовых ядер ^{57}Fe в манганитах $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$) и AMnO_3 ($A = \text{Tl}, \text{Bi}$)

В разделе 3.1. изложены результаты мессбауэровских исследований на ядрах ^{57}Fe локальной кристаллографической структуры семейства манганитов $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$) в парамагнитной области температур, включающей точку (T_{CO}) структурного фазового перехода: ромбоэдрическая (пр. гр. $R\bar{3}$; $T < T_{\text{CO}}$) \leftrightarrow кубическая (пр. гр. $Im\bar{3}$; $T > T_{\text{CO}}$) фазы.

Мессбауэровские спектры $\text{AMn}_{6.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ ($A = \text{Sr}, \text{Pb}$) и $\text{CdMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ при $T < T_{\text{CO}}$ (рис. 2) представляют собой суперпозицию двух парциальных спектров Fe(1) и Fe(2) с практически одинаковыми химическими сдвигами ($\delta_1 \approx \delta_2$) и существенно различающимися квадрупольными расщеплениями ($\Delta_1 \gg \Delta_2$) (табл. 3). Для кристаллохимической идентификации парциальных спектров были проведены расчеты главных компонент тензора ГЭП на ядрах зондовых катионов Fe^{3+} , замещающих марганец в октаэдрических позициях Mn^{3+} (9e) и Mn^{4+} (3b) структуры манганитов $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$). Сопоставление рассчитанных ($\Delta^{\text{расч}}$) и экспериментальных ($\Delta^{\text{эксп}}$) значений расщеплений (табл. 3) позволило предположить, что дублет Fe(1) с наибольшим расщеплением Δ_1 соответствует катионам Fe^{3+} , замещающим ян-теллеровские катионы Mn^{3+} в позициях 9e с искаженным октаэдрическим окружением. Квадрупольный дублет Fe(2) с наименьшим расщеплением (Δ_2) относится к катионам Fe^{3+} , замещающим катионы Mn^{4+} (3b) в симметричном октаэдрическом кислородном окружении.

Отношение интенсивностей парциальных спектров $I_1/I_2 = 1.7 \div 3.0$ (с точностью до температурной зависимости факторов Дебая-Валлера для катионов железа в разных кристаллографических позициях) несколько отличается для некоторых составов от ожидаемого для манганитов $A(\text{Mn}^{3+})_3(\text{Mn}^{3+})_3(\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}$ отношения кратностей октаэдрических позиций $[\text{Mn}^{3+}]/[\text{Mn}^{4+}] = 3$. Данный результат может свидетельствовать о некотором предпочтении катионов Fe^{3+} , обладающих “сферически-симметричной”

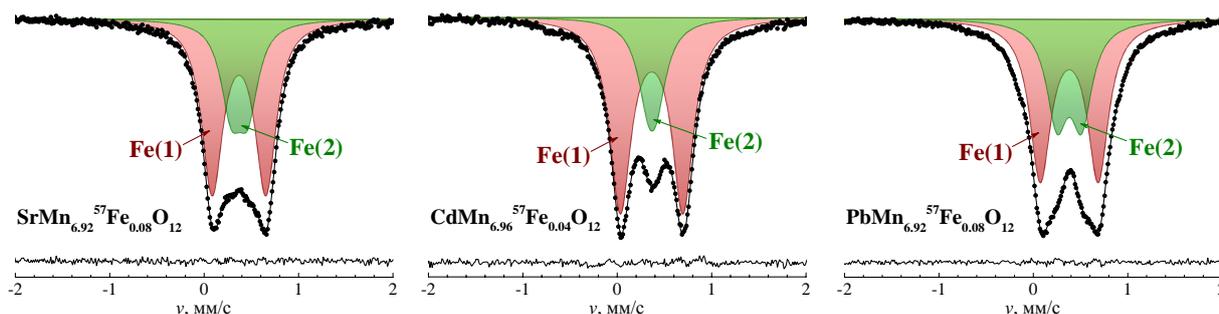


Рис. 2. Мессбауэровские спектры манганитов $\text{SrMn}_{6.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$, $\text{CdMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ и $\text{PbMn}_{6.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ при $T = 300$ К.

электронной оболочкой, замещать марганец в практически неискаженных полиэдрах (Mn^{4+}O_6).

Таблица 3. Сверхтонкие параметры мессбауэровских манганитов $\text{AMn}_{7-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($A = \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}; x = 0.04, 0.08$) при $T = 300$ К.

A	Парциальный спектр	δ , мм/с	$\Delta^{\text{эксп}}$, мм/с	$\Delta^{\text{теор}}$, мм/с	I, %
Sr	Fe(1)→ Mn2	0.38(1)	0.57(1)	0.620	68(1)
	Fe(2)→ Mn3	0.38(1)	0.18(1)	0.121	32(1)
Cd	Fe(1)→ Mn2	0.37(1)	0.66(1)	0.636	75(1)
	Fe(2)→ Mn3	0.38(1)	0.10(1)	0.166	25(1)
Pb	Fe(1)→ Mn2	0.39(1)	0.61(1)	0.587	63(1)
	Fe(2)→ Mn3	0.39(1)	0.26(1)	0.118	37(1)

Согласно представленным выше экспериментальным данным, в области температур зарядового упорядочения ($T < T_{\text{CO}}$) зондовые катионы Fe^{3+} локализуются в двух кристаллографических позициях двойных манганитов, соответствующих октаэдрически координированным катионам Mn^{3+} и Mn^{4+} . Этот результат не согласуется с данными ранее проведенных мессбауэровских исследований зондовых ядер ^{57}Fe в перовскитоподобных манганитах $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($R = \text{PЗЭ}; A = \text{Ca}, \text{Sr}$) [4], согласно которым в области зарядового упорядочения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ($T < T_{\text{CO}}$) все зондовые катионы железа находятся в одинаковом кристаллографическом окружении. Подобное расхождение может служить указанием на различный характер зарядового упорядочения катионов марганца в манганитах $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$) и $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($R = \text{PЗЭ}; A = \text{Ca}, \text{Sr}$).

При повышении температуры до $T \approx T_{\text{CO}}$ в мессбауэровских спектрах всех манганитов появляется новая компонента в виде неразрешенного дублета с квадрупольным расщеплением (Δ), близким к парциальному спектру Fe(2) при $T = 300$ К (табл. 3). Относительный вклад данного парциального спектра постепенно растет по мере увеличения температуры (рис. 3). Расчеты параметров тензора ГЭП с использованием структурных параметров для кубических фаз (пр. гр. $Im\bar{3}$) трех манганитов $A = \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$ показали, что рассматриваемая компонента ($\text{Fe}^{\text{куб}}$) может быть отнесена к зондовым катионам Fe^{3+} , замещающим марганец в симметричных октаэдрических полиэдрах. Наличие при высоких температурах ($T \gg T_{\text{CO}}$) единственного парциального спектра $\text{Fe}^{\text{куб}}$ (рис. 3) согласуется с кристаллографическими данными, согласно которым манганиты $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$, благодаря быстрому электронному обмену между октаэдрически координированными катионами $3\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow 1\text{Mn}^{4+}$, приобретают кубическую структуру с единственным типом октаэдрических позиций $\text{Mn}^{3.25+}\text{O}_6$.

