

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА**

---

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**Кафедра радиохимии**

На правах рукописи

УДК 546.05+543.429.3+537.9

**ГЛАЗКОВА ЯНА СЕРГЕЕВНА**

**СИНТЕЗ И ЗОНДОВАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ ДИАГНОСТИКА**

**ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ МАНГАНИТОВ**

**$AMn_7O_{12}$  (A = Ca, Sr, Cd, Pb) и  $AMnO_3$  (A = Tl, Bi)**

**02.00.01 – Неорганическая химия**

**01.04.07 – Физика конденсированного состояния**

**Диссертация**

**на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук**

***Научные руководители:***

***к.х.н., доц. Соболев А.В.***

***к.х.н., с.н.с. Белик А.А.***

**Москва - 2017**

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	1
<b>Глава I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	7
1.1. Оксиды переходных металлов .....	7
1.2. Структурные особенности перовскитов .....	7
1.3. Искажение структуры перовскитов .....	13
1.3.1. Ротационное искажение .....	14
1.3.2. Октаэдрическое искажение .....	17
1.3.3. Искажение параметров кристаллической решётки .....	19
1.4. Физические явления в перовскитах .....	19
1.4.1. Особенности электронной структуры перовскитов .....	20
1.4.2. Эффект Яна-Теллера и орбитальное упорядочение .....	22
1.4.3. Зарядовое упорядочение .....	25
1.4.4. Магнитное (спиновое) упорядочение.....	28
1.5. Синтез перовскитов в условиях высоких давлений и температур .....	35
1.6. Применение зондовой мессбауэровской спектроскопии для исследования локальной структуры перовскитоподобных фаз.....	40
<b>Глава II. СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА</b> .....	44
2.1. Методика синтеза образцов .....	44
2.2. Методы исследования образцов манганитов .....	49
2.3. Результаты “макроскопической” характеристики образцов .....	50

<b>Глава III. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДОВЫХ ЯДЕР <math>^{57}\text{Fe}</math> В МАНГАНИТАХ <math>\text{AMn}_7\text{O}_{12}</math> (<math>A = \text{Ca, Sr, Cd, Pb}</math>) И <math>\text{AMnO}_3</math> (<math>A = \text{Tl, Bi}</math>)</b> .....	67
3.1. Локальная структура и зарядовое упорядочение в перовскитоподобных манганитах $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ( $A = \text{Sr, Cd, Pb}$ ) .....	67
3.2. Орбитальное упорядочение и структурная модуляция в двойных манганитах $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ( $A = \text{Ca, Sr, Cd}$ ).....	80
3.3. Локальная структура и орбитальное упорядочение в манганитах $\text{AMnO}_3$ ( $A = \text{Tl, Bi}$ ).....	90
 <b>Глава IV. МАГНИТНЫЕ СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДОВЫХ ЯДЕР <math>^{57}\text{Fe}</math> В МАНГАНИТАХ <math>\text{AMnO}_3</math> (<math>A = \text{Tl, Bi}</math>) И <math>\text{AMn}_7\text{O}_{12}</math> (<math>A = \text{Ca, Sr, Cd}</math>)</b> .....	104
4.1. Магнитные сверхтонкие взаимодействия зондовых атомов $^{57}\text{Fe}$ в манганитах $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ и $\text{TlMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ .....	104
4.2. Магнитные сверхтонкие взаимодействия зондовых атомов $^{57}\text{Fe}$ в двойных манганитах $\text{AMn}_{7-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ( $A = \text{Ca, Cd, Sr; } x = 0.04,$ 0.08).....	120
 <b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ</b> .....	128
 <b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	130
 <b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> .....	146

## ВВЕДЕНИЕ

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) [1], а также “двойные” манганиты  $AMn_7O_{12}$  ( $A = Ca, Bi$ ) [2, 3], 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 упорядочений, 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 [4], 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  $^{57}\text{Fe}$ .

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 упорядочений 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  $T\text{MnO}_3$  и  $A\text{Mn}_7\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ), позволившие не только синтезировать однофазные образцы, но и стабилизировать в их структуре микроколичества мессбауэровских зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$ .

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  $A\text{Mn}_{7-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ;  $x = 0.04, 0.08$ ) в области температур зарядового упорядочения ( $T < T_{\text{CO}}$ ) индивидуальных валентных состояний  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ .

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

5. Данные теоретического расчета параметров тензора ГЭП на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в модулированной кристаллической решетке  $\text{CaMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ , образующейся в результате кооперативного эффекта Яна-Теллера (орбитального упорядочения) катионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Сравнение с результатами мессбауэровского исследования изоструктурных манганитов  $A\text{Mn}_{7-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Cd}, \text{Sr}$ ;  $x = 0.04, 0.08$ ).

6. Результаты модельной расшифровки и анализа магнитной сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров  $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$  и

$TiMn_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$  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.

# Глава I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Оксиды переходных металлов

Оксиды переходных металлов являются одним из наиболее широко изучаемых классов неорганических твердых материалов благодаря колоссальному разнообразию химических и физических свойств. Примерами необычных магнитных и электронных свойств являются высокотемпературная сверхпроводимость (например, в слоистых купратах  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [5]), колоссальное магнетосопротивление (*CMR*) ( $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ , где  $R$  - редкоземельный металл,  $A$  - щелочноземельный металл [1, 6, 7]), сегнетоэлектричество ( $\text{BaTiO}_3$  [8]) и мультиферроэлектричество ( $\text{BiFeO}_3$  [9] и  $\text{BiMnO}_3$  [10]).

Функциональные характеристики материалов на основе оксидов переходных металлов обусловлены уникальным характером внешних  $3d$ -электронов, благодаря которому возможно образование катионов соответствующих элементов в различных степенях окисления, а также вариация характера связей металл-кислород от почти ионного до ковалентного. Свойства оксидов переходных металлов в большой степени зависят от кристаллической структуры, которая также чрезвычайно разнообразна – оксиды переходных металлов могут иметь структуру типа перовскита, шпинели, или, например, пирохлора. При изменении температуры, давления и химического состава структурный тип оксидов переходных металлов (а, следовательно, и свойства) может меняться.

## 1.2 Структурные особенности перовскитов

Структура перовскита  $\text{ABO}_3$  является достаточно распространенной среди оксидов переходных металлов. Название “перовскит” происходит от минерала перовскита  $\text{CaTiO}_3$ , который, в свою очередь, назван в честь русского коллекционера минералов Л. А. Перовского. Из-за тесной взаимосвязи электронной и магнитной подсистем для перовскитоподобных

оксидов переходных металлов характерно проявление таких разнообразных функциональных свойств, как ферромагнетизм, сегнетоэлектричество, пьезоэлектричество, сверхпроводимость, колоссальное магнетосопротивление и мультиферроэлектричество, что обуславливает возможность их применения в качестве материалов для создания ячеек памяти, топливных элементов, магнитных холодильников, катализаторов... [11].

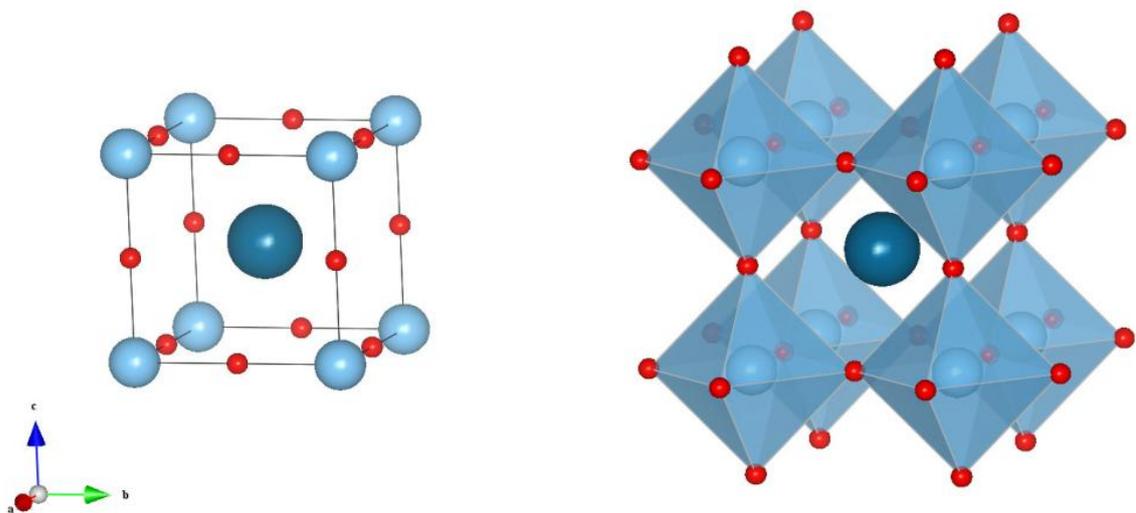
Оксидные фазы со структурой типа перовскита содержат два вида катионов, каждый из которых находится в окружении анионов кислорода. Катионы большего размера ( $A$ ) могут быть катионами щелочноземельных ( $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ) или редкоземельных элементов ( $PЗЭ$ ) и, как правило, имеют додекаэдрическую симметрию, в то время как катионы с меньшим радиусом ( $B$ ) обычно представлены катионами переходных металлов с  $KЧ = 6$  [12]. В качестве количественной меры соответствия размеров катионов  $A$  и  $B$  используют фактор толерантности Гольдшмидта [13]:

$$\tau = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}, \quad (1)$$

где  $R_A$  и  $R_B$  – ионные радиусы большего ( $A$ ) и меньшего ( $B$ ) катионов,  $R_O$  – ионный радиус аниона кислорода ( $R_O = 1.4 \text{ \AA}$  [14]).

Структура типа перовскита достаточно “гибкая” для стабилизации большинства элементов периодической таблицы элементов. Если принимать во внимание твёрдые растворы, число известных перовскитоподобных фаз исчисляется сотнями. Для образования перовскитной структуры при атмосферном давлении необходимо, чтобы фактор толерантности Гольдшмидта ( $\tau$ ) находился в диапазоне от 0.77 до 0.99 [15]. Все производные от структуры перовскита можно разделить на две основные группы: кубические перовскиты и двойные перовскиты.

