



**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 15<sup>00</sup> 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 удается 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, бóльшую 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” (Сапарога, 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
$\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$	6 ГПа, 1373 К, 1 час	$C2/c$ , №15
$\text{TlMn}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$	$\text{Tl}_2\text{O}_3$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$	6 ГПа, 1500 К, 2 часа	$P\bar{1}$ , №2
$\text{SrMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$	$4H\text{-SrMnO}_3$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$	6 ГПа, 1573 К, 2 часа	$R\bar{3}$ , №148
$\text{CdMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$	$\text{CdO}$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{MnO}_2$ , $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$	6 ГПа, 1373 К, 2 часа	$R\bar{3}$ , №148
$\text{PbMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$	$\text{PbO}$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{MnO}_2$ , $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$	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, $\text{O}_2$	$R\bar{3}$ , №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 ( $2\theta$ ) составлял от  $10^\circ$  до  $80^\circ$ , с шагом  $0.02^\circ$  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  $2\theta$  от  $1^\circ$  до  $60^\circ$  с шагом  $0.003^\circ$ . 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  $\text{N}_2$ . Для уточнения параметров кристаллической решетки методом Ритвельда использовали программу “RIETAN-2000”.

**Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК)** проводили на дифракционном сканирующем калориметре Mettler Toledo DSC1 STAR<sup>e</sup> 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 1T 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