Таким образом, на основании мессбауэровских данных можно сделать вывод о том, что высокотемпературный фазовый переход $R\bar{3} \rightarrow Im\bar{3}$ протекает с образованием и постепенным ростом зародышей кубической фазы при непрерывном уменьшении доли ромбоэдрической фазы этого оксида. Установлено, что увеличение размера катиона A^{2+} в системе $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ приводит к уменьшению значения температуры

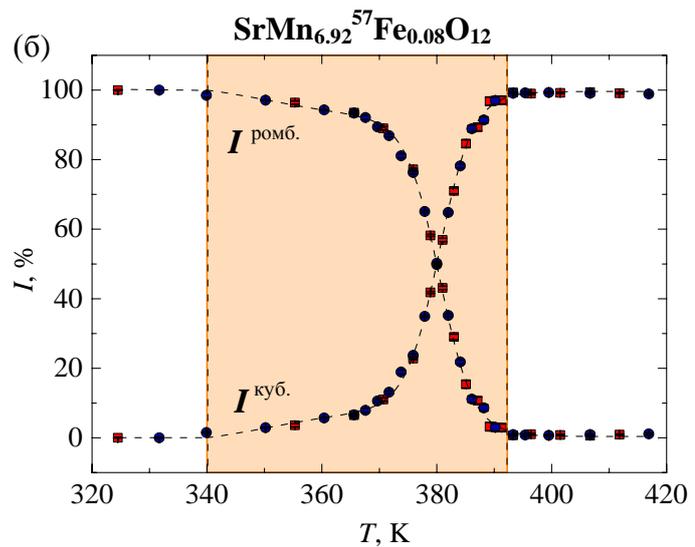
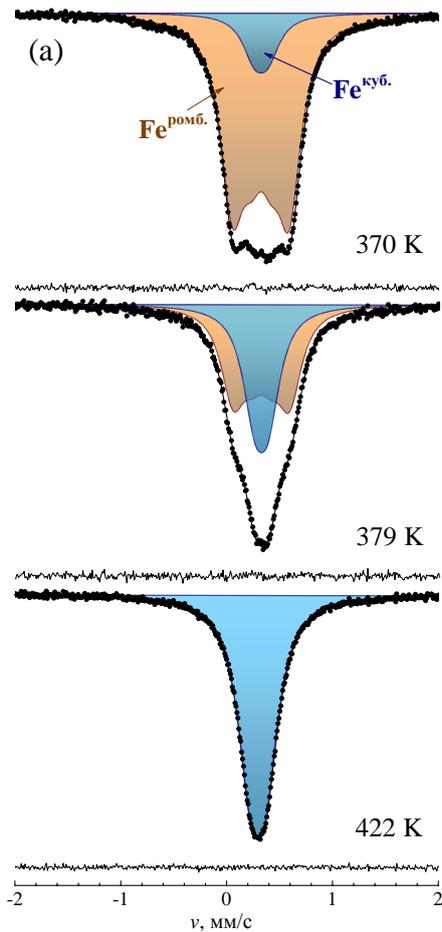


Рис. 3. Изменение мессбауэровских спектров манганита $\text{SrMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ в области температур структурного фазового перехода $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$ (а); температурные зависимости относительных интенсивностей парциальных спектров $\text{Fe}^{\text{ромб.}}$ и $\text{Fe}^{\text{куб.}}$, соответствующих ромбоэдрической ($R\bar{3}$) и кубической ($Im\bar{3}$) фазам манганита $\text{SrMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ (б).

T_{CO} и расширению температурного интервала сосуществования ромбоэдрической и кубической структурных форм манганитов.

В разделе 3.2. представлены результаты анализа мессбауэровских спектров манганитов $\text{AMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) и $\text{CdMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ в области температур, где на диффрактограммах синхротронного излучения нелегированных железом образцов $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}$) наблюдаются сверхструктурные рефлексы, которые могут свидетельствовать о появлении структурной модуляции. Проведен количественный анализ параметров тензора ГЭП для позиций $\text{Mn}^{3+}(9e)$ и $\text{Mn}^{4+}(3b)$ с учетом ранее установленной модулированной кристаллической структуры манганита $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ [3].

Измерение температурных зависимостей мессбауэровских спектров манганитов $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}$ в области $T_{\text{N}} < T < T_{\text{CO}}$ не выявило каких-либо существенных изменений в их профиле, который описывается в виде суперпозиции двух квадрупольных дублетов $\text{Fe}(1)$ и $\text{Fe}(2)$ (рис. 2). Температурные зависимости сдвигов $\delta_1(T)$ и $\delta_2(T)$ также не претерпевают резких изменений и хорошо описываются в рамках высокотемпературного дебаевского приближения. В то же время, зависимости квадрупольных расщеплений $\Delta_1(T)$ и $\Delta_2(T)$ демонстрируют необычно резкое увеличение с уменьшением температуры (рис. 4), что нехарактерно для высокоспиновых катионов Fe^{3+} , для которых основной вклад в ГЭП в основном обусловлен искажением их ближайшего кристаллического окружения. Предполагается, что подобное поведение квадрупольных расщеплений связано с проявлением структурной модуляции манганитов $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($A =$

Ca, Sr, Cd) в области температур орбитального упорядочения ($T < T_{00}$). Нами были проведены модельные расчеты параметров ГЭП с использованием известных из литературных данных [3] для модулированной кристаллической структуры $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ при разных температурах.

Полученные для каждой температуры теоретические значения $\Delta^{\text{мод}}$ аппроксимировались в виде гармонических функций вида (рис. 5):

$$\Delta^{\text{мод}}(t) = \Delta_0 + A^{(2)}\sin(2\pi t) + B^{(2)}\cos(2\pi t) + A^{(4)}\sin(4\pi t) + B^{(4)}\cos(4\pi t), \quad (1)$$

где t - координата вдоль вектора распространения структурной модуляции, $A^{(n)}$ и $B^{(n)}$ - амплитуды гармоник $\sin(n\pi t)$ и $\cos(n\pi t)$, соответственно, которые далее использовались для построения распределений $p(\Delta^{\text{мод}})$ значений $\Delta^{\text{мод}}$. Сложные профили полученных функций $\Delta^{\text{мод}}(t)$ обусловлены тем, что результирующие значения компонент тензора ГЭП на ядрах мессбауэровских нуклидов ^{57}Fe являются суперпозицией парциальных вкладов от отдельных ионов кристаллической решетки, положения которых в манганитах описываются периодическими функциями.

Рассчитанные из распределений средние значения $\langle \Delta^{\text{мод}} \rangle = 1/n \sum \{p(\Delta_i) \times \Delta_i\}$ хорошо согласуются с экспериментальными значениями Δ_1 и Δ_2 (рис. 4). Поскольку значения $\langle \Delta_i^{\text{мод}} \rangle$ были получены с использованием кристаллографических параметров манганита $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, наблюдаемые нами резкие зависимости $\Delta_1(T)$ и $\Delta_2(T)$ действи-

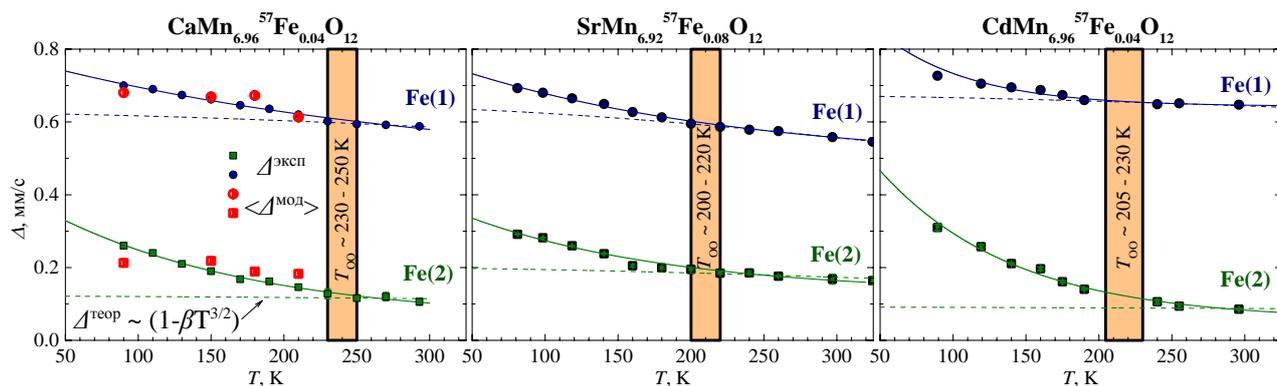


Рис. 4. Температурные зависимости экспериментальных ($\Delta^{\text{эксп}}$) и теоретических величин квадрупольных расщеплений в двойных манганитах $\text{AMn}_{7-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca, Sr, Cd}$).