Идеальный кубический перовскит  $ABO_3$  имеет высокосимметричную структуру и кристаллизуется в пространственной группе  $Pm\bar{3}m$ . Катионы  $B$

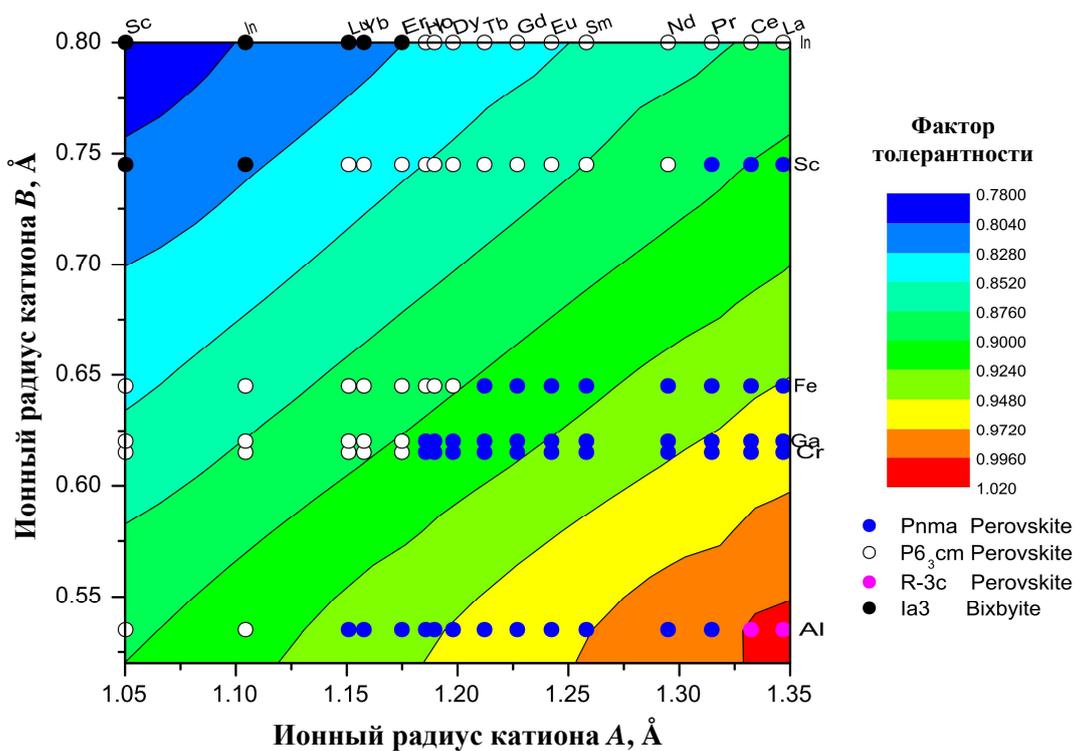


**Рис. 1.** Схематичное изображение структуры кубического перовскита  $ABO_3$ : тёмно-голубым, светло-голубым и красным обозначены катионы  $A$  и  $B$  и анионы кислорода  $O^{2-}$  соответственно.

образуют кислородные октаэдры  $BO_6$ , которые связаны вершинами, а пустоты в каркасе из таких октаэдров заняты большими катионами  $A$  (рис. 1). Например, в структуре титаната стронция  $SrTiO_3$  катионы  $Sr^{2+}$  занимают 12-координационную позицию, в то время как катионы  $Ti^{4+}$  находятся в окружении шести ионов кислорода [16]. В элементарной ячейке идеального перовскита катионы  $A$  и  $B$  имеют координаты  $(0, 0, 0)$  и  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  соответственно, а кислородные анионы находятся в позициях  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ .

Ввиду вариации индивидуальных свойств катионов  $A$  и  $B$  (размера ионного радиуса, степени окисления, электроотрицательности и т.д.), а значит, и величины фактора толерантности Гольдшмидта ( $\tau$ ), возможно образование различных структурных форм перовскита (рис. 2) [17, 18]:

- $\tau = 1$  – идеальная кубическая структура перовскита;
- $0.77 < \tau < 1$  – различные виды искаженной перовскитоподобной структуры; по мере уменьшения значения  $\tau$  наблюдается следующая последовательность структурных искажений: ромбоэдрическое → тетрагональное → орторомбическое;
- $\tau < 0.77$  – перовскитная структура становится неустойчивой, характерно образование других структур (корунда, ильменита);

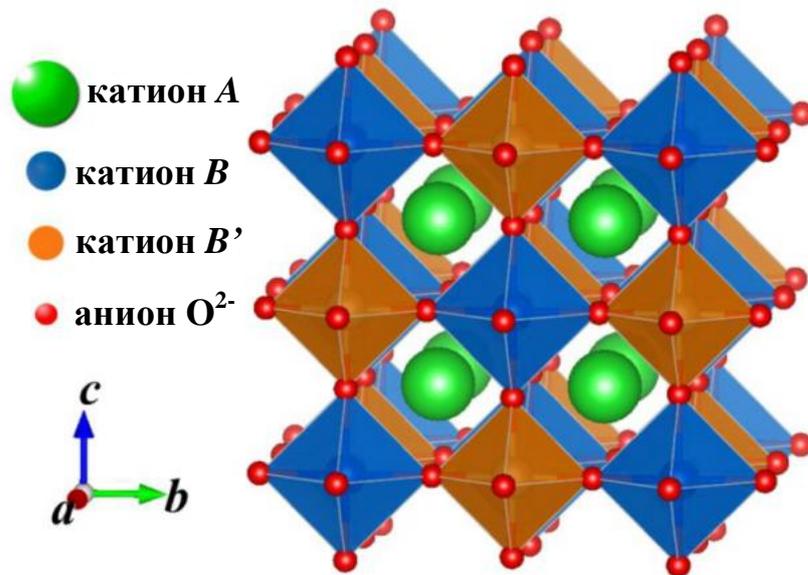


**Рис. 2.** Корелляция значений фактора толерантности Гольдшмидта и соответствующих фаз перовскитов с ионными радиусами катионов A и B [18].

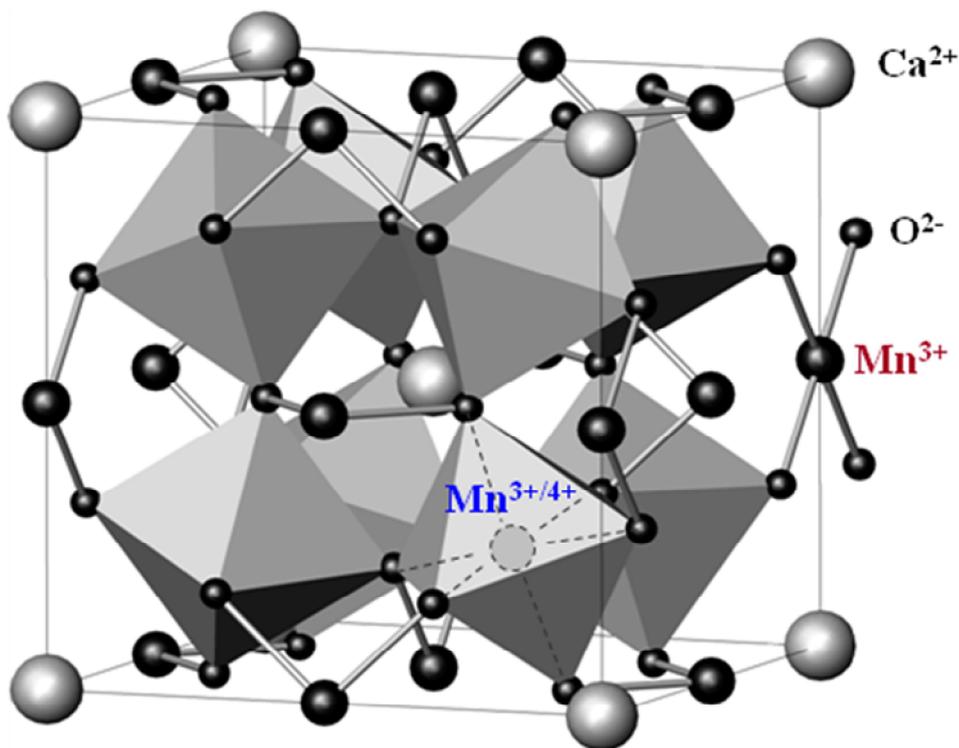
➤  $\tau > 1$  – появление гексагональной структуры, в которой октаэдры  $BO_6$  соединены друг с другом общими ребрами.

Следует отметить, что при комнатной температуре перовскитоподобный сложный оксид может иметь искаженную кристаллическую структуру, а при повышении температуры претерпевать фазовый переход с образованием высокосимметричной кубической решётки, как, например, титанат кальция  $CaTiO_3$  [19].

При замещении половины катионов одного сорта на катионы другого сорта в любой из позиций перовскита  $ABO_3$  происходит их упорядочение и формирование *двойных перовскитов*  $AA'BB'O_6$ . В структуре двойного перовскита происходит удвоение периода кристаллической решетки по сравнению с кубическим [20]. Сложный оксид  $Sr_2FeMoO_6$  является примером упорядоченного двойного перовскита, где катионы железа и молибдена занимают позиции B, а катионы стронция – позиции A [21, 22]. Идеальная кубическая структура двойного перовскита относится к



**Рис. 3.** Схематичное изображение идеальной кубической структуры двойного перовскита  $A_2BB'O_6$ : катионы в позициях  $B$  имеют анионное окружение по типу каменной соли.



**Рис. 4.** Фрагмент структуры двойного манганита  $CaMn_7O_{12}$ : в октаэдрических позициях (подрешётка  $B$ ) находятся разновалентные катионы марганца  $Mn^{3+}$  ( $Mn2$ ) и  $Mn^{4+}$  ( $Mn3$ ). В искаженных “псевдоквадратных” позициях (подрешётка  $C$ ) стабилизируются катионы  $Mn^{3+}$ .

пространственной группе  $Fm\bar{3}m$ , где катионы типов  $B$  и  $B'$  занимают позиции элементарной ячейки  $(0, 0, 0)$  и  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , катионы  $A - (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  (рис. 3). Анионы кислорода при этом находятся в позициях  $(x, 0, 0)$ ,  $x \approx \frac{1}{4}$  [22].

В случае двойных перовскитов  $AA'BB'O_6$  отклонение от идеальной кубической структуры также можно охарактеризовать с помощью фактора толерантности [23]:

$$\tau = \frac{(R_A + R_{A'}) + 2R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_{B'}) + 2R_O}, \quad (2)$$

где  $R_A, R_{A'}, R_B, R_{B'}$  – ионные радиусы соответствующих катионов,  $R_O$  – ионный радиус аниона кислорода.