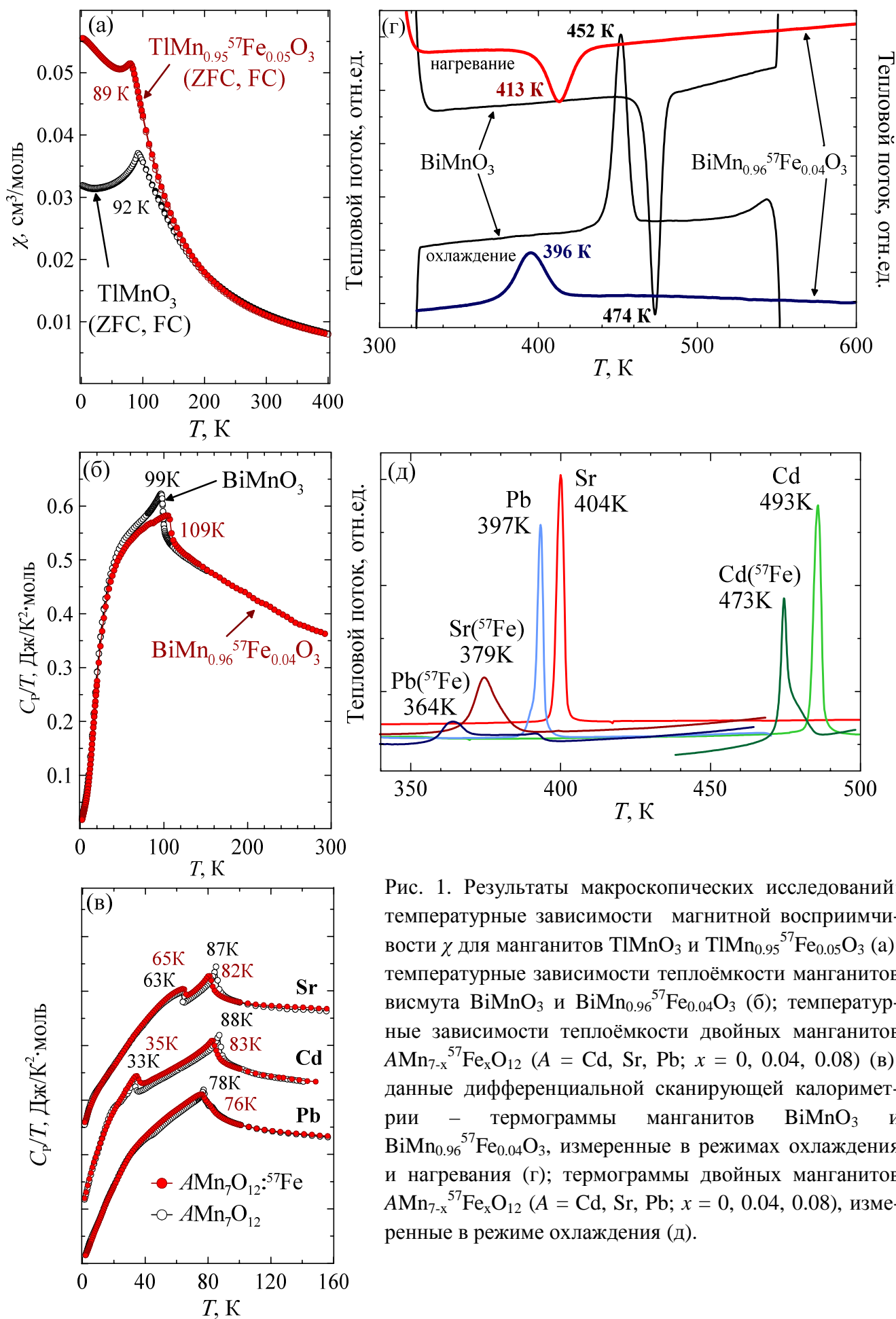


Рис. 1. Результаты макроскопических исследований: температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  для манганитов  $\text{TiMnO}_3$  и  $\text{TiMn}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  (а); температурные зависимости теплоёмкости манганитов висмута  $\text{BiMnO}_3$  и  $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$  (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  $\text{BiMnO}_3$  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 $^{57}\text{Fe}$ в манганитах $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ) и $\text{AMnO}_3$ ( $A = \text{Tl}, \text{Bi}$ )

В разделе 3.1. изложены результаты мессбауэровских исследований на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  локальной кристаллографической структуры семейства манганитов  $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ) в парамагнитной области температур, включающей точку ( $T_{\text{CO}}$ ) 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  $\text{AMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Sr}, \text{Pb}$ ) и  $\text{CdMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  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  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающих марганец в октаэдрических позициях  $\text{Mn}^{3+}$  (9e) и  $\text{Mn}^{4+}$  (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  $\Delta_1$  соответствует катионам  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающим ян-теллеровские катионы  $\text{Mn}^{3+}$  в позициях 9e с искаженным октаэдрическим окружением. Квадрупольный дублет Fe(2) с наименьшим расщеплением ( $\Delta_2$ ) относится к катионам  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающим катионы  $\text{Mn}^{4+}$  (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  $\text{Fe}^{3+}$ , обладающих “сферически-симметричной”

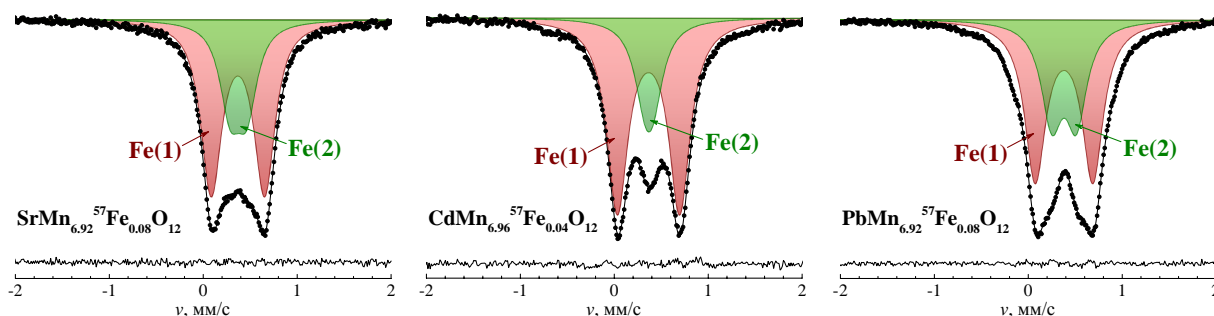


Рис. 2. Мессбауэровские спектры манганитов  $\text{SrMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ ,  $\text{CdMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  и  $\text{PbMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$  при  $T = 300$  К.

электронной оболочкой, замещать марганец в практически неискаженных полиэдрах ( $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ ).