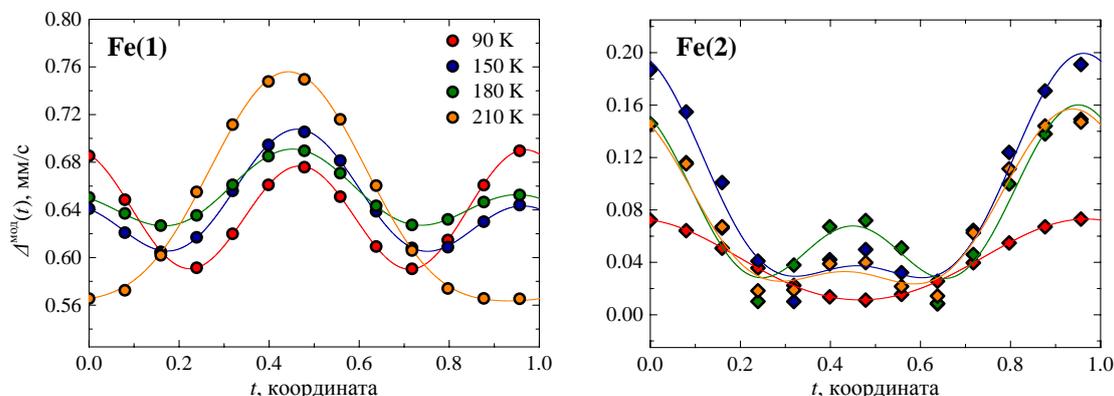


Рис. 5. Изменение теоретических значений квадрупольных расщеплений $\Delta_1^{\text{мод}}$ и $\Delta_2^{\text{мод}}$ в манганите $\text{CaMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ от координаты (t) вдоль вектора распространения модуляции q_c при различных температурах.

тельно могут быть связаны со структурной модуляцией в этом оксиде. Таким образом, проявляющиеся в мессбауэровских спектрах исследуемых манганитов схожие зависимости $\Delta_1(T)$ и $\Delta_2(T)$ могут служить косвенным указанием на единый для всего семейства AMn_7O_{12} механизм проявления орбитального упорядочения - *структурной модуляции*, которая в ряде случаев ($A = Sr, Cd$) не может быть зафиксирована “традиционными” структурными методами.

В разделе 3.3. приводятся результаты мессбауэровских исследований электрических сверхтонких взаимодействий зондовых ядер ^{57}Fe в манганитах $\text{TlMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$, содержащих моновалентные ян-теллеровские катионы Mn^{3+} , находящиеся в орбитально-упорядоченном состоянии ($T < T_{00}$). Для манганита висмута измерения проводились в широком диапазоне температур, включающем точку ($T \approx 350$ К) структурного фазового перехода, связанного с орбитальным разупорядочением в подрешетке марганца.

Немодельная расшифровка сложного спектра манганита $\text{TlMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ в виде восстановленной функции распределения $p(\Delta)$ квадрупольных расщеплений (рис. 6а) показала наличие в спектре двух групп квадрупольных дублетов Fe(2,3) и Fe(1,4) с близкими химическими сдвигами (δ_i) и существенно различающимися расщеплениями $\Delta_{2,3} > \Delta_{1,4}$ (табл. 4). На основании этих данных была проведена расшифровка спектра в виде суперпозиции четырех квадрупольных дублетов Fe(i) (рис. 6б). Полуэмпирические расчеты параметров тензора ГЭП для четырех позиций катионов $\text{Mn}^{3+}(i)$ в структуре TlMnO_3 позволили провести кристаллохимическую идентификацию парциальных спектров Fe(i) (табл. 4). Некоторое расхождение экспериментальных ($\Delta^{\text{эксп}}$) и теоретических ($\Delta^{\text{теор}}$) значений квадрупольных расщеплений, по-видимому, связано со структурной релаксацией ближайшего кислородного окружения примесных катионов $\text{Fe}^{3+}(i)$ при замещении ими ян-теллеровских катионов $\text{Mn}^{3+}(i)$.

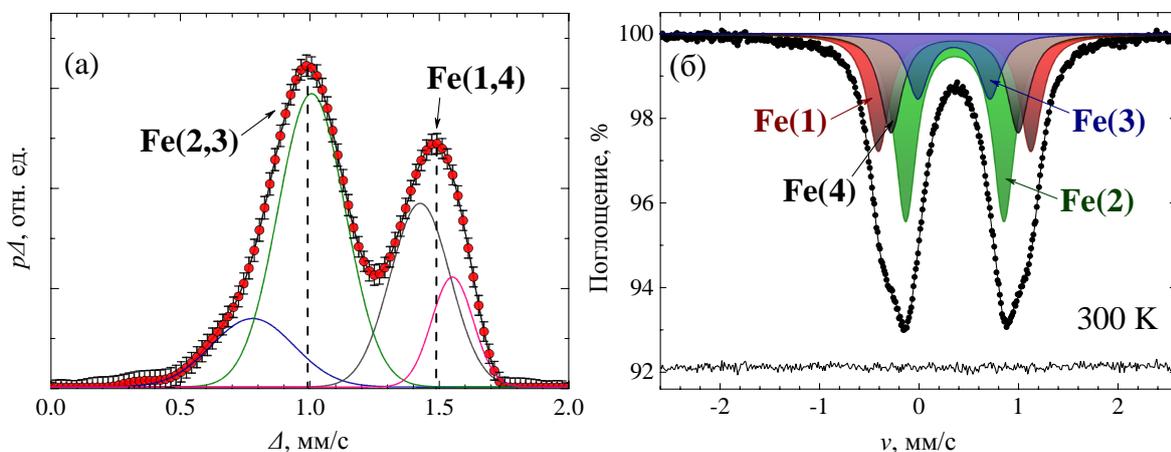


Рис. 6. Анализ мессбауэровского спектра манганита $\text{TlMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ при $T = 300$ К: восстановленная функция распределения $p(\Delta)$ квадрупольных расщеплений (Δ) (а); суперпозиция четырёх квадрупольных дублетов (б).