Если четверть  $A$ -позиций занята исходными катионами, а три четверти занимают ян-теллеровские катионы, то выделяют новую кристаллографическую позицию  $C$ , а общую формулу двойного перовскита в этом случае можно представить в виде  $AC_3B_4O_{12}$ . Примером двойных перовскитов  $AC_3B_4O_{12}$  являются двойные манганиты  $AMn_7O_{12}$ . При этом в позиции  $A$  по-прежнему может стабилизироваться любой катион достаточно большого размера независимо от его зарядового состояния ( $Na^+, Ca^{2+}, Tb^{3+}, Th^{4+}$ ), позицию  $C$  занимают предпочтительно ян-теллеровские катионы ( $Mn^{3+}, Cu^{2+}$ ), а в позиции  $B$  могут находиться катионы  $Mn^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, Mn^{4+}, Ge^{4+}, Ru^{4+}, Ir^{4+}, Ta^{5+}, Sb^{5+}$  [24]. На рисунке 4 представлена структура манганита  $CaMn_7O_{12}$ : в центре кислородного додекаэдра находится крупный катион  $Ca^{2+}$  (сайт  $A$ ), в искаженных “псевдоквадратах”  $CO_4$  находятся катионы трёхвалентного марганца  $Mn^{3+}$ , в подрешётке  $B$  в октаэдрическом окружении находятся разновалентные катионы марганца  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Необходимо отметить, что различие природы катионов в позициях  $A$  и  $C$ , а также ян-теллеровский характер катионов в позициях  $B$  приводит к искажению структуры двойного перовскита и отклонению её от идеальной кубической. Поэтому при комнатной температуре манганит

$\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии (пространственная группа  $R\bar{3}$ ), а при  $T > 450$  К в результате структурного фазового перехода кристаллическая решётка повышает симметрию до кубической (пространственная группа  $Im\bar{3}$ ) [25].

Примечательно, что оксидные фазы с общей формулой  $ABO_3$  также могут формировать структуру типа двойного перовскита, если в позиции  $B$  находятся разновалентные катионы одного элемента. Например, структура двойного перовскита характерна для висмутата бария  $\text{BaBiO}_3$ , т.к. катионы висмута в этом соединении диспропорционируют на  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{5+}$  [26].

### 1.3 Искажение структуры перовскитов

Искажение перовскитоподобной структуры происходит вследствие вариабельности катионов  $A$  и  $B$ , например, несоответствия размера катиона  $A$  размеру додекаэдрической пустоты между кислородными октаэдрами  $\text{BO}_6$ , в центре которой он располагается. Отклонение от идеальной кубической структуры с образованием более низкосимметричной (орторомбической, ромбоэдрической, тетрагональной) решётки представляет собой наиболее общий и часто встречающийся тип искажения в перовскитах [27]. В таблице 1 приведены примеры перовскитов, в которых замещение катионов в позициях  $A$  и  $B$  приводит к изменению симметрии элементарной ячейки. Так, кристаллические структуры перовскитоподобных титанатов  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{BaTiO}_3$  образуются из высокосимметричной кубической структуры  $Pm\bar{3}m$  в результате замещения катионов  $\text{Sr}^{2+}$  на катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в позиции  $A$ . На примере ряда сложных оксидов лантана  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Rh}$ ) показано понижение симметрии кристалла от орторомбической ( $B = \text{Rh}$ ) до ромбоэдрической ( $B = \text{Al}, \text{Ni}$ ) вследствие катионного замещения в позиции  $B$ . Существенное искажение симметрии в висмут-содержащих перовскитах  $\text{BiCrO}_3$  и  $\text{BiMnO}_3$  обусловлено наличием стереохимически активной неподелённой электронной пары у  $\text{Bi}^{3+}$ , благодаря которой катион висмута смещается из центра додекаэдра (позиции  $A$ ), индуцируя кооперативное

смещение окружающих ионов. Именно эта структурная особенность является причиной существования электрической поляризации в этих перовскитах.

Таблица 1. Краткая характеристика кристаллической структуры некоторых перовскитов при комнатной температуре.

Соединение	Сингония	Пространственная группа
SrTiO <sub>3</sub> [28], KTaO <sub>3</sub> [29], BaSnO <sub>3</sub> [30], EuTiO <sub>3</sub> [31]	кубическая	$Pm\bar{3}m$
CaTiO <sub>3</sub> [32], ScAlO <sub>3</sub> [33], CeVO <sub>3</sub> [34], GdFeO <sub>3</sub> [35], LaRhO <sub>3</sub> [36], TbFeO <sub>3</sub> [37]	орторомбическая	$Pbnm$
BiFeO <sub>3</sub> [38], LaAlO <sub>3</sub> [39], LaNiO <sub>3</sub> [40], NdAlO <sub>3</sub> [41], PrAlO <sub>3</sub> [42]	ромбоэдрическая	$R\bar{3}c$
PbTiO <sub>3</sub> [43], BaTiO <sub>3</sub> [44]	тетрагональная	$P4mm$
BaTbO <sub>3</sub> [45], CeAlO <sub>3</sub> [46]	тетрагональная	$I4/mcm$
BiCrO <sub>3</sub> [47], BiMnO <sub>3</sub> [48]	моноклинная	$C2/c$

В общем случае искажение структуры перовскита можно рассматривать как совокупность следующих факторов:

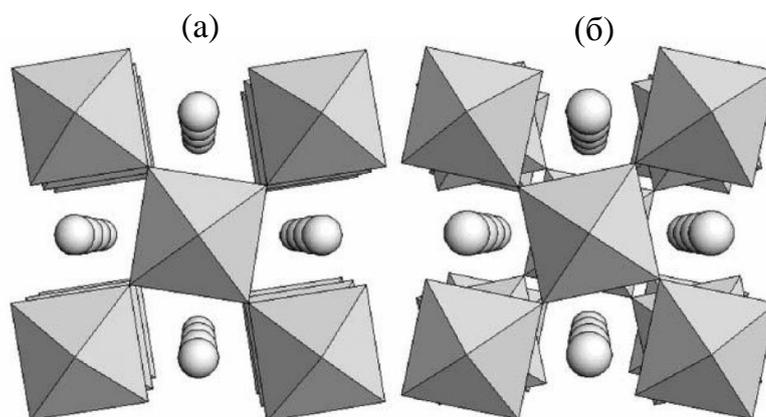
- кооперативный поворот октаэдров BO<sub>6</sub>;
- искажение октаэдров BO<sub>6</sub>;
- изменение параметров элементарной ячейки ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ).

### 1.3.1 Ротационное искажение

Кооперативное вращение (или ротационное искажение) октаэдров BO<sub>6</sub> в перовскитах ABO<sub>3</sub> происходит, когда размер катиона A слишком мал, чтобы заполнить додекаэдрическую полость, образуемую этими октаэдрами [22].

Чтобы минимизировать это несоответствие и уменьшить размер додекаэдрической полости, октаэдры  $BO_6$  поворачиваются некоторым образом относительно друг друга, при этом происходит понижение симметрии решётки. Следует подчеркнуть, что такое искажение происходит в рамках того же структурного типа, т.е. в результате снова образуется каркас из октаэдров, связанных вершинами. В процессе вращения (или так называемого «качания») сами октаэдры не искажаются, меняется только их взаимное расположение в пространстве. Вращение октаэдров в одном слое приводит к взаимному повороту октаэдров в соседних слоях, который может происходить в фазе или противофазе (рис. 5).

Для описания ротационных искажений чаще всего используют систему Глейзера [49]. Взаимное вращение октаэдров происходит относительно декартовых осей  $(x, y, z)$ , совпадающих с осями  $(a, b, c)$  элементарной кубической (или «псевдокубической») ячейки. Буквенные обозначения соответствуют относительной амплитуде поворота: например, использование трёх разных букв  $a^{\#}b^{\#}c^{\#}$  соответствует различным амплитудам поворота по трём осям, а в системе  $a^{\#}a^{\#}c^{\#}$  две амплитуды поворота (по двум из осей) будут равны между собой и отличны от третьей. Кроме того, используют верхние индексы, характеризующие направление вращения октаэдров: если



**Рис. 5.** Схематичное изображение взаимного поворота октаэдров  $BO_6$  относительно кристаллографической оси  $c$ : октаэдры в соседних слоях поворачиваются в фазе (а)  $(a^0 a^0 c^+)$  и в противофазе  $(a^0 a^0 c^-)$  (б).

соседние октаэдры повернулись в одну сторону (в фазе), то ставят верхний индекс «+», а если в разные стороны (в противофазе), то ставят «-». Если же вдоль рассматриваемой оси поворот не происходит, используется индекс «0». На рисунке 5 поворот октаэдров происходит только вдоль оси  $c$ , причём при повороте октаэдра в одном слое октаэдры в соседних слоях поворачиваются и в фазе ( $a^0a^0c^+$ ), и в противофазе ( $a^0a^0c^-$ ) относительно этого слоя.

Идеальному кубическому перовскиту в системе Глейзера соответствует обозначение  $a^0a^0a^0$ . В работе [50] в результате теоретико-группового анализа были определены 15 типов искажений, которые могут быть получены при взаимном вращении октаэдров относительно трех ортогональных осей (таблица 2). Наиболее часто встречающимся типом из пятнадцати возможных является ротационное искажение вида  $a^+b^-c^-$  (пространственная группа  $Pnma$ ) [51]. При повороте октаэдров происходит удлинение трансляционных векторов элементарной ячейки (и, следовательно, ее увеличение), в результате возможно понижение симметрии решётки вплоть до моноклинной.

Происходящие в перовскитоподобных системах в условиях различных температур и давлений структурные переходы могут быть связаны с ротационным искажением октаэдров. Обычно при высоких температурах и высоких давлениях наиболее стабильны фазы с кубической симметрией [52].

При больших значениях фактора толерантности  $\tau$  ротационное искажение октаэдров уменьшается. Так, в двойных перовскитах  $A_2MnMO_6$ , где  $M = Ru, Sb, Nb$  и  $Ta$ , замена катиона  $Ca^{2+}$  (ионный радиус  $R_{Ca} = 1.12 \text{ \AA}$  для КЧ = 8 [14]) на катион большего размера, например,  $Sr^{2+}$  ( $R_{Sr} = 1.26 \text{ \AA}$  [14]) понижает степень ротационного искажения и повышает симметрию ячейки (от  $a^-b^+a^-$  для  $Ca_2MnMO_6$  до  $a^0b^0c^-$  для  $Sr_2MnMO_6$ ) [54]. Увеличение относительного размера катионов  $A$  согласуется с увеличением значения фактора толерантности Гольдшмидта (см. выражения 1-2).