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	$\delta$ , 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  $\text{Fe}^{3+}$  локализуются в двух кристаллографических позициях двойных манганитов, соответствующих октаэдрически координированным катионам  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Этот результат не согласуется с данными ранее проведенных мессбауэровских исследований зондовых ядер  $^{57}\text{Fe}$  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 ( $\Delta$ ), 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  $\text{Fe}^{3+}$ , 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

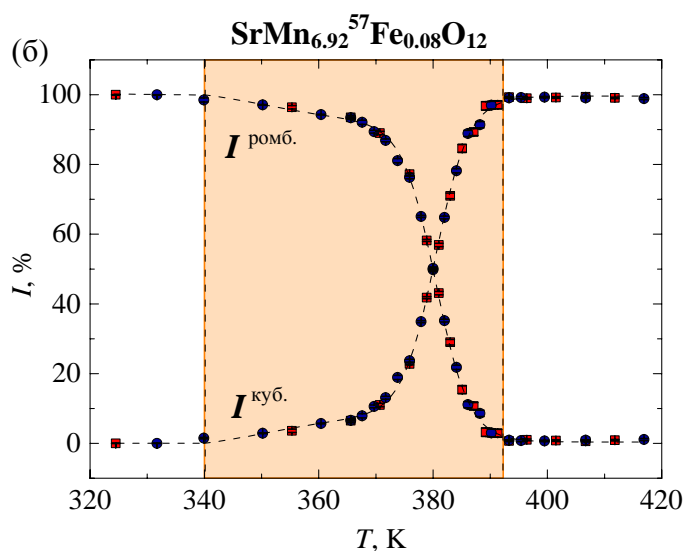
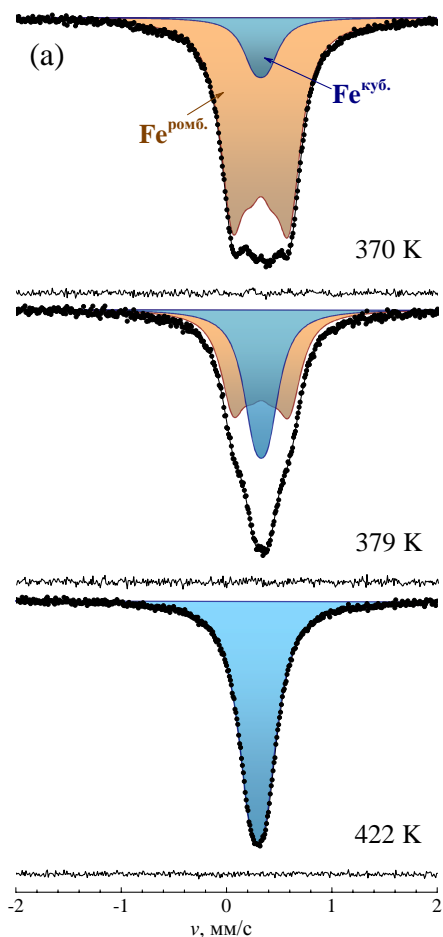


Рис. 3. Изменение мессбауэровских спектров манганита  $\text{SrMn}_{6.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$  в области температур структурного фазового перехода  $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$  (а); температурные зависимости относительных интенсивностей парциальных спектров  $\text{Fe}^{\text{ромб.}}$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

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

В разделе 3.2. представлены результаты анализа мессбауэровских спектров манганитов  $\text{AMn}_{6.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) и  $\text{CdMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  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  $\text{Fe}^{3+}$ , 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  $^{57}\text{Fe}$  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  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  (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-