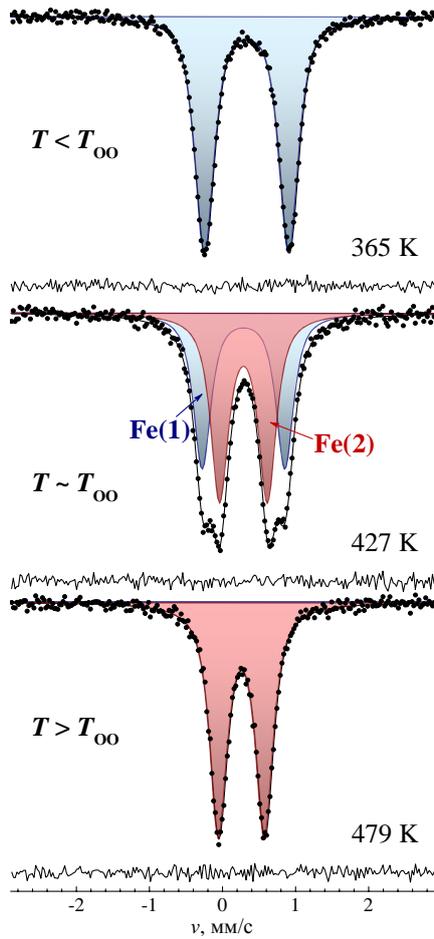


Рис. 7. Мессбауэровские спектры манганита $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$, измеренные в режиме “нагрева” вблизи температуры орбитального упорядочения T_{00} .

единственный дублет (рис. 7), но с существенно меньшим квадрупольным расщеплением (табл. 5).

Таблица 4. Сверхтонкие параметры МС образца $\text{TlMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ при $T = 300$ К.

Парциальный спектр	δ , мм/с	$\Delta^{\text{эксп}}$, мм/с	$\Delta^{\text{теор}}$, мм/с	I , %
Fe(1)→ Mn1	0.37(1)	1.54(1)	1.070	25(1)
Fe(2)→ Mn2	0.37(1)	0.99(1)	0.833	40(1)
Fe(3)→ Mn3	0.36(1)	0.73(1)	0.809	14(1)
Fe(4)→ Mn4	0.37(1)	1.28(1)	1.017	21(1)

Таблица 5. Сверхтонкие параметры МС манганита $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$.

T , К	δ , мм/с	$\Delta^{\text{эксп}}$, мм/с	$\Delta^{\text{теор}}$, мм/с	$\Gamma_{1/2}$, мм/с	α_{Bi} , Å^3
300	0.37	1.18(1)	1.154	0.32(1)	8.5
503	0.25	0.62(1)	0.614	0.28(1)	8.5

Более низкая симметрия фазы TlMnO_3 ($P\bar{1}$) по сравнению с орторомбическими манганитами RMnO_3 ($Pbnm$) проявляется в мессбауэровских спектрах введенных в их структуру зондовых атомов ^{57}Fe в виде четырех квадрупольных дублетов (рис. 6б). В то же время, для орторомбических манганитов, например, $\text{YbMn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ [5], всегда наблюдается лишь один парциальный спектр. В настоящей работе показано, что подобные кристаллохимические различия могут быть связаны с особенностями электронного строения катионов $\text{Tl}^{3+}(4f^{14}5d^{10}6s^0)$, для которых характерно образование направленных ковалентных связей $\text{Tl}-\text{O}$, что приводит к значительному искажению полиэдров (TlO_6) и, как следствие, к изменению пространственной топологии подрешетки марганца.

Несмотря на наличие в структуре BiMnO_3 двух позиций катионов Mn^{3+} , мессбауэровские спектры допированного образца $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$, измеренные ниже температуры структурного фазового перехода $T_{00} \approx 413$ К, могут быть представлены в виде единственного уширенного квадрупольного дублета (рис. 7). При переходе в область температур с полностью орбитально-разупорядоченным состоянием катионов Mn^{3+} ($T > T_{00}$) в спектрах по-прежнему присутствует

Анализ температурной зависимости спектров, измеренных в режимах “охлаждения” (\downarrow) и “нагрева” (\uparrow), показал наличие широких интервалов температур $\Delta T_{(\uparrow)} \approx 65$ К и $\Delta T_{(\downarrow)} \approx 50$ К, в которых сосуществуют орбитально-разупорядоченная ($T > T_{00}$) и упорядоченная ($T < T_{00}$) фазы $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$. При этом наблюдается заметный гистерезис ($\Delta T_{\text{гист}} \sim 10$ К) в температурных зависимостях парциальных вкладов двух фаз, что характерно для фазовых переходов первого рода.

С использованием структурных данных для BiMnO_3 , были проведены полуэмпирические расчеты параметров тензора ГЭП для различных позиций катионов марганца выше и ниже точки структурного фазового перехода (T_{00}). Показано, что для достижения согласия с экспериментальными значениями квадрупольных расщеплений (табл. 5), помимо монопольного вклада (\tilde{V}^{mon}), значения которого зависят от симметрии кристаллической решетки, необходимо также учитывать дипольные вклады (\tilde{V}^{dip}), параметрически зависящие от дипольных моментов ионов (\mathbf{p}):

$$V_{ij}^{\text{mon}} = \sum_k Z_k (3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2)/r_k^5$$

$$V_{ij}^{\text{dip}} = \sum_k -3[(x_{ik}p_{ik})(5x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2)/r_k^7 - (x_{ik}p_{ik} + x_{jk}p_{jk})/r_k^5]$$
(2)

где x_{ik} (x_{jk}) и r_k - декартовы координаты и радиус-вектор k -го иона, соответственно. Предполагалось, что проекция дипольного момента (p_{ik}) k -го иона прямопропорциональна напряженности действующего на него электрического поля (\mathbf{E}), создаваемого окружающими ионами:

$$p_{ik} = \sum_i \alpha_{ij}^k E_j^k, \quad (3)$$

где α_{ij}^k - компоненты тензора поляризуемости k -го иона, которые выступали в качестве варьируемых параметров при итерационной процедуре согласования расчетных данных с экспериментальными. Применение этой схемы расчета для $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ показало, что наилучшее согласие с экспериментом можно достичь только при высоких значениях поляризуемости катионов Bi^{3+} ($\alpha_{\text{Bi}} \approx 8.5 \text{ \AA}^3$), которые остаются практически неизменными по обе стороны от точки структурного фазового перехода. Предполагается, что высокое значение α_{Bi} связано с проявлением стереохимической активности неподеленной $6s^1$ -электронной пары катионов Bi^{3+} , которая может быть одной из основных причин низкой симметрии рассматриваемого манганита (два типа позиций Mn^{3+}). Примечательно, что проведение аналогичных расчетов ГЭП в случае двойного манганита $\text{PbMn}_7\text{O}_{12}$, содержащего катионы Pb^{2+} с неподеленной $6s^2$ -электронной парой, показало отсутствие дипольного момента катионов свинца ($\alpha_{\text{Pb}} \approx 0$). Данный результат свидетельствует о полном подавлении стереохимической активности неподеленной пары свинца, имеющей в основном s -характер. Независимым подтверждением данного вывода может служить изменение симметрии локального кислородного окружения катионов Pb^{2+} и Bi^{3+} в рассматриваемых манганитах (рис. 8).

Таким образом, представленные результаты показывают, что параметры электрических сверхтонких взаимодействий зондовых атомов ^{57}Fe оказываются “чувствительными” не только к незначительным структурным изменениям, связанным с про-

явлением в манганитах $AMnO_3$ кооперативного эффекта Яна-Теллера, но и также к специфике электронного строения катионов A -подрешетки (Tl^{3+} , Bi^{3+}). Во многих случаях именно эти катионы могут оказывать решающее влияние на характер орбитального упорядочения и, как следствие, связанные с ним физические свойства манганитов.