К ротационным искажениям октаэдров в перовскитах чрезвычайно чувствительны процессы орбитального и зарядового упорядочений [49].

Таблица 2. Возможные ротационные искажения в перовскитах [50].

Количество амплитуд	Ротационное искажение	Пространственная группа	Относительные параметры “псевдокубической” ячейки
0	$a^0 a^0 a^0$	$Pm\bar{3}m$	$a_p = b_p = c_p$
1	$a^0 a^0 c^+$	$P4/mbm$	$a_p = b_p < c_p$
	$a^0 a^0 c^-$	$I4/mcm$	$a_p = b_p < c_p$
2	$a^0 b^+ b^+$	$I4/mmm$	$a_p < b_p = c_p$
	$a^0 b^+ c^-$	$Cmcm$	$a_p < b_p \neq c_p$
	$a^0 b^- c^-$	$C2/m$	$a_p < b_p \neq c_p, \alpha \neq 90^\circ$
	$a^0 b^- b^-$	$Imma$	$a_p < b_p = c_p, \alpha \neq 90^\circ$
3	$a^+ b^+ c^+$	$Immm$	$a_p \neq b_p \neq c_p$
	$a^+ a^+ a^+$	$Im\bar{3}$	$a_p = b_p = c_p$
	$a^+ a^+ c^-$	$P4_2/nmc$	$a_p = b_p \neq c_p$
	$a^+ b^- c^-$	$P2_1/m$	$a_p \neq b_p \neq c_p, \alpha \neq 90^\circ$
	$a^+ b^- b^-$	$Pnma$	$a_p \neq b_p = c_p, \alpha \neq 90^\circ$
	$a^- b^- c^-$	$P\bar{1}$	$a_p \neq b_p \neq c_p, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
	$a^- b^- b^-$	$C2/c$	$a_p \neq b_p = c_p, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
	$a^- a^- a^-$	$R\bar{3}c$	$a_p = b_p = c_p, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

### 1.3.2 Октаэдрическое искажение

В идеальном октаэдре  $BO_6$  длины связей B-O равны между собой, однако в результате октаэдрического искажения они становятся различными. Обычно такое искажение связано с кооперативными факторами: влиянием ионных размеров, а также электронными и магнитными эффектами, в том числе эффектом Яна-Теллера (ЯТ). Искажение идеальной октаэдрической геометрии необходимо для минимизации энергетических возмущений, возникающих в связи с поворотом октаэдра, его деформацией и электронным вырождением. В случае перовскитных структур наибольшей энергетической

стабильности соответствует такой механизм деформации, при котором две связи В-О (*транс*-направленные относительно друг друга) удлиняются, а остальные четыре сжимаются. Механизм обратного искажения, где четыре связи становятся длинными, а две – короткими, обычно приводит к снижению энергетической стабильности [53]. В примере, приведенном выше, для двойных перовскитов  $A_2MnMO_6$  замена катиона  $Ca^{2+}$  на катион  $Sr^{2+}$  в позиции А приводит к более сильному искажению октаэдров (хотя симметрия решётки в целом повышается). Такой эффект обусловлен не только увеличением значения фактора толерантности  $\tau$  (стерический фактор), но также влиянием ян-теллеровского характера катионов  $Mn^{3+}$  [53].

Для описания кооперативного искажения октаэдров вводят нормальные моды колебаний  $Q_n$  ( $n = 1, 2, 3\dots$ ), где  $Q$  является некоторой колебательной функцией смещений ( $l$ ) вдоль кристаллических осей, происходящих вследствие изменения длин связей [54]. Любое искажение можно представить в виде комбинации мод колебаний  $Q_2$  и  $Q_3$ :

$$Q_2 = (l_x - l_y), \quad (3)$$

$$Q_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot (2l_z - l_x - l_y), \quad (4)$$

где  $l_i$  – смещения относительно соответствующих ортогональных осей. Мода колебаний  $Q_2$  описывает орторомбическое искажение, при котором две связи В-О сжимаются и две удлиняются, а  $Q_3$  описывает тетрагональную деформацию, при которой происходит сжатие четырёх связей в октаэдре и удлинение двух оставшихся [53].

Количественно степень октаэдрического искажения можно оценить с помощью параметра дисторсии  $\Delta_d$ :

$$\Delta_d = \frac{1}{6} \sum_i \frac{(d_i - d_{av})^2}{(d_{av})^2}, \quad (5)$$

где  $d_i$  – длина каждой из связей B-O,  $d_{av}$  – средняя длина связи B-O,  $i = 1, 2 \dots 6$  [53]. Степень октаэдрического искажения также можно оценить по отклонению валентного угла O-B-O от  $90^\circ$ .

### 1.3.3 Искажение параметров кристаллической решётки

Отклонение параметров элементарной ячейки кристалла от “псевдокубической” симметрии принято количественно оценивать следующим образом:

$$D = \frac{1}{3} \sum_i \frac{a_i - a_{av}}{a_{av}}, \quad (6)$$

где  $a_i$  – параметры решётки, представленные в длинах эквивалентной примитивной элементарной ячейки,  $a_{av}$  – средняя величина таких параметров ячейки [53].

Наиболее существенное влияние на коэффициент  $D$  оказывает кооперативное Ян-Теллеровское искажение. Именно из-за эффекта Ян-Теллера параметры кристаллической решетки перовскитоподобных манганитов  $LnMnO_3$  ( $D > 2.0 \%$ ) значительно более искажены, чем в перовскитоподобных ферритах  $LnFeO_3$  ( $D \leq 2.0 \%$ ) ( $Ln$  – катион РЗЭ) [53].

Сильное искажение параметров решетки часто влияет на электронную и магнитную структуры в оксидах переходных металлов. Например, чем меньше отклонение параметров кристаллической решетки от кубической в твёрдых растворах титанатов  $LaCo_{1-x}Ti_xO_3$  [55], тем менее вырожденным становится  $3d$ -уровень катионов кобальта. В манганитах  $Ln_{1-x}A_xMnO_3$  [56] наблюдаемые повышение температуры Кюри и уменьшение эффекта колоссального магнитосопротивления коррелируют с увеличением степени искажения решёточных параметров.

## 1.4 Физические явления в перовскитах

Наблюдаемые в перовскитах необычные электрофизические и магнитные свойства обусловлены спецификой их электронной структуры, в

частности, взаимным влиянием различных степеней свободы (зарядовых, орбитальных и спиновых) в электронной подсистеме.

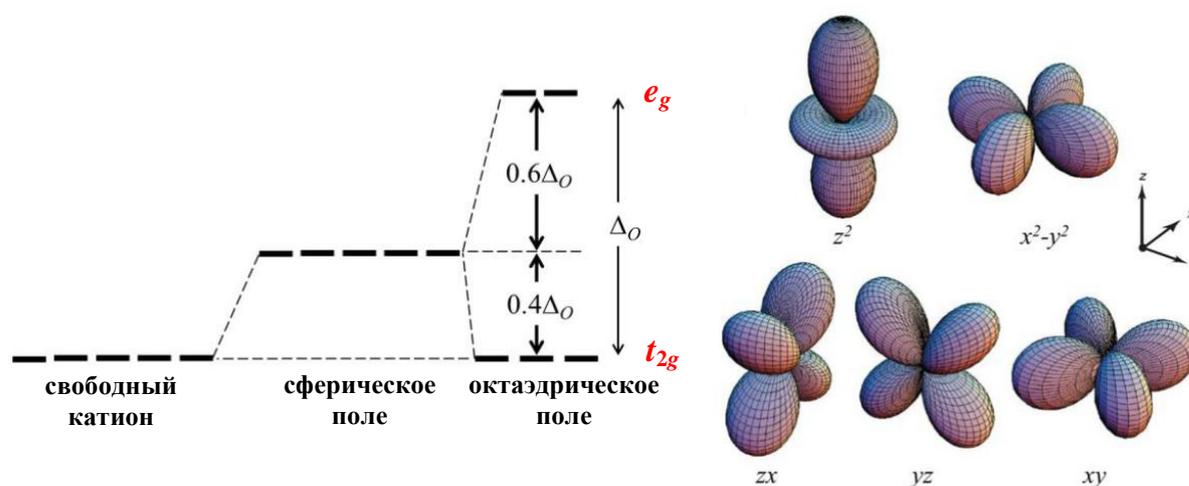
#### **1.4.1 Особенности электронной структуры перовскитов**

В теории кристаллического поля (ТКП) электронная конфигурация соединений переходных металлов описывается как состояние иона либо атома, находящегося в электростатическом поле, создаваемым окружающими его ионами, атомами или молекулами. Взаимодействие между переходным металлом и лигандами возникает вследствие притяжения между положительно заряженным катионом металла и отрицательным зарядом электронов на несвязывающих орбиталях лиганда. Теория рассматривает изменение энергии пяти вырожденных  $d$ -орбиталей в окружении точечных зарядов лигандов. По мере приближения лиганда к иону металла, электроны лиганда становятся ближе к некоторым  $d$ -орбиталям, чем к другим, вызывая потерю вырожденности. Электроны  $d$ -орбиталей и лигандов отталкиваются друг от друга как заряды с одинаковым знаком. Таким образом, энергия тех  $d$ -электронов, которые ближе к лигандам, становится выше, чем тех, которые дальше, что приводит к расщеплению уровней энергии  $d$ -орбиталей. На расщепление влияют следующие факторы:

- природа иона металла;
- степень окисления металла (металл с более высокой степенью окисления ближе притягивает лиганды за счёт большей разности зарядов, а лиганды, находящиеся ближе к иону металла, вызывают большее расщепление);
- расположение лигандов вокруг иона металла;
- природа лигандов, окружающих ион металла (чем сильнее эффект от лигандов, тем больше разность между высоким и низким уровнями энергии).

Когда катион переходного металла стабилизируется в подрешётке  $B$  структуры перовскита, он окружен шестью анионами кислорода  $O^{2-}$ , т.е. находится в кристаллическом поле октаэдрической симметрии. При октаэдрическом окружении иона металла с одним электроном на внешней оболочке  $d$ -орбитали разделяются на две группы с разностью энергетических уровней  $\Delta_O$  (энергия расщепления), при этом энергия у орбиталей  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  будет ниже, чем у  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ , так как орбитали первой группы находится дальше от лигандов и испытывают меньшее отталкивание, а орбитали второй группы направлены непосредственно к анионам кислорода (рисунок 6). Три орбитали с низкой энергией обозначаются как  $t_{2g}$  (« $t$ » - трёхкратное вырождение по энергии), а две с высокой — как  $e_g$  - орбиталями (« $e$ » - т.к. двукратно вырождены по энергии) [57, 58].