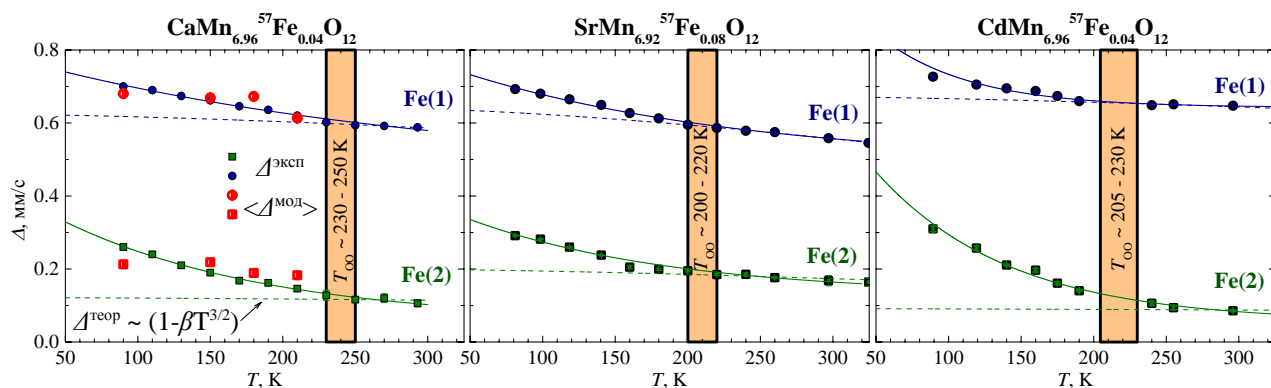


Рис. 4. Температурные зависимости экспериментальных ( $\Delta^{\text{эксп}}$ ) и теоретических величин квадрупольных расщеплений в двойных манганитах  $\text{AMn}_{7-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}$ ).

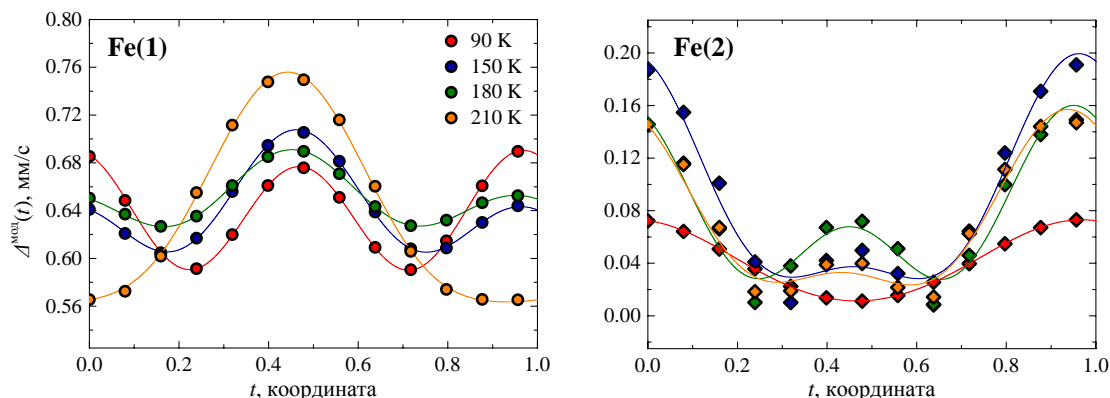


Рис. 5. Изменение теоретических значений квадрупольных расщеплений  $\Delta_1^{\text{мод}}$  и  $\Delta_2^{\text{мод}}$  в манганите  $\text{CaMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  от координаты ( $t$ ) вдоль вектора распространения модуляции  $q_c$  при различных температурах.

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  $^{57}\text{Fe}$  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  $\text{Mn}^{3+}$ , 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 ( $\delta_i$ ) 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  $\text{TlMnO}_3$  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  $\text{Mn}^{3+}(i)$ .