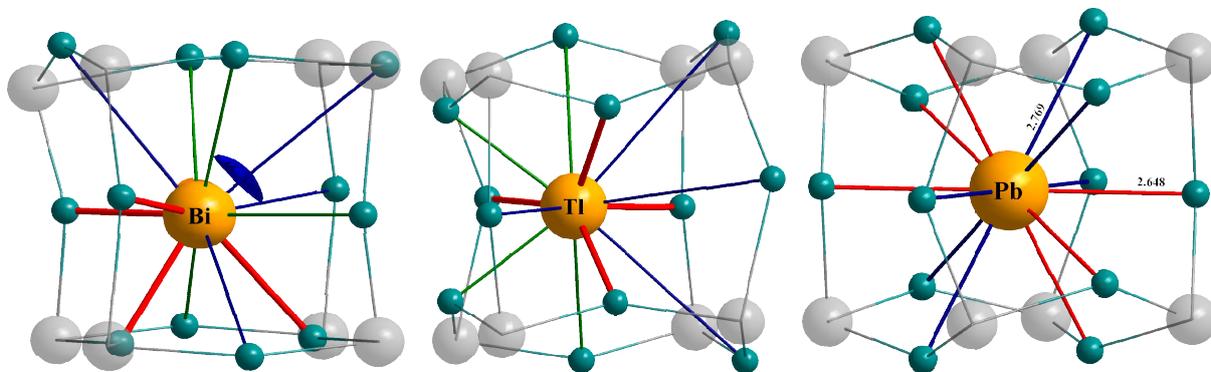


Рис. 8. Локальное кристаллографическое окружение катионов A (Bi , Tl , Pb) в манганитах $BiMnO_3$, $TlMnO_3$ и $PbMn_7O_{12}$. Группы коротких, средних и длинных связей A - O обозначены красным, зелёным и синим соответственно. Сегмент шара синего цвета для $BiMnO_3$ схематично изображает стереохимически активную неподелённую электронную пару катиона Bi^{3+} .

Глава IV. Магнитные сверхтонкие взаимодействия зондовых ядер ^{57}Fe в манганитах $AMnO_3$ ($A = Tl, Bi$) и AMn_7O_{12} ($A = Ca, Sr, Cd$)

В разделе 4.1. приведены результаты измерений мессбауэровских спектров манганитов $BiMn_{0.96}^{57}Fe_{0.04}O_3$ и $TlMn_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$ ниже температур ферромагнитного (T_C) упорядочения, соответственно (табл. 1).

Сложная структура мессбауэровских спектров манганитов $BiMn_{0.96}^{57}Fe_{0.04}O_3$ при $T \ll T_C$ (рис. 9) не описывается в виде суперпозиции двух зеемановских секстетов, которые можно было бы отнести к катионам Fe^{3+} , замещающим марганец в близких

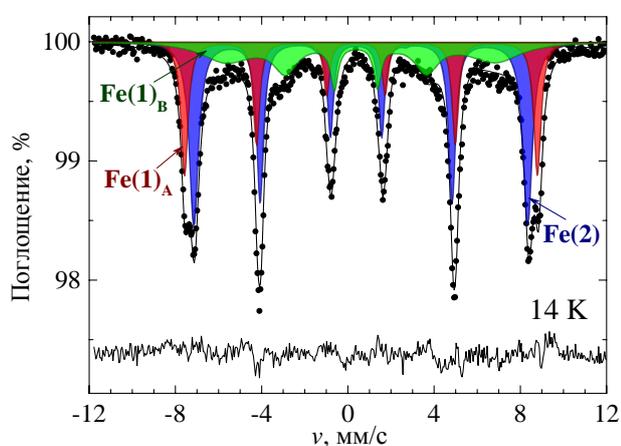


Рис. 9. Мессбауэровский спектр манганита $BiMn_{0.96}^{57}Fe_{0.04}O_3$ при $T \ll T_C$.

по своим кристаллографическим параметрам позициях $4e$ и $4d$. Для объяснения полученных спектров были привлечены данные о топологии орбитального и связанного с ним спинового упорядочения ян-теллеровских катионов Mn^{3+} в недопированном железом манганите $BiMnO_3$ [6]. Проведенный нами анализ показал, что в области магнитного упорядочения примесные катионы $Fe^{3+}(1)$, локализованные в позициях $4e$ с одинаковым кристаллическим и магнитным окружением, могут различаться взаим-

ным расположением наполовину заполненных и пустых d -орбиталей окружающих их катионов Mn^{3+} (рис. 10). В соответствии с правилами Гуденафа-Канамори-Андерсена, часть катионов железа $Fe^{3+}(1)_A$, замещающих марганец в позициях $4e$, будет взаимодействовать со своим магнитным окружением посредством пяти ферромагнитных связей и одной *фрустрированной* связи, магнитный обмен через которую, по правилам ГКА, должен быть антиферромагнитным. Вторая же часть катионов железа $Fe^{3+}(1)_B$ связывается со своим окружением тремя сильными ферромагнитными и тремя фрустрированными связями (рис. 10). Все катионы железа $Fe(2)$, находящиеся в кристаллографических позициях $4d$, будут взаимодействовать с магнитными соседями посредством четырех сильных ферромагнитных и двух ослабленных фрустрированных связей (рис. 10). Таким образом, мессбауэровский спектр $BiMn_{0.96}^{57}Fe_{0.04}O_3$ представляет собой суперпозицию трех зеемановских структур (рис. 9), соответствующих примесным катионам железа с различным характером магнитного взаимодействия с магнитной подрешеткой марганца.

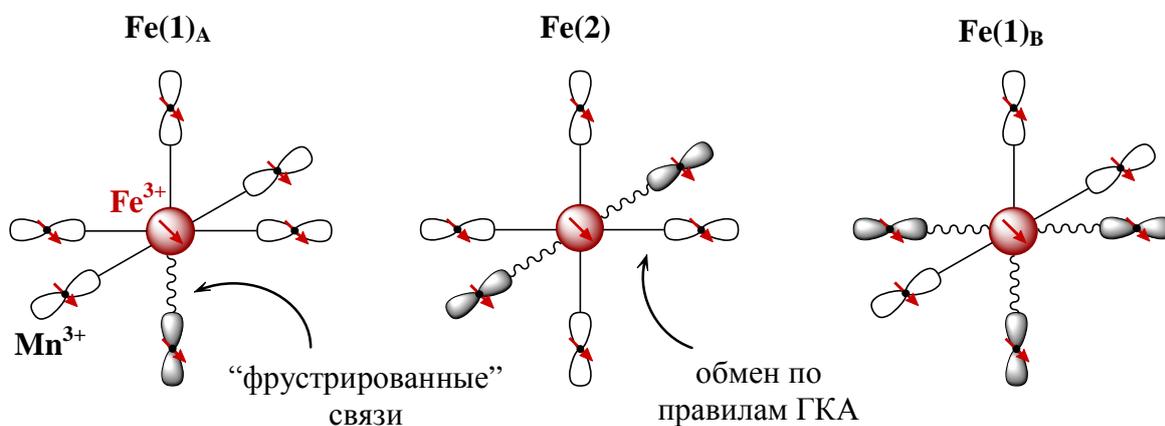


Рис. 10. Схематичное изображение локального магнитного окружения зондовых катионов $^{57}Fe^{3+}$ в структуре манганита $BiMnO_3$.