В поле лигандов энергетический уровень некоторых орбиталей ниже, чем в гипотетическом сферическом поле (в котором на все пять  $d$ -орбиталей действует одинаковая сила отталкивания, и все  $d$ -орбитали вырождены), т.е. происходит так называемая стабилизация кристаллическим полем. Под энергией стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) подразумевают энергию электронной конфигурации иона переходного металла относительно средней энергии орбиталей. Например, в октаэдрическом случае уровень  $t_{2g}$



**Рис. 6.** Расщепление  $d$ -орбиталей в кристаллическом поле октаэдрической симметрии [57, 58].

ниже, чем средний уровень в сферическом поле. Следовательно, если в данных орбиталях находятся электроны, то ион металла более стабилен в поле лигандов относительно сферического поля. Наоборот, энергетический уровень орбиталей  $e_g$  выше среднего, и электроны, находящиеся в них, уменьшают стабилизацию. В октаэдрическом поле три орбитали  $t_{2g}$  стабилизированы относительно среднего энергетического уровня на  $2/5 \cdot \Delta_O$ , а две орбитали  $e_g$  дестабилизированы на  $3/5 \cdot \Delta_O$ .

Лиганды, вызывающее большое расщепление  $d$ -уровней, называются лигандами сильного поля. В комплексах с такими лигандами электронам невыгодно занимать орбитали с высокой энергией, поэтому орбитали с низкой энергией полностью заполняются до того, как начинается заполнение орбиталей с высокой энергией. Такие комплексы называются низкоспиновыми ( $LS$ ). Напротив, лиганды, слабо взаимодействующие с  $d$ -орбиталями металла, называются лигандами слабого поля и образуют высокоспиновые комплексы ( $HS$ ). Для катионов металлов с конфигурациями от  $d^4$  до  $d^7$  возможно образование и низко-спиновых, и высокоспиновых комплексов. Как правило, за исключением  $Co^{3+}$  все переходные металлы третьего периода находятся в высокоспиновом состоянии в оксидных соединениях [58-60]. Известно, однако, что в некоторых соединениях  $3d$ -металлов ( $BiNiO_3$ ,  $BiMnO_3$ ,  $BiFeO_3$ ,  $Fe_3O_4$ ) существуют переходы из высокоспиновой модификации в низкоспиновую ( $HS \leftrightarrow LS$ ), происходящие при высоких давлениях [61-64].

Диаграммы распределения  $d$ -электронов позволяют в простейшем случае предсказать магнитные свойства: соединения с неспаренными электронами являются парамагнитными и притягиваются магнитным полем, а без них — диамагнитными и слабо отталкиваются.

#### 1.4.2 Эффект Яна-Теллера и орбитальное упорядочение

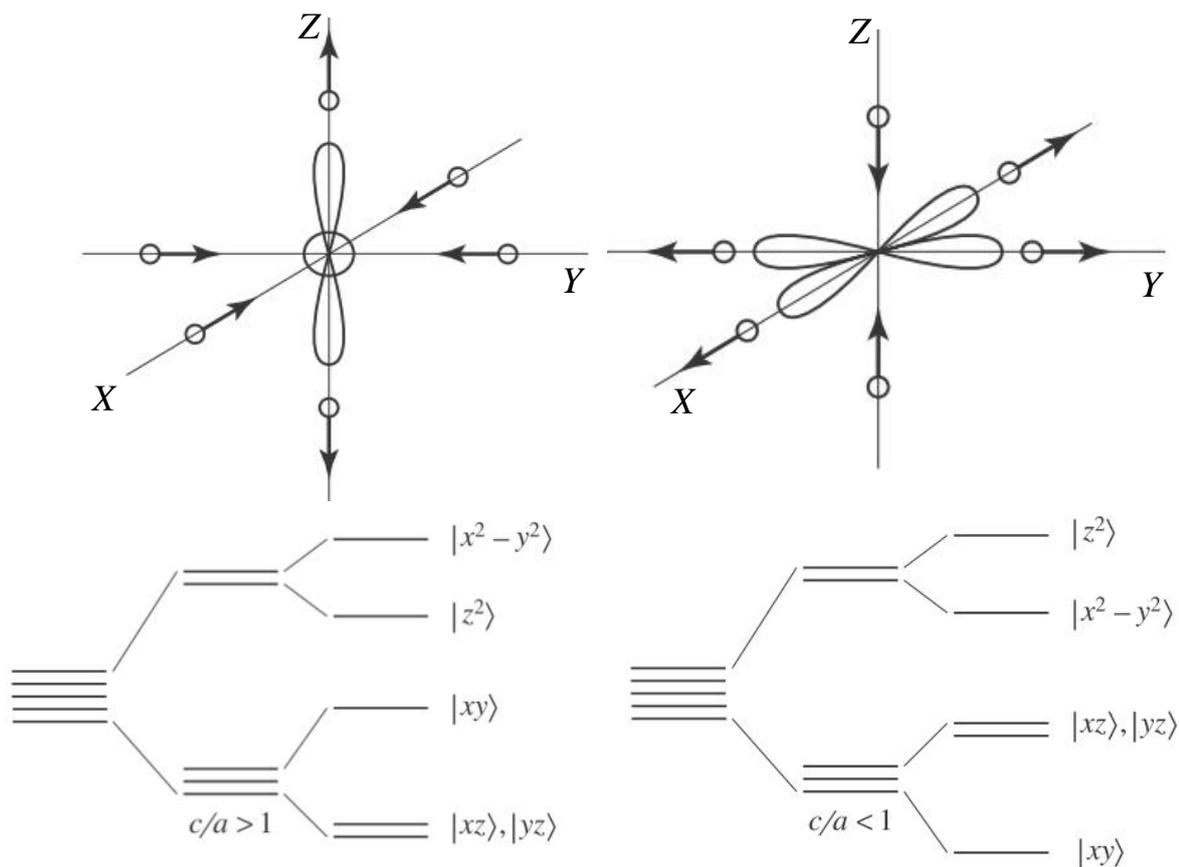
Эффект Яна-Теллера демонстрирует взаимосвязь орбитальных состояний электронов и искажений кристаллической решётки. Теорема Яна-

Теллера гласит, что любая нелинейная конфигурация атомов, содержащая вырожденные состояния электронов, неустойчива по отношению к деформациям, понижающим её симметрию. Вырождение электронных состояний может быть связано с наличием высокой симметрии в молекуле или кристаллической решётке, а искажение её поля — с колебательными движениями атомных ядер или искажениями самой решётки. Совокупность этих факторов приводит к снятию вырождения и понижению симметрии.

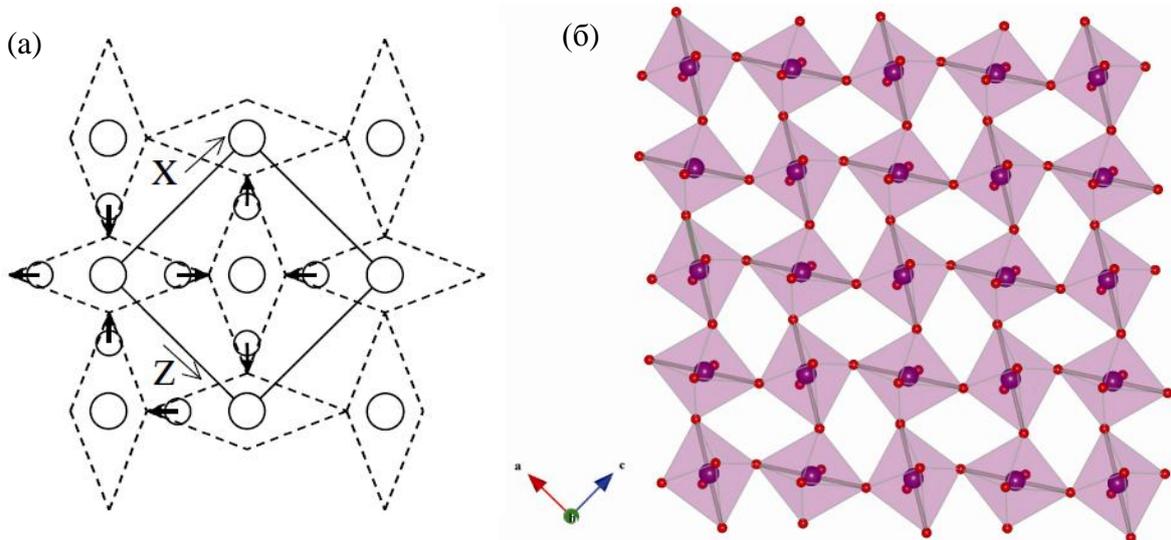
Эффект Яна-Теллера ярко проявляется в соединениях  $\text{Cr}^{2+} (d^4)$ ,  $\text{Mn}^{3+} (d^4)$ ,  $\text{Cu}^{2+} (d^9)$  [65-67]. На рисунке 7 показано расщепление  $d$ -орбиталей, вызванное эффектом Яна-Теллера. Орбитали  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  понижают свою энергию, и именно  $d_{z^2}$  орбиталь оказывается заполненной. Напротив, орбитали  $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$  возрастают по энергии. При этом вырождение снимается, и октаэдр вытягивается вдоль оси  $z$  и сжимается по осям  $x$  и  $y$ . Если понижают свою энергию орбитали  $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$ , то октаэдр сжимается по оси  $z$  и вытягивается по  $x$  и  $y$ . Именно “вытянутые” октаэдры  $\text{MnO}_6$ , образующиеся в результате ян-теллеровского искажения, наиболее часто встречаются в работах по исследованию перовскитоподобных манганитов.

Максимальное воздействие эффект Яна-Теллера оказывает именно на  $e_g$  орбитали, так как их лепестки направлены непосредственно к лигандам. Тем не менее, ян-теллеровскими являются также  $\text{Ti}^{3+} (d^1)$ ,  $\text{V}^{3+} (d^2)$  и другие  $t_{2g}$ -катионы, хотя в них экспериментально обнаружить ян-теллеровское искажение значительно сложнее.

Необходимо различать статический и динамический эффекты Яна-Теллера. Статический эффект Яна-Теллера подразумевает образование локальных деформаций и изменение симметрии кристалла, а динамический — образование так называемых вибронных состояний, представляющих собой специфические связанные колебания.