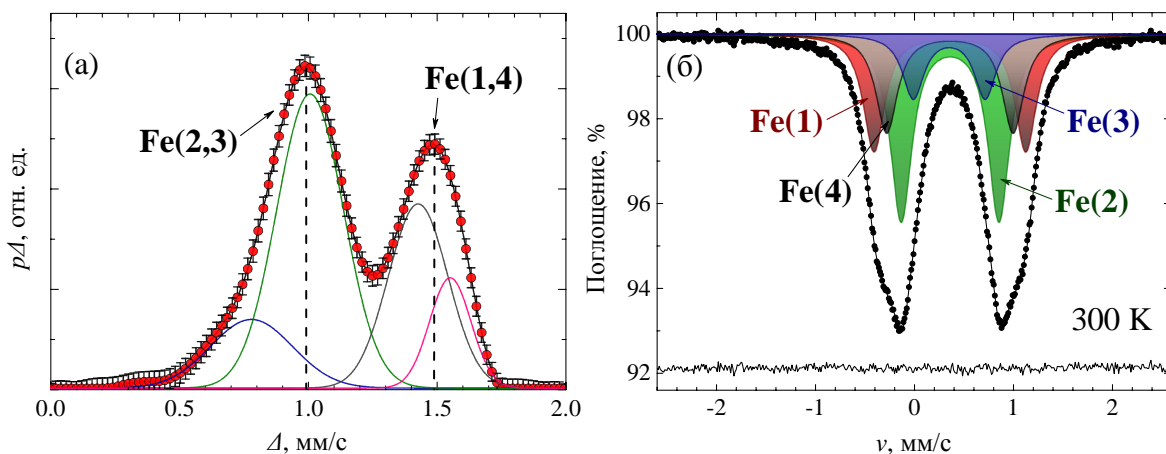


Рис. 6. Анализ мессбауэровского спектра манганита  $\text{TlMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  при  $T = 300$  К: восстановленная функция распределения  $p(\Delta)$  квадрупольных расщеплений ( $\Delta$ ) (а); суперпозиция четырёх квадрупольных дублетов (б).



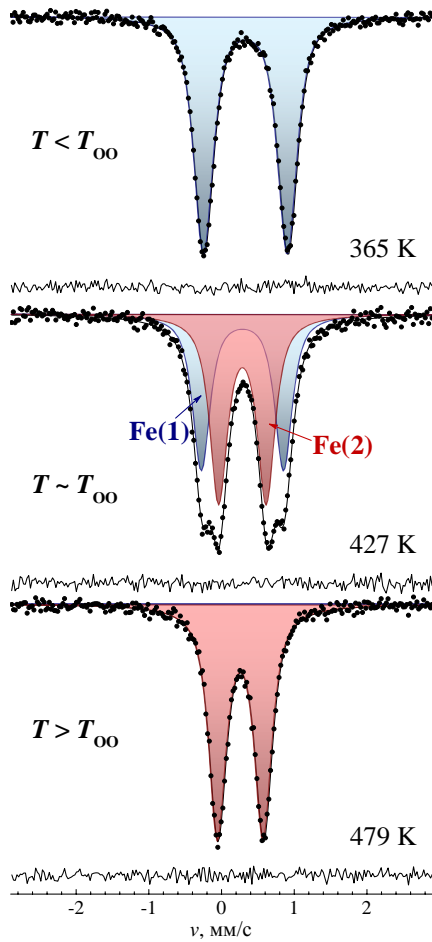


Рис. 7. Мессбауэровские спектры манганита  $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ , измеренные в режиме “нагрева” вблизи температуры орбитального упорядочения  $T_{00}$ .

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	$\delta$ , 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	$\delta$ , мм/с	$\Delta^{\text{эксп}}$ , мм/с	$\Delta^{\text{теор}}$ , мм/с	$\Gamma_{1/2}$ , мм/с	$\alpha_{\text{Bi}}$ , $\text{Å}^3$
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  $\text{TlMnO}_3$  ( $P\bar{1}$ ) по сравнению с орторомбическими манганитами  $\text{RMnO}_3$  ( $Pbnm$ ) проявляется в мессбауэровских спектрах введенных в их структуру зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  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 ( $\text{TlO}_6$ ) и, как следствие, к изменению пространственной топологии подрешетки марганца.

Несмотря на наличие в структуре  $\text{BiMnO}_3$  двух позиций катионов  $\text{Mn}^{3+}$ , 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  $\text{Mn}^{3+}$  ( $T > T_{00}$ ) 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  $\text{BiMnO}_3$ , 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 ( $\tilde{V}^{\text{mon}}$ ), значения которого зависят от симметрии кристаллической решетки, необходимо также учитывать дипольные вклады ( $\tilde{V}^{\text{dip}}$ ), 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  $\alpha_{ij}^k$  - 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  $\text{Bi}^{3+}$  ( $\alpha_{\text{Bi}} \approx 8.5 \text{ \AA}^3$ ), которые остаются практически неизменными по обе стороны от точки структурного фазового перехода. Предполагается, что высокое значение  $\alpha_{\text{Bi}}$  связано с проявлением стереохимической активности неподеленной  $6s^1$ -электронной пары катионов  $\text{Bi}^{3+}$ , которая может быть одной из основных причин низкой симметрии рассматриваемого манганита (два типа позиций  $\text{Mn}^{3+}$ ). Примечательно, что проведение аналогичных расчетов ГЭП в случае двойного манганита  $\text{PbMn}_7\text{O}_{12}$ , содержащего катионы  $\text{Pb}^{2+}$  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  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  в рассматриваемых манганитах (рис. 8).

Таким образом, представленные результаты показывают, что параметры электрических сверхтонких взаимодействий зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  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.