Учитывая, что в позициях с фрустрированными обменными связями магнитные моменты катионов железа могут претерпевать динамические флуктуации, для математического описания экспериментальных спектров использовалась стохастическая “двухуровневая модель” [7], в которой, помимо статических сверхтонких параметров (δ , ε , H_{hf}) парциальных спектров, использовались заселенности (n_1 , n_2) основного “1” и возбужденного “2” состояний, а также частоты релаксации Ω_{12} ($1 \rightarrow 2$) и Ω_{21} ($2 \rightarrow 1$) между этими состояниями. В рамках данной модели удалось хорошо описать все спектры $BiMn_{0.96}^{57}Fe_{0.04}O_3$, измеренные в магнитоупорядоченной области температур. Анализ полученных релаксационных параметров (табл. 6) показал, что при увеличении в комплексах $\{Fe(O Mn)_6\}$ числа фрустрированных связей $(Fe-O-Mn)_{fr}$ происходит выравнивание относительных заселенностей $n_1/n_2 = \Omega_{21}/\Omega_{12}$ и уменьшение средних значений частот релаксации $\langle \Omega \rangle = \Omega_{12}\Omega_{21}/(\Omega_{12} + \Omega_{21})$. Уменьшение частот $\langle \Omega \rangle$ может быть связано с уменьшением числа “каналов”, через которые осуществляется спин-спиновая релаксация, являющаяся при низких температурах основным механизмом обмена энергией между магнитными моментами примесных катионов

Fe^{3+} и подрешеткой марганца. Значение частоты релаксации спинов катионов Fe^{3+} ($\langle\Omega\rangle \approx 360$ МГц), образующих три фрустрированные связи, сопоставимое по порядку величины с частотой ларморовой прецессии $\Omega_L \approx 74.5$ МГц ядерных спинов ^{57}Fe вокруг направления сверхтонкого магнитного поля $H_{\text{hf}} = 540$ кЭ, может служить объяснением необычного профиля соответствующего этим катионам парциального спектра $\text{Fe}(1)_B$ (рис. 10).

Таблица 6. Сверхтонкие параметры МС манганита $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ при $T = 14$ К.

Парциальный спектр	δ , мм/с	ε , мм/с	H_{hf} , кЭ	$\langle\Omega\rangle$, МГц	Ω_{21}/Ω_{12}	I , %
$\text{Fe}(1)_A \rightarrow \text{Mn}1$	0.53(1)	-0.56(3)	538(3)	780(170)	0.030(2)	27(2)
$\text{Fe}(1)_B \rightarrow \text{Mn}1$	0.53(1)	-0.56(3)	538(3)	360(20)	0.215(1)	27(2)
$\text{Fe}(2) \rightarrow \text{Mn}2$	0.53(1)	-0.65(3)	538(3)	710(10)	0.059(1)	47(2)

Использование описанной выше модели позволило объяснить сложный мессбауэровский спектр манганита $\text{TlMn}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ при $T \ll T_C$, представляющий собой суперпозицию четырех релаксационных зеемановских секстетов (рис. 11). Анализ магнитной и орбитальной структуры этого соединения показал, что наблюдаемые парциальные спектры соответствуют катионам Fe^{3+} , замещающим марганец в четырех кристаллографических позициях $\text{Mn}^{3+}\{1d, 1e, 1b, 1g\}$ триклинной ячейки манганита. Как и в случае манганита висмута, релаксационный профиль парциальных спектров связан с особенностями $d_{x^2-y^2}/d_z^2$ -орбитальной и магнитной структуры TlMnO_3 , в которой примесные катионы Fe^{3+} занимают позиции с двумя фрустрированными и четырьмя прочными антиферромагнитными связями (Fe-O-Mn). Показано, что различие релаксационных параметров парциальных спектров связано со степенью искажения октаэдрических полиэдров MnO_6 структуры TlMnO_3 .

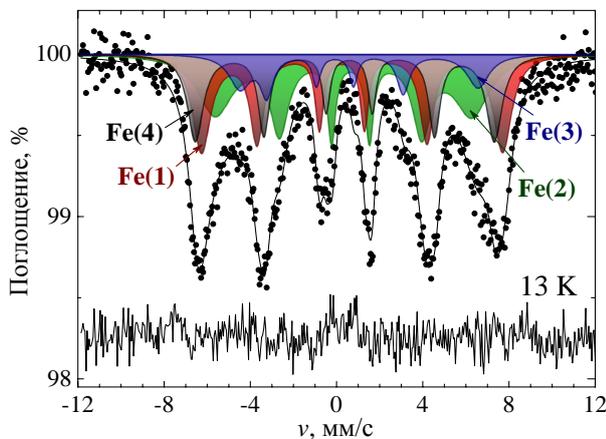


Рис. 11. Мессбауэровский спектр манганита $\text{TlMn}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ при $T \ll T_C$.

В разделе 4.2. приводятся результаты мессбауэровского исследования двойных манганитов $\text{AMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Cd}$) и $\text{SrMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{12}$ в магнитоупорядоченной области температур. Ранее для манганита $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ было показано, что при $T < T_N$, наряду с структурной модуляцией (см. § 3.2), возникает несоразмерная геликоидальная магнитная структура с волновым вектором $\mathbf{q}_m = (0, 0, 1.037)$, направленным вдоль гексагональной оси кристалла [3]. Предполагается, что кристаллическая и магнитная модуляции связаны со сложной орбитальной структурой

турой ян-теллеровских центров Mn(1) и Mn(2), образующих квадратную и октаэдрическую подрешетки манганита, соответственно [3].

В отличие от $AMn_{1-x}^{57}Fe_xO_3$ ($A = Bi, Tl$), мессбауэровские спектры всех трех двойных манганитов, имеющие очень схожие профили (рис. 12), не могут быть представлены в виде суперпозиции конечного числа зеемановских компонент, которые можно было бы соотнести с дискретными неэквивалентными кристаллическими или магнитными позициями зондовых катионов железа. Сильное уширение и асимметрия линий наблюдаемой магнитной структуры спектров указывают на непрерывное распределение статических или динамических сверхтонких параметров ядер ^{57}Fe . Анализ спектров проводился с учетом модуляции длин связей ($Mn-O_i$) в искаженных октаэдрических полиэдрах ($Mn^{3+}O_6$), приводящей к перераспределению плотности $3d$ -электронов катионов Mn^{3+} , заселяющих e_g -орбиталь основного состояния:

$$\Psi(\theta) = \cos(\theta/2) |z^2 - r^2\rangle + \sin(\theta/2) |x^2 - y^2\rangle, \quad (4)$$

где величина θ , определяющая степень смешивания $|z^2 - r^2\rangle$ и $|x^2 - y^2\rangle$ орбиталей, зависит от степени искажения полиэдров (MnO_6): $\tan(\theta) = \sqrt{3}(x-y)/(2z-x-y)$, где x, y, z - длины связей ($Mn-O$) вдоль соответствующих направлений. Периодическое изменение угла θ вдоль направления распространения магнитной геликоиды ($\mathbf{Q} \parallel \mathbf{c}$) вызывает изменение степени гибридизации орбиталей (4) катионов Mn^{3+} и, тем самым, влияет на эффективность их перекрывания с e_g -орбиталями ближайших с марганцем катионов железа. Принимая во внимание данные нашего исследования $AMn_{1-x}^{57}Fe_xO_3$ ($A = Bi, Tl$) (см. § 3.2), даже незначительное изменение в окружении зондовых катионов Fe^{3+} орбитальной структуры ближайших с ними катионов марганца (рис. 10 - 11) проявляется в мессбауэровских спектрах в виде дискретных релаксационных зеемановских компонент. Предполагается, что в случае манганитов $AMn_{7-x}^{57}Fe_xO_{12}$ с модулированной кристаллической структурой подобный эффект будет проявляться в виде непрерывного распределения таких параметров мессбауэровских спектров, как отношение частот релаксации Ω_{21}/Ω_{12} , зависящее от числа и силы обменных связей $Fe-O-Mn$.