**Рис. 7.** Ян-теллеровское искажение октаэдров, происходящее в результате снятия вырождения  $d$ -орбиталей.



**Рис. 8.** Кооперативное орбитальное упорядочение в перовските  $\text{LaMnO}_3$ : схематичное изображение упорядочения октаэдров (а); периодическое расположение орбиталей  $d_{22}$  в базисной плоскости [68] (б).

В твердофазных материалах распространение коллективного искажения в некотором выбранном направлении приводит к так называемому кооперативному ян-теллеровскому искажению и орбитальному упорядочению дальнего порядка. Рисунок 8 иллюстрирует кооперативное орбитальное упорядочение в перовските  $\text{LaMnO}_3$  [68]. Орбитальное упорядочение также изучалось в замещенных перовскитоподобных манганитах  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  [69] и  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  [70]. Мотив орбитального упорядочения может в существенной степени влиять на особенности магнитного упорядочения в материале, описываемого правилами Гуденафа-Канамори-Андерсена [71]. Например, в недопированном манганите  $\text{LaMnO}_3$  орбитальное упорядочение представляет собой чередующиеся в базисной плоскости орбитали  $d_{x^2}$  и  $d_{y^2}$ , что приводит к ферромагнитному упорядочению магнитных моментов катионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Для перовскитов, содержащих ян-теллеровские катионы в октаэдрических позициях, характерны магнитные и структурные фазовые превращения, переходы металл-диэлектрик и т.д.

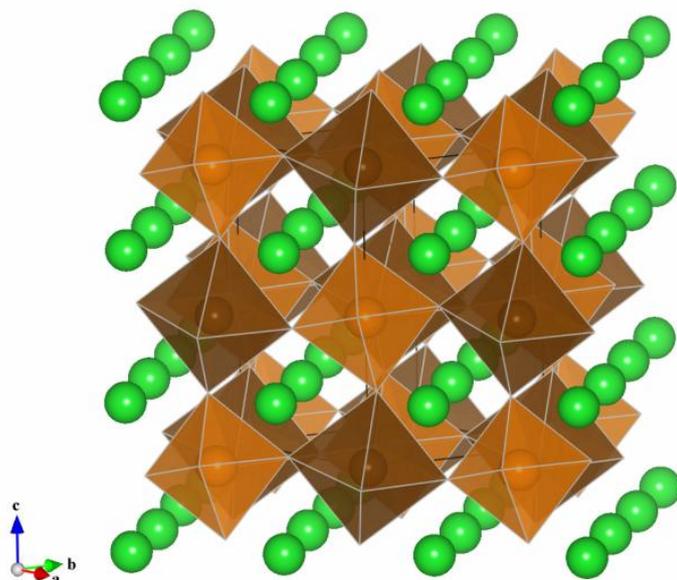
### 1.4.3 Зарядовое упорядочение

Процессы зарядового упорядочения являются одним из наиболее изученных направлений в исследованиях смешанновалентных оксидов переходных металлов. Когда ниже температуры  $T_{\text{CO}}$  происходит зарядовое упорядочение, быстрый электронный обмен между разновалентными катионами подавляется, что в значительной степени повышает электрическое сопротивление материала. Например, магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  представляет собой классический пример соединения с зарядовым упорядочением, происходящим в структуре обратной шпинели  $\text{AB}_2\text{O}_4 - \text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ . Магнетит является ферримагнетиком с умеренной электропроводностью, но при охлаждении ниже 120 К происходит фазовый переход первого рода, сопровождающийся значительным ростом удельного сопротивления. Предполагается, что такой фазовый переход, также называемый переходом

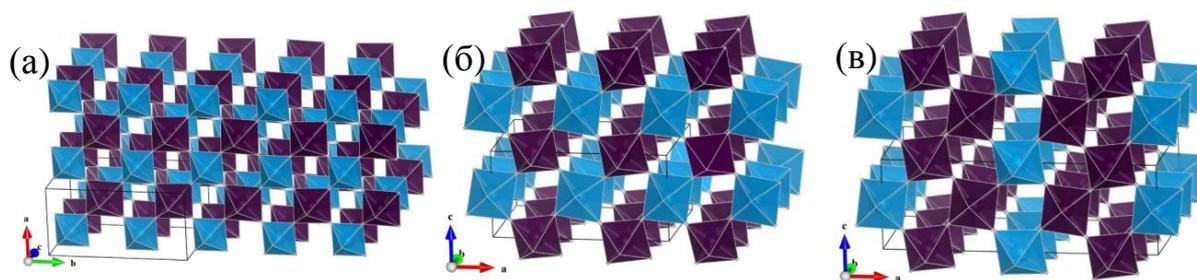
Вервея, связан с зарядовым упорядочением катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в подрешётке  $B$  [72].

В процессе фазового перехода, связанного с зарядовым упорядочением, делокализованная электронная плотность локализуется в периодических позициях решетки. Зарядовое упорядочение характерно для соединений, содержащих смешанновалентные катионы или катионы, способные диспропорционировать следующим образом:  $2A^{n+} \rightarrow A^{(n+1)+} + A^{(n-1)+}$ , т.е. распадаться на устойчивые степени окисления  $(n-1)$  и  $(n+1)$ . Переходы, связанные с зарядовым упорядочением, обычно сопровождаются переходом металл-диэлектрик, что ожидаемо для наблюдаемых изменений удельного сопротивления. Примерами соединений, в которых зарядовое упорядочение происходит в результате реакции диспропорционирования, являются перовскит  $\text{BaBiO}_3$ , в котором  $\text{Bi}^{4+}$  диспропорционирует на  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{5+}$  (рис. 9) [26], а также двойной перовскит  $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , в котором катионы  $\text{Fe}^{4+}$  диспропорционируют на  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{5+}$  [73].

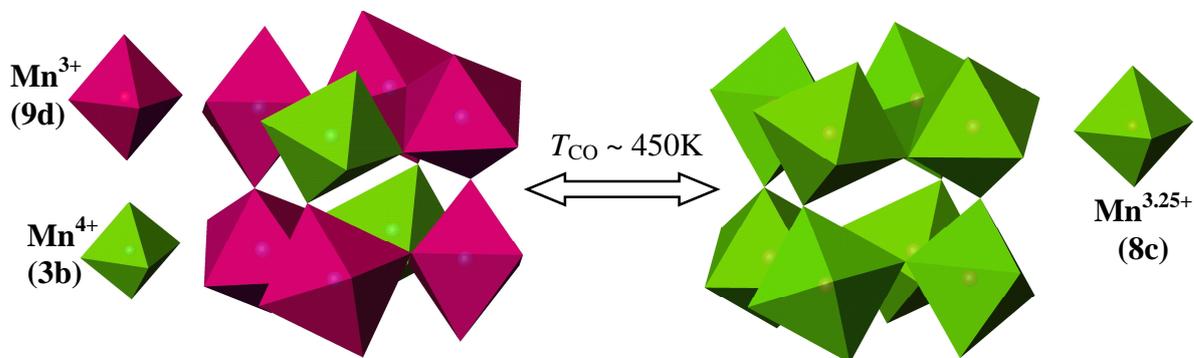
Широко распространены исследования твердых растворов замещенных перовскитоподобных манганитов, в которых переход, связанный с зарядовым упорядочением, сопровождается появлением колоссального магнетосопротивления [1, 6, 7]. Например, в манганите  $(\text{La}^{3+}_{0.5}\text{Ca}^{2+}_{0.5})\text{Mn}^{3.5+}\text{O}_3$  делокализованные электроны катионов марганца становятся локализованными, переходя в зарядово-упорядоченную фазу  $(\text{La}^{3+}_{0.5}\text{Ca}^{2+}_{0.5})(\text{Mn}^{3+}_{0.5}\text{Mn}^{4+}_{0.5})\text{O}_3$  в диапазоне температур ниже  $T_{\text{CO}}$  [68, 69]. В подобных “наполовину замещенных” манганитах реализуется один из двух типов зарядового упорядочения. В обоих случаях  $2D$  – проекции эквивалентны и состоят из катионов  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , расположенных в шахматном порядке. Когда такие шахматные плоскости располагаются, не совпадая по “фазе” относительно друг друга, это приводит к зарядовому упорядочению типа каменной соли (рис. 10а), характерному для  $\text{TbBaMn}_2\text{O}_6$  ( $\text{Tb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ ) [74] и  $\text{Y}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  [75]. Если же шахматные плоскости находятся в фазе относительно друг друга, наблюдается так называемое



**Рис. 9.** Упорядочение структуры перовскита  $\text{BaBiO}_3$ , происходящее в результате диспропорционирования катионов  $\text{Bi}^{4+}$ . Темно-коричневым и светло-коричневым изображены октаэдры  $\text{Bi}^{3+}\text{O}_6$  и  $\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$  соответственно.



**Рис. 10.** Зарядовое упорядочение в манганитах: упорядочение по типу каменной соли в  $R_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $R = \text{Tb}, \text{Y}$ ) (а); “полосатое” упорядочение в  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  (б); чередование “полос”  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  в соотношении 1:2 в  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$  (в). Октаэдры  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  и  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  изображены светло-синим и тёмно-синим соответственно.



**Рис. 11.** Зарядовое упорядочение в двойном манганите  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ : в результате быстрого электронного обмена при  $T_{\text{CO}} \approx 450 \text{ K}$  позиции марганца становятся эквивалентными [25].

“полосатое” зарядовое упорядочение (*striped charge ordering*) (например, в  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , рис. 10б). “Полосатый” тип упорядочения также проявляется в манганите  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ , где происходит упорядочивание полос  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  в соотношении 1:2 (рис. 10в).

Зарядовое упорядочение, связанное с присутствием разновалентных катионов марганца в одной подрешётке, характерно для двойного манганита  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ . При температуре  $T_{\text{CO}} \approx 450$  К между катионами марганца становится возможным быстрый электронный обмен, в результате которого все позиции марганца в структуре становятся эквивалентными (рис. 11). Такой структурный переход сопровождается повышением симметрии решётки до кубической [25].

#### 1.4.4 Магнитное (спиновое) упорядочение

Магнитное упорядочение, т.е. упорядоченное пространственное расположение магнитных моментов, наиболее изучено в твердых телах, обладающих дальним порядком в расположении атомов и кристаллической решеткой, в узлах которой периодически располагаются атомы с магнитными моментами. Для того чтобы в кристалле наблюдалось магнитное упорядочение, необходимо, во-первых, определенное распределение электронов в ионе, а именно наличие неспаренных электронов, а во-вторых, упорядоченное расположение таких ионов в решетке на расстояниях, при которых возникает обменное взаимодействие. В основном магнитные свойства проявляют соединения, содержащие катионы переходных металлов или лантанидов с частично заполненными  $d$ - и  $f$ -орбиталями соответственно.