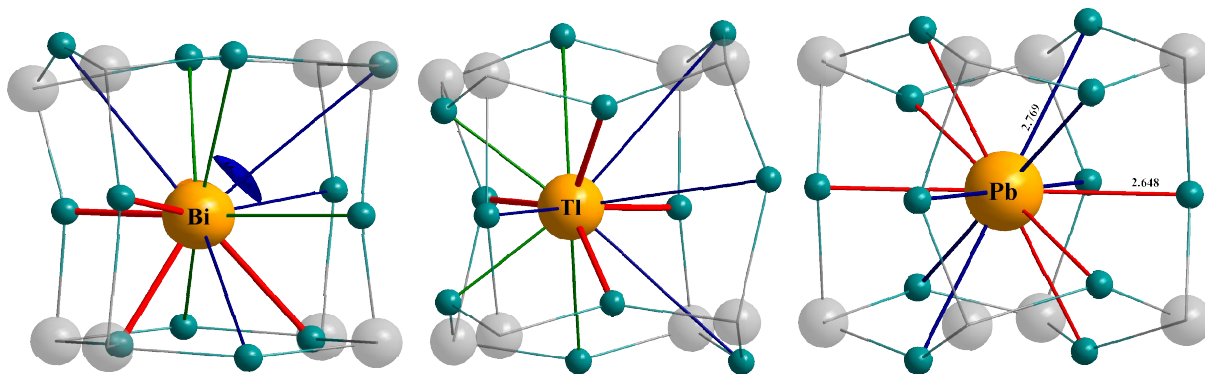


Рис. 8. Локальное кристаллографическое окружение катионов  $A$  ( $Bi$ ,  $Tl$ ,  $Pb$ ) в манганитах  $BiMnO_3$ ,  $TlMnO_3$  и  $PbMn_7O_{12}$ . Группы коротких, средних и длинных связей  $A$ - $O$  обозначены красным, зелёным и синим соответственно. Сегмент шара синего цвета для  $BiMnO_3$  схематично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

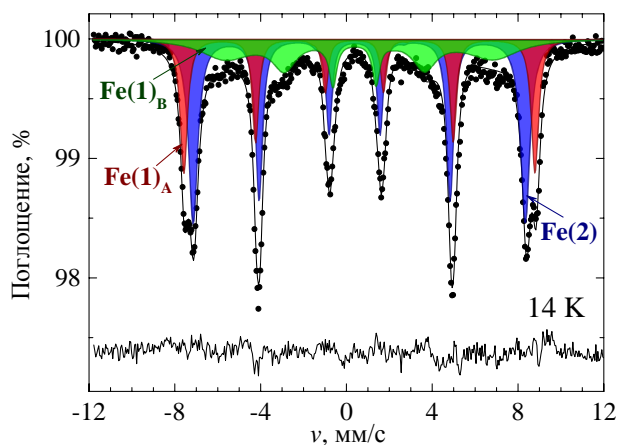


Рис. 9. Мессбауэровский спектр манганита  $BiMn_{0.96}^{57}Fe_{0.04}O_3$  при  $T \ll T_C$ .

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.