Нами была реализована модельная расшифровка всех низкотемпературных спектров рассматриваемых двойных манганитов (рис. 12). Модуляция отношения Ω_{21}/Ω_{12} аппроксимировалась в виде гармонических функций, схожих с соответствующим выражением (1) для модуляции значений квадрупольного расщепления. Для учета гели-

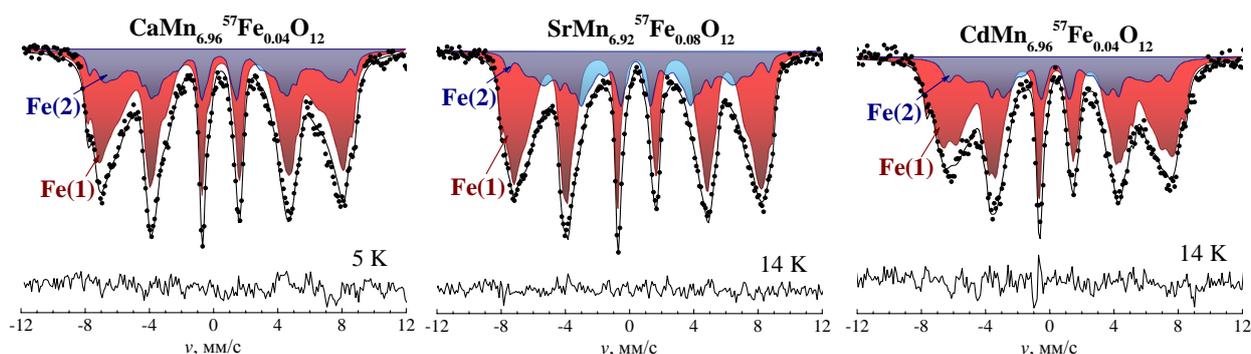


Рис. 12. Мессбауэровские спектры манганитов $CaMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$, $SrMn_{6.92}^{57}Fe_{0.08}O_{12}$ и $CdMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$ при $T \ll T_N$.

коидальной магнитной структуры было получено выражение квадрупольного смещения ε компонент зеемановской структуры как функции угла поворота (ϑ) магнитного момента катиона железа в плоскости геликоиды:

$$\varepsilon(\vartheta) = (eQV_{ZZ} \sin^2 \Theta)[3 \cos^2 \vartheta - 1]/8 + eQV_{ZZ}(\sin^2 \Theta - 1)/8, \quad (5)$$

где первое слагаемое описывает изменение квадрупольного смещения при движении вдоль направления распространения геликоиды, а второе слагаемое зависит от угла Θ между направлением главной компоненты V_{ZZ} тензора ГЭП в кристалле и нормалью к плоскости геликоиды ($V_{XX} = V_{YY}$), eQ - квадрупольный момент ядра ^{57}Fe . Экспериментальные спектры аппроксимировались в виде суперпозиции большого количества (N) зеемановских секстетов, каждый из которых имеет свой набор параметров $\varepsilon(\vartheta_i)$ и $p(\vartheta_i)$ ($p \equiv \Omega_{21}/\Omega_{12}$), при этом значения $\vartheta_i = n_i \times (\pi/2N)$ ($n_i = 0, 1, \dots, N$) равномерно заполняют интервал $0 \leq \vartheta \leq \pi/2$ (гармоническое приближение). Учет модуляции динамических (p) и статических (ε) сверхтонких параметров позволил добиться удовлетворительного описания всех экспериментальных спектров (рис. 12). В работе проводится анализ полученных из обработки спектров зависимостей модуляции сверхтонких параметров с привлечением данных о магнитной и кристаллической структуре исследуемых манганитов.

Основные результаты и выводы

1. Впервые синтезированы и охарактеризованы (кристаллическая структура, температуры структурных и магнитных фазовых переходов) новые фазы поликристаллических образцов манганитов TlMnO_3 и $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$). Разработаны методы введения в их структуру мессбауэровских зондовых атомов ^{57}Fe .

2. Установлено, что зондовые атомы железа не оказывают существенного влияния на структурные параметры и на значения температур магнитных фазовых переходов (T_N, T_C) исследуемых манганитов. Однако введение атомов железа приводит к существенному понижению значений температур структурных фазовых переходов, связанных с орбитальным (T_{OO}) и зарядовым (T_{CO}) упорядочениями.

3. Впервые для манганитов $\text{AMn}_{7-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($A = \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Pb}; x = 0.04, 0.08$) показано, что ниже температуры зарядового упорядочения (T_{CO}) зондовые катионы $^{57}\text{Fe}^{3+}$ занимают в ромбоэдрической структуре ($R\bar{3}$) этих оксидов две кристаллографически неэквивалентные позиции, указывая на образование при $T < T_{CO}$ в октаэдрической подрешетке марганца индивидуальных зарядовых состояний Mn^{3+} и Mn^{4+} .

4. Установлено, что для манганитов $\text{AMn}_{7-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($A = \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Pb}; x = 0.04, 0.08$) в области температуры структурного фазового перехода $R\bar{3} \leftrightarrow \text{Im}\bar{3}$ сосуществуют ромбоэдрическая ($R\bar{3}$) и кубическая ($\text{Im}\bar{3}$) фазы. Показано, что с увеличением температуры происходит “зарождение” и постепенное увеличение относительного содержания кубической фазы, в которой за счет электронного обмена $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ все позиции в октаэдрической подрешетке становятся эквивалентными.

5. Впервые на основании данных о модулированной кристаллической структуре $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ проведены теоретические расчеты компонент тензора градиента электриче-

ского поля (ГЭП) в позициях $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, которые позволили объяснить наблюдаемые “аномалии” в поведении сверхтонких параметров зондовых атомов ^{57}Fe в изоструктурных манганитах $\text{AMn}_{7-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Sr}$; $x = 0.04, 0.08$).

6. Показано, что полученное из мессбауэровских спектров $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ высокое значение поляризуемости $\alpha_{\text{Bi}} = 8.5 \text{ \AA}^3$ связано с проявлением стереохимической активности неподеленной $6sp^n$ -электронной пары катионов Bi^{3+} . В случае же двойного манганита $\text{PbMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ расчеты ГЭП на ядрах ^{57}Fe показали отсутствие дипольного момента катионов Pb^{2+} ($\alpha_{\text{Pb}} \approx 0$), свидетельствуя о полном подавлении стереохимической активности неподеленной пары свинца, имеющей в основном s -характер.

7. Показано, что стабилизация зондовых катионов Fe^{3+} в октаэдрической подрешетке манганитов $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ и $\text{TlMn}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ сопровождается фрустрацией их магнитных моментов, в результате которой образуются магнитно-неэквивалентные позиции. Полученные результаты согласуются с моделью $d_z^2/d_{x^2-y^2}$ -орбитального упорядочения катионов Mn^{3+} , объясняющей необычный характер магнитного упорядочения в исследуемом классе манганитов.

8. Показано, что сложная магнитная структура мессбауэровских спектров манганитов $\text{AMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Cd}$) и $\text{SrMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ может быть объяснена с привлечением ранее полученных данных для модулированной кристаллической и геликоидальной магнитной структуры $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$. Схожий для всех двойных манганитов профиль земановской структуры спектров зондовых атомов ^{57}Fe указывает на общий для них механизм формирования неколлинеарной магнитной структуры, в котором существенную роль играет структурная модуляция обменных связей Mn-O-Mn .