Магнитный момент катиона, обладающего неспаренными электронами, в соответствии с его суммарным спином ( $S$ ) и суммарным орбитальным моментом ( $L$ ) определяется как:

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}, \quad (7)$$

где фактор Ланде  $g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ ,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $J = (L + S)$  – полный угловой момент атома [76].

В оксидах металлов первого переходного ряда вырождение  $d$ -орбиталей снимается вследствие как расщепления в кристаллическом поле, так и действия эффекта Яна-Теллера (см. разделы 1.4.1 и 1.4.2). Поэтому полный угловой момент  $J$  будет определяться только суммарным спином  $S$  [77]:

$$\mu_{eff} = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)}, \quad (8)$$

В парамагнитном состоянии ориентация магнитных моментов в кристалле случайна. Магнитные моменты в парамагнетике упорядочиваются во внешнем магнитном поле, при этом существует линейная зависимость индуцированного магнетизма ( $M$ ) от величины приложенного внешнего поля ( $H$ ):

$$M = \chi_M \cdot H \quad (9)$$

Величина магнитной восприимчивости  $\chi_M$  отражает отклик вещества на приложенное магнитное поле и зависит от температуры. Парамагнитные соединения, в которых отсутствуют взаимодействия между магнитными моментами, подчиняются закону Кюри [76]:

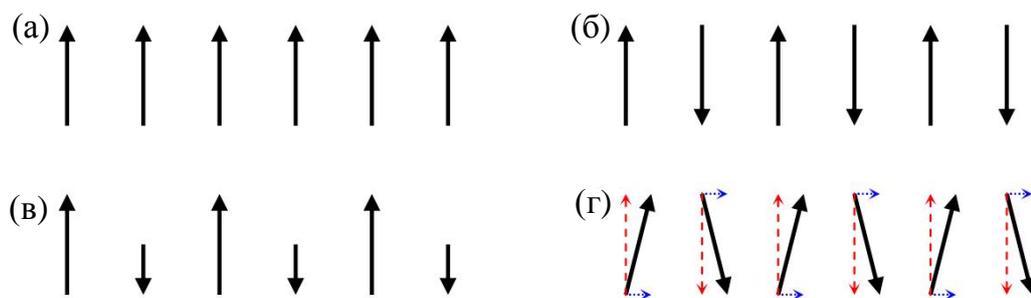
$$\chi_M = \frac{C}{T}, \quad (10)$$

где  $C$  – константа Кюри:

$$C = \frac{N_A \mu_{eff}^2 \mu_B^2}{3k_B} \approx \frac{1}{8} \mu_{eff}^2, \quad (11)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $k_B$  – константа Больцмана,  $\mu_{eff}$  определяется только суммарным спином (8).

Взаимодействия между неспаренными электронами (т.н. обменные взаимодействия) могут приводить к спонтанному (без действия внешнего



**Рис. 12.** Упорядочение магнитных моментов в ферромагнетиках (а), антиферромагнетиках (б), ферримагнетиках (в) и слабых ферромагнетиках (г).

поля) упорядочению магнитных моментов, при этом реализуются четыре основных типа упорядочения (рис. 12). Когда магнитные моменты ориентированы параллельно друг другу, материал является ферромагнетиком (рис. 12а). Ферромагнетики обладают наиболее высокой самопроизвольной намагниченностью. Ферромагнитное упорядочение разрушается в точке Кюри ( $T_C$ ), когда энергия теплового движения становится выше энергии обменного взаимодействия. При антиферромагнитном упорядочении магнитные моменты на соседних катионах антипараллельны друг другу (рис. 12б), в результате чего возникают магнитные подрешетки, суммарная самопроизвольная намагниченность которых равна нулю. Температура антиферромагнитного упорядочения называется температурой Нееля ( $T_N$ ). В ферримагнетиках магнитные моменты атомов ориентированы антипараллельно, но имеют разные величины, поэтому результирующая намагниченность подрешеток не равна нулю (рис. 12в). Существует также вариант антиферромагнетизма, когда магнитные моменты атомов не строго антипараллельны друг другу. Такие соединения называют слабыми ферромагнетиками, они обладают малой суммарной самопроизвольной намагниченностью, направленной перпендикулярно антиферромагнитному упорядочению (рис. 12г).

Взаимодействия между соседними неспаренными электронами значительно усложняют магнитные свойства материала, и закон Кюри для

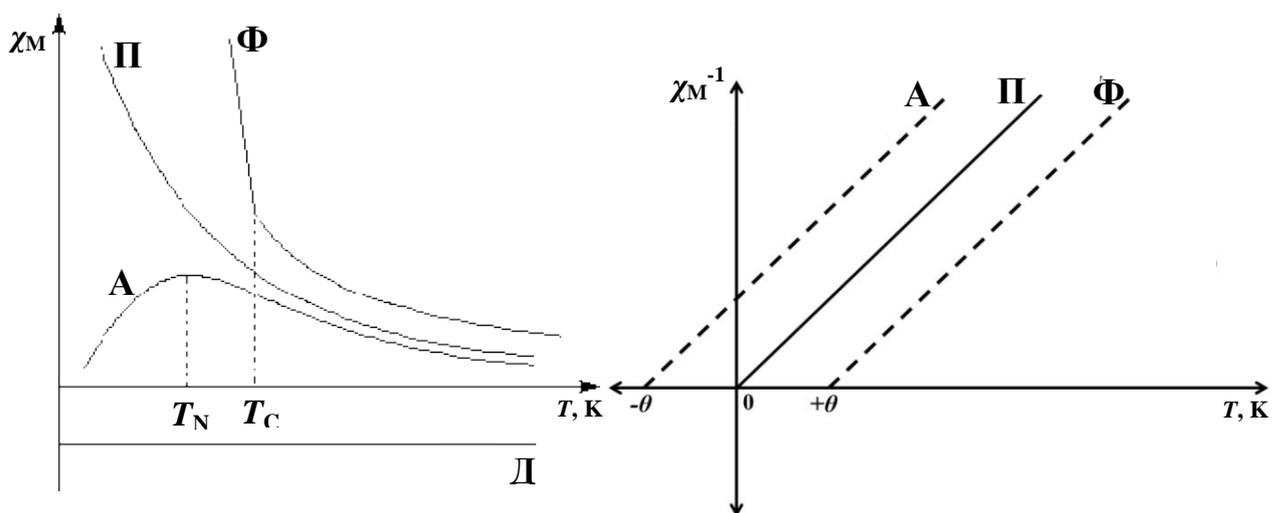
таких соединений неприменим. Выше температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние ( $T_C$ ,  $T_N$ ) парамагнитное поведение ферро- и антиферромагнетиков в этом случае описывается законом Кюри-Вейсса:

$$\frac{1}{\chi_M} = \frac{T - \theta}{C}, \quad (12)$$

где  $\theta$  - константа Вейсса, принимающая положительные значения для ферромагнетиков и отрицательные для антиферромагнетиков.

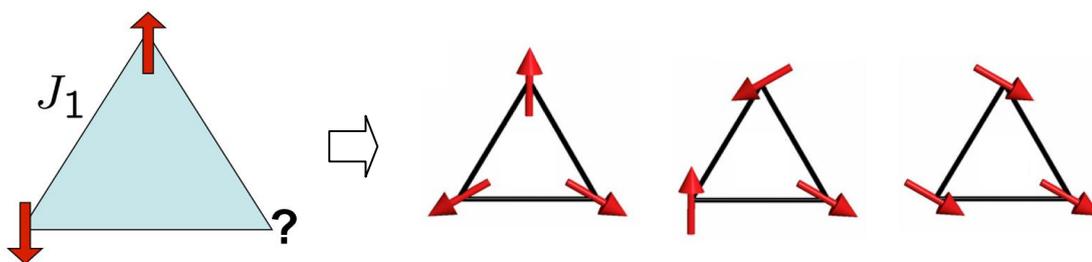
Типичные температурные зависимости величины магнитной восприимчивости  $\chi_M$  и обратной величины  $\chi_M^{-1}$  представлены на рисунке 13.

Магнитные обменные взаимодействия рассматриваются в рамках прямого обмена и косвенного обмена (сверхобмена) [68]. Прямой обмен возможен только в системах, где катионы находятся в непосредственной близости друг с другом, например, соответствующие кислородные полиэдры связаны ребрами или гранями. В соответствии с правилами Гуденафа-Канамори-Андерсена [71], в зависимости от заполнения  $d$ -орбиталей это

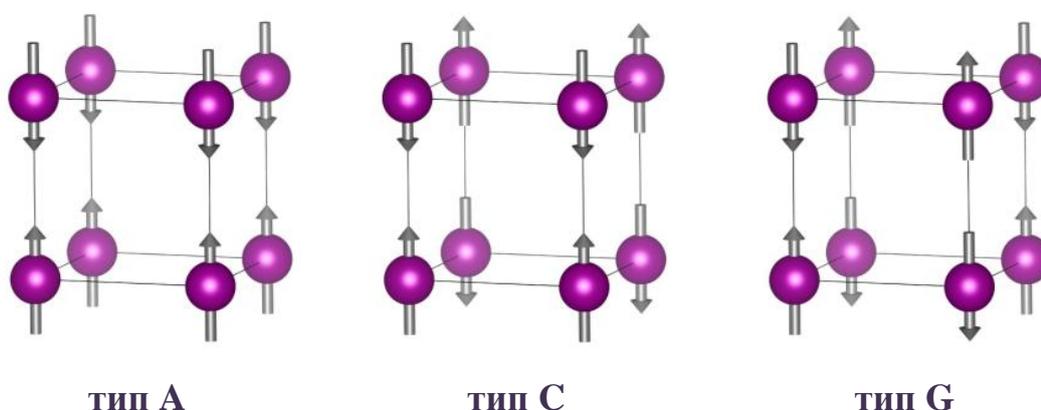


**Рис. 13.** Вид температурных зависимостей величины магнитной восприимчивости  $\chi_M$  и обратной величины  $\chi_M^{-1}$  для различных классов соединений: Д – диамагнетиков, П – парамагнетиков, Ф – ферромагнетиков, А – антиферромагнетиков.