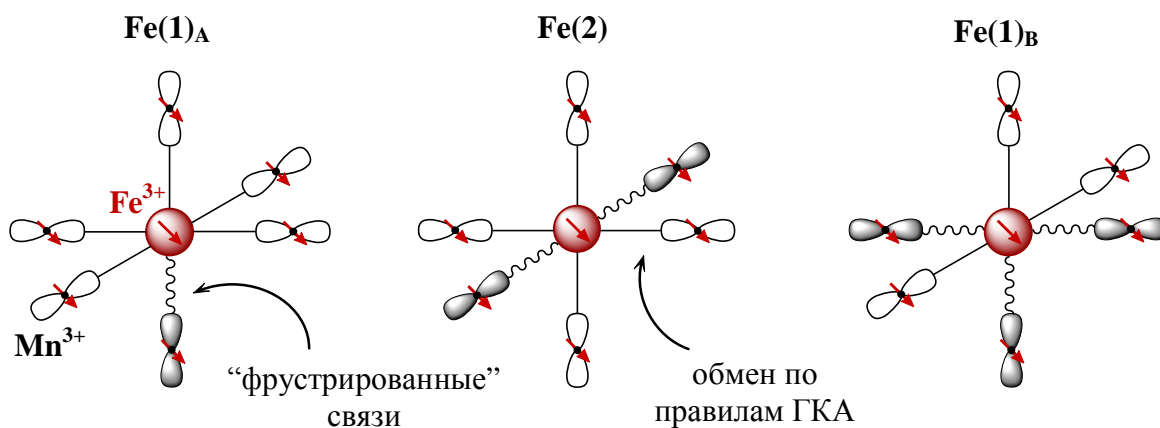


Рис. 10. Схематичное изображение локального магнитного окружения зондовых катионов  $^{57}Fe^{3+}$  в структуре манганита  $BiMnO_3$ .

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 ( $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $H_{hf}$ ) парциальных спектров, использовались заселенности ( $n_1$ ,  $n_2$ ) основного “1” и возбужденного “2” состояний, а также частоты релаксации  $\Omega_{12}$  ( $1 \rightarrow 2$ ) и  $\Omega_{21}$  ( $2 \rightarrow 1$ ) 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

$\text{Fe}^{3+}$  и подрешеткой марганца. Значение частоты релаксации спинов катионов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\langle\Omega\rangle \approx 360$  МГц), образующих три фрустрированные связи, сопоставимое по порядку величины с частотой ларморовой прецессии  $\Omega_L \approx 74.5$  МГц ядерных спинов  $^{57}\text{Fe}$  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	$\delta$ , мм/с	$\varepsilon$ , мм/с	$H_{\text{hf}}$ , кЭ	$\langle\Omega\rangle$ , МГц	$\Omega_{21}/\Omega_{12}$	$I$ , %
$\text{Fe}(1)_A \rightarrow \text{Mn}1$	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  $\text{Fe}^{3+}$ , 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  $\text{TlMnO}_3$ , в которой примесные катионы  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{MnO}_6$  структуры  $\text{TlMnO}_3$ .

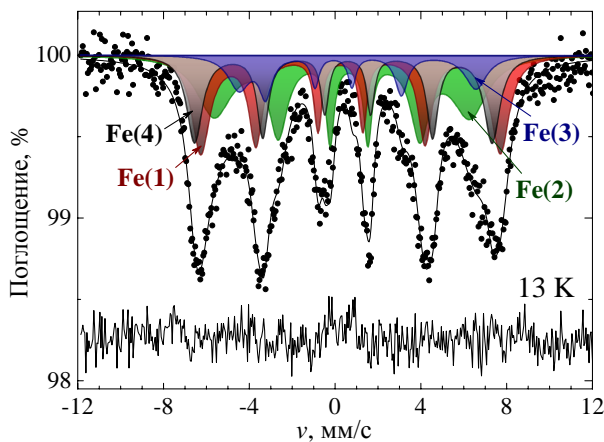


Рис. 11. Мессбауэровский спектр манганита  $\text{TlMn}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  при  $T \ll T_C$ .

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 струк-

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  $\theta$ , 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  $\theta$  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  $\Omega_{21}/\Omega_{12}$ , 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  $\Omega_{21}/\Omega_{12}$  аппроксимировалась в виде гармонических функций, схожих с соответствующим выражением (1) для модуляции значений квадрупольного расщепления. Для учета гели-