Цитируемая литература

1. G. Demazeau. // J. Phys.: Condens. Matter. **2002**. v. 14 (44). p. 11031-11035.
2. M. E. Matsnev, V. S. Rusakov. // AIP Conf. Proc. **2012**. v. 1489. p. 178-185.
3. N.J. Perks, R.D. Johnson *et al.* // Nat. Commun. **2012**. v. 3. p. 1277.
4. W. Sławiński, R. Przeniosło *et al.* // J. Phys.: Cond. Mat. **2010**. v. 22. p. 186001.
5. G.A. Stewart, H.A. Salama *et al.* // Hyperfine Interact. **2015**. v. 230. p. 195.
6. L.E. Gonchar and A.E. Nikiforov // Phys. Rev. B. **2013**. v. 88. p. 094401.
7. M. Blume and J. A. Tjon // Phys. Rev. **1968**. v. 165. p. 446.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Glazkova I.S., Belik A.A., Sobolev A.V., Presniakov I.A. // ^{57}Fe Mössbauer investigation of multiferroics $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ and $\text{BiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ // AIP Conference Proceedings. 2014. V. 1622. P. 109-113.
2. Yi Wei, Kumagai Y., Spaldin N.A., Matsushita Y., Sato A., Presniakov I.A., Sobolev A.V., Glazkova I.S., and Belik A.A. // Perovskite-structure TlMnO_3 : a new manganite with new properties // Inorganic Chemistry. 2014. V. 53. P. 9800-9808.
3. Glazkova Y.S., Terada N., Matsushita Y., Katsuya Y., Tanaka M., Sobolev A.V., Presniakov I.A., Belik A.A. // High-pressure synthesis, crystal structures, and properties of

CdMn₇O₁₂ and SrMn₇O₁₂ perovskites // *Inorganic Chemistry*. 2015. V. 54. № 18. P. 9081-9091.

4. Глазкова Я.С., Белик А.А., Соболев А.В., Пресняков И.А. // Исследование особенностей локальной кристаллографической структуры мультиферроика BiMnO₃ методами зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ⁵⁷Fe // *Неорганические материалы*. 2016. Т. 52. № 5. С. 546-550.

5. Belik A.A., Glazkova Y.S., Katsuya Y., Tanaka M., Sobolev A.V., Presniakov I.A. // Low-temperature structural modulations in CdMn₇O₁₂, CaMn₇O₁₂, SrMn₇O₁₂, and PbMn₇O₁₂ perovskites studied by synchrotron X-ray powder diffraction and Mossbauer spectroscopy // *Journal of Physical Chemistry C*. 2016. V. 120. № 15. P. 8278-8288.

6. Terada N., Glazkova Y.S., Belik A.A. // Differentiation between ferroelectricity and thermally stimulated current in pyrocurrent measurements of multiferroic MMn₇O₁₂ (M=Ca, Sr, Cd, Pb) // *Physical Review B*. 2016. V. 93. P. 155127-1-6.

7. Belik A.A., Glazkova Y.S., Terada N., Matsushita Y., Sobolev A.V., Presniakov I.A., Tsujii N., Nimori S., Takehana K., Imanaka Y. // Spin-driven multiferroic properties of PbMn₇O₁₂ perovskite // *Inorganic Chemistry*. 2016. V. 55. № 12. P. 6169-6177.

8. Глазкова Я.С. // Мессбауэровская диагностика ядер зондовых атомов ⁵⁷Fe мультиферроика BiMnO₃ // Тезисы XXI международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных “Ломоносов”, Москва, 2014, с. 17.

9. Glazkova I.S., Belik A.A., Sobolev A.V., Presniakov I.A. // ⁵⁷Fe Mössbauer investigation of multiferroics BiMn_{0.96}⁵⁷Fe_{0.04}O₃ and BiMn_{0.7}Fe_{0.3}O₃ // *International conference Mössbauer Spectroscopy in Materials Science - Book of abstracts*, Hlohovec, Czech Republic, 2014, p. 80.

10. Glazkova I.S., Belik A.A., Sobolev A.V., Presnyakov I.A. // ⁵⁷Fe probe Mossbauer investigation of BiMnO₃ multiferroic // *Moscow International Symposium on Magnetism - Book of abstracts*, Moscow, Russia, 2014, p. 258.

11. Глазкова Я.С., Белик А.А., Соболев А.В., Пресняков И.А. // Зондовая мессбауэровская спектроскопия перовскитоподобных манганитов // Сборник материалов XIII международной конференции “Мессбауэровская спектроскопия и её применения”, Суздаль, 2014, с. 26.

12. Глазкова Я.С., Белик А.А., Соболев А.В., Пресняков И.А., Русаков В.С. // Зондовая мессбауэровская спектроскопия на ядрах ⁵⁷Fe как инструмент для исследования особенностей локальных кристаллографической и магнитной структур манганитов AMnO₃ (A = Bi³⁺, Tl³⁺) // Тезисы XIII конференции молодых учёных “Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и электропроводящие материалы”, Звенигород, 2014, с. 51.

13. Глазкова Я.С. // Зондовая мессбауэровская диагностика манганита TlMnO₃ // Тезисы XXII международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных “Ломоносов”, Москва, 2015, с. 15.

14. Glazkova I.S., Belik A.A., Sobolev A.V., Presniakov I.A. // ⁵⁷Fe probe Mössbauer studies of perovskite-like AMnO₃ manganites (A = Bi³⁺, Tl³⁺) // *International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect - Book of abstracts*, Hamburg, Germany, 2015, p. 134.

15. Глазкова Я.С., Белик А.А., Соболев А.В., Пресняков И.А. // Зондовая мессбауэровская диагностика двойных манганитов AMn₇O₁₂ (A = Sr, Cd, Pb) // Тезисы XIV конференции молодых учёных “Актуальные проблемы неорганической химии: Перспективные методы синтеза веществ и материалов”, Звенигород, 2015, с. 62.

16. Glazkova I.S., Belik A.A., Sobolev A.V., Presniakov I.A. // ^{57}Fe Mössbauer study of double manganites $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$) // 20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements - Book of abstracts, Zaragoza, Spain, p. 72-73.
17. Glazkova I.S., Belik A.A., Sobolev A.V., Presniakov I.A. // Mössbauer investigation of low-temperature structural modulations in $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, $\text{SrMn}_7\text{O}_{12}$ and $\text{CdMn}_7\text{O}_{12}$ perovskites // 20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements - Book of abstracts, Zaragoza, Spain, p. 242.
18. Я.С. Глазкова, А.А. Белик, А.В. Соболев, И.А. Пресняков // Мессбауэровское исследование структурных модуляций в манганитах $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$) // Сборник материалов XIV международной конференции “Мессбауэровская спектроскопия и её применения”, Казань, 2016, с. 45.
19. Я.С. Глазкова, А.А. Белик, А.В. Соболев, И.А. Пресняков // Мессбауэровское исследование низкотемпературных структурных модуляций в двойных манганитах $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$) // Тезисы XV конференции молодых учёных “Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники”. Звенигород, 2016, с. 43–44.

* * *

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю к.х.н. **А. В. Соболеву** за воспитание и постоянную поддержку. Автор искренне признательна научному руководителю к.х.н. **А. А. Белику** за плодотворное сотрудничество и бесценный опыт, полученный при выполнении работы в Национальном Институте Наук о Материалах (NIMS, Цукуба, Япония). Автор выражает благодарность всем сотрудникам лаборатории “Ядерно-химического материаловедения” кафедры радиохимии химического факультета МГУ за сделанные ими конструктивные замечания. Автор благодарит проф. **В. С. Русакова** за измерение мессбауэровских спектров при гелиевых температурах. Особую благодарность автор выражает д.ф.-м.н. **И. А. Преснякову** за предложенную тему исследований, неоценимую помощь в критическом анализе полученных результатов и поддержку на всем протяжении выполнения работы.