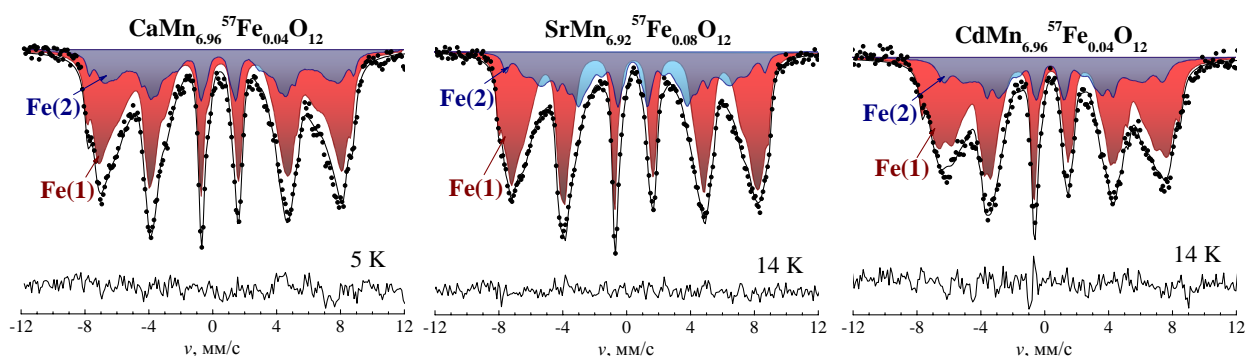


Рис. 12. Мессбауэровские спектры манганитов  $CaMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$ ,  $SrMn_{6.92}^{57}Fe_{0.08}O_{12}$  и  $CdMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$  при  $T \ll T_N$ .

коидальной магнитной структуры было получено выражение квадрупольного смещения  $\varepsilon$  компонент зеемановской структуры как функции угла поворота ( $\vartheta$ ) 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  $\Theta$  между направлением главной компоненты  $V_{ZZ}$  тензора ГЭП в кристалле и нормалью к плоскости геликоиды ( $V_{XX} = V_{YY}$ ),  $eQ$  - квадрупольный момент ядра  $^{57}\text{Fe}$ . 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 ( $\varepsilon$ ) 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  $\text{TMnO}_3$  и  $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ). Разработаны методы введения в их структуру мессбауэровских зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$ .

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  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ .

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  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , которые позволили объяснить наблюдаемые “аномалии” в поведении сверхтонких параметров зондовых атомов  $^{57}Fe$  в изоструктурных манганитах  $AMn_{7-x}^{57}Fe_xO_{12}$  ( $A = Ca, Cd, Sr$ ;  $x = 0.04, 0.08$ ).

6. Показано, что полученное из мессбауэровских спектров  $BiMn_{0.96}^{57}Fe_{0.04}O_3$  высокое значение поляризуемости  $\alpha_{Bi} = 8.5 \text{ \AA}^3$  связано с проявлением стереохимической активности неподеленной  $6sp^n$ -электронной пары катионов  $Bi^{3+}$ . В случае же двойного манганита  $PbMn_{6.92}^{57}Fe_{0.08}O_{12}$  расчеты ГЭП на ядрах  $^{57}Fe$  показали отсутствие дипольного момента катионов  $Pb^{2+}$  ( $\alpha_{Pb} \approx 0$ ), 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  $BiMn_{0.96}^{57}Fe_{0.04}O_3$  и  $TlMn_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$  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  $AMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$  ( $A = Ca, Cd$ ) и  $SrMn_{6.92}^{57}Fe_{0.08}O_{12}$  может быть объяснена с привлечением ранее полученных данных для модулированной кристаллической и геликоидальной магнитной структуры  $CaMn_7O_{12}$ . 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  $BiMn_{0.96}^{57}Fe_{0.04}O_3$  and  $BiMn_{0.7}Fe_{0.3}O_3$  // 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

CdMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> and SrMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> 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 BiMnO<sub>3</sub> методами зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах <sup>57</sup>Fe // *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 CdMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub>, CaMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub>, SrMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub>, and PbMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> 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 MMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> (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 PbMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> perovskite // *Inorganic Chemistry*. 2016. V. 55. № 12. P. 6169-6177.

8. Глазкова Я.С. // Мессбауэровская диагностика ядер зондовых атомов <sup>57</sup>Fe мультиферроика BiMnO<sub>3</sub> // 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. // <sup>57</sup>Fe Mössbauer investigation of multiferroics BiMn<sub>0.96</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.04</sub>O<sub>3</sub> and BiMn<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> // *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. // <sup>57</sup>Fe probe Mossbauer investigation of BiMnO<sub>3</sub> 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 <sup>57</sup>Fe как инструмент для исследования особенностей локальных кристаллографической и магнитной структур манганитов AMnO<sub>3</sub> (A = Bi<sup>3+</sup>, Tl<sup>3+</sup>) // 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 TlMnO<sub>3</sub> // 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. // <sup>57</sup>Fe probe Mössbauer studies of perovskite-like AMnO<sub>3</sub> manganites (A = Bi<sup>3+</sup>, Tl<sup>3+</sup>) // *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 AMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> (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. //  $^{57}\text{Fe}$  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.