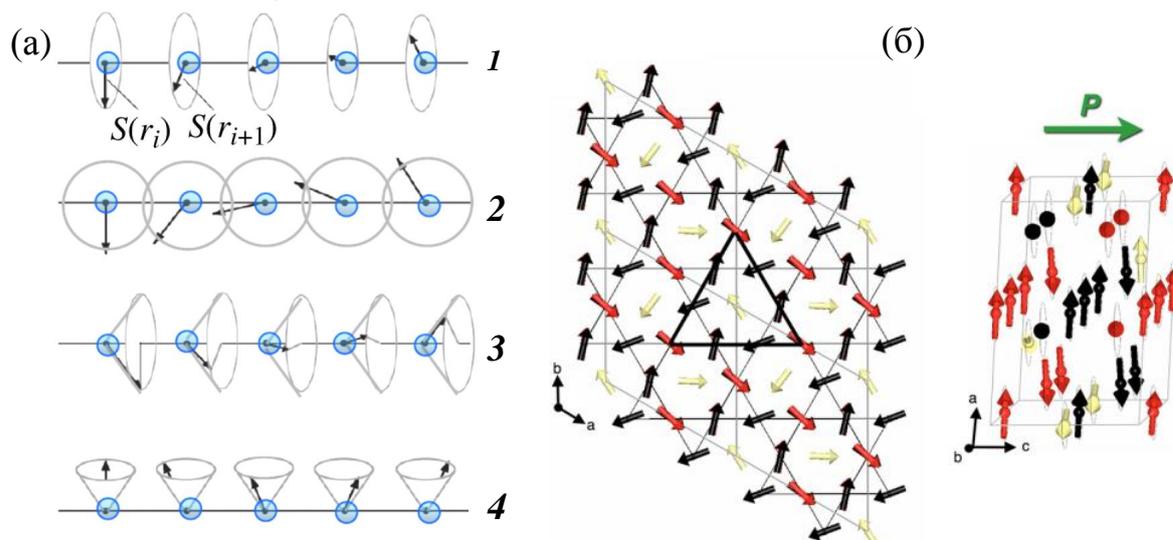




**Рис. 15.** Схематичное изображение геометрической фрустрации магнитных моментов, которая может привести к возникновению неколлинеарной магнитной структуры.



**Рис. 16.** Примеры простых типов магнитных структур, встречающихся в перовскитных соединениях.



**Рис. 17.** Виды спиральных магнитных структур: *1* – геликоидальная, *2* – циклоидальная, *3* – продольно-коническая, *4* – поперечно-коническая [82] (а), и неколлинеарная магнитная структура двойного манганита  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  [84] (б).

попадании в решётку магнитного соединения примесных катионов с отличной электронной структурой, например, при разбавлении магнитных подрешеток ферритов немагнитными ионами [78], или при наличии нескольких обменных взаимодействий, различных по знаку и по величине. Так, например, фрустрированная магнитная структура имеет место в феррите-хромите никеля  $\text{NiFeCrO}_4$  [79]. Авторы работы [79] считают, что причиной фрустрации в  $\text{NiFeCrO}_4$  является наличие ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрических узлах феррита.

Фрустрированная система не имеет однозначного микроскопического расположения магнитных моментов в основном состоянии, а содержит бесконечное число допустимых эквивалентных состояний. Вследствие этого фрустрированная магнитная система проявляет метастабильность, характеризующуюся гистерезисными явлениями, зависящей от времени релаксацией к термодинамически равновесному состоянию или зависимостью свойств соединения от его термической или магнитной предыстории [80]. Часто фрустрация магнитных взаимодействий приводит, по сути, к образованию низкоразмерных псевдо-одномерных (1D) или двумерных (2D) магнитных систем.

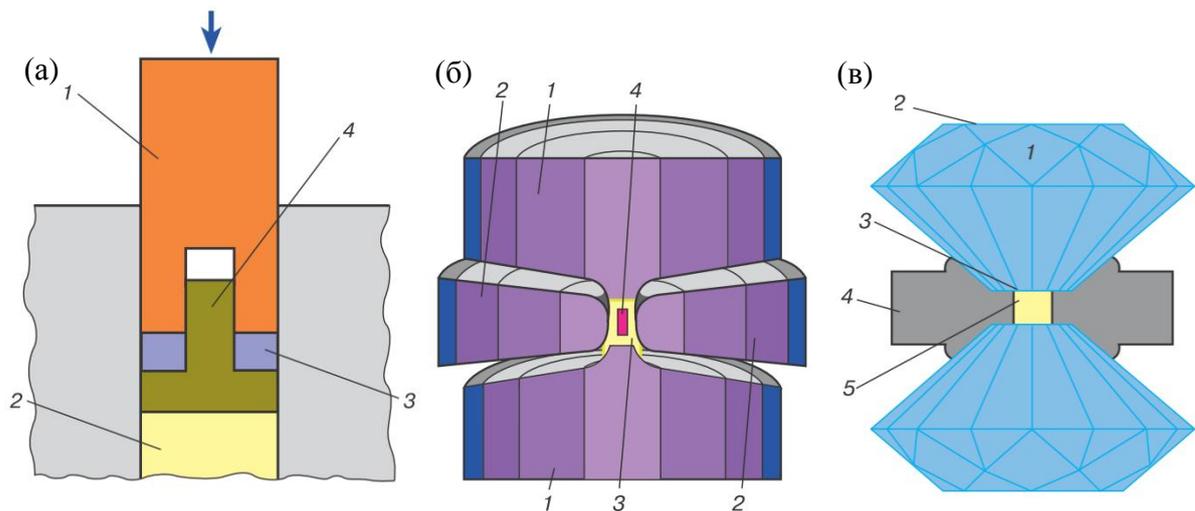
Некоторые простые типы коллинеарных магнитных упорядочений, часто встречающихся в перовскитах, изображены на рисунке 16. Например, в  $\text{LaMnO}_3$  реализуется магнитное упорядочение A-типа [81]. Тем не менее, многие магнитные структуры являются гораздо более сложными, что делает затруднительным предсказание магнитной структуры. Конкуренция обменных магнитных взаимодействий в совокупности с геометрической фрустрацией в кристаллической решётке может приводить к образованию спиральных магнитных структур (рис. 17а) [82]. Так, например, магнитные моменты катионов марганца в мультиферроике  $\text{TbMnO}_3$  образуют циклоидальную структуру [82], а в двойном манганите  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  наблюдается геликоидальное упорядочение магнитных моментов (рис. 17б) [83-85].

## 1.5 Синтез перовскитов в условиях высоких давлений и температур

Возможности получения новых перовскитоподобных соединений с использованием традиционных методов синтеза, т.е. твердофазных реакций при атмосферном давлении, становятся всё более и более ограниченными, поэтому важным направлением современной неорганической химии является поиск и разработка альтернативных методов синтеза, таких, как топохимическое окисление и восстановление, высокотемпературный синтез при высоком давлении, а также топохимическое окисление и восстановление в условиях высоких давлений [11].

Высокие давления и высокие температуры активно применялись ещё в 1960-е и 1970-е годы, преимущественно в исследованиях висмутсодержащих перовскитов, и теперь использование высоких давлений снова становится все более и более популярным в синтезе неорганических соединений, т.к. позволяет существенно расширить диапазон исследуемых неорганических материалов. В соединениях, получаемых при высоких давлениях, часто наблюдаются уникальные структурные мотивы и беспрецедентные физические и химические свойства [52].

Используемые в настоящее время давления можно разбить на две области. Гидростатические давления, т.е. обеспечиваемые жидкостью, не превышает 20-30 кбар (2-3 ГПа). Для получения гидростатического давления в основном используют систему поршень-цилиндр (рис. 18а). Движущийся под внешним усилием, например гидравлического пресса, поршень *1* уменьшает объем *V* среды *2* и создает тем самым давление в цилиндрической камере. Для предотвращения просачивания жидкости между стенкой цилиндра и поршнем используют специальную твёрдую прокладку *3* и составной поршень с отдельной частью *4*, особой “грибкообразной” формы [86].



**Рис. 18.** Виды аппаратов высокого давления [86]. Схема поршень-цилиндр (а): *1* – поршень, *2* – среда, в которой создается давление, *3* – прокладка, *4* – нижняя часть поршня грибовидной формы; установка “белт” (б): *1* – поршни (пуансоны), *2* – кольцо, *3* – среда, в которой создается давление, *4* – образец; алмазная камера (в): *1* – алмазные наковальни с плоской площадкой (калеттой), *2* – основание наковальни, *3* – калетта, *4* – металлическая прокладка, *5* – пространство для образца.

В области квазигидростатики (при давлениях выше 30 кбар) в качестве среды для передачи давления используются пластичные твердые вещества. Примером квазигидростатической камеры высокого давления является установка типа “белт” (рис. 18б). Она содержит два конических поршня *1*, входящие с противоположных сторон в кольцо (пояс-белт) *2*, являющееся аналогом цилиндра. Пластичная твердая среда *3* для передачи давления вместе с образцом *4* помещается в этот цилиндр. Для запирания среды между поясом и поршнями применяется специальное уплотняющее вещество. Все основные части камеры находятся при нормальном давлении в состоянии сильного упругого сжатия, создаваемого внешними стальными кольцами (поддержками). При нагрузке поршней они, а следовательно, и пояс *2* могут расширяться почти до двойной предельной величины и максимальное давление сильно повышается. Для изготовления поршней (пуансонов) используются твердые сплавы (например, на основе карбида вольфрама) с очень высоким предельным напряжением сжатия. Часто пластическая среда

выбирается так, чтобы у нее был большой коэффициент трения (например, минерал пирофиллит), тогда она, вытекая через зазор между пуансоном и кольцом, создает им поддержку и уплотняет камеру [86].

Давление выше 100 ГПа получают с помощью алмазных камер высокого давления (рис. 18в). В таких камерах используются алмазы ювелирной огранки 1-2 с плоской площадкой 3. Чтобы избежать раскалывания алмазов применяется металлическая прокладка 4 с цилиндрическим отверстием 5.

При уменьшении объема твердого тела под давлением, то есть при повышении плотности, атомы, составляющие кристаллическую решетку, сближаются, т.е. принципиально меняются длины связей, что часто сопровождается принципиальной перестройкой кристаллической решетки. Соединение с новым расположением атомов (с новой структурой) обладает новыми, зачастую кардинально отличающимися свойствами по сравнению с исходной структурой. Изменения, происходящие в кристаллических структурах под давлением, отражаются на всех свойствах твердых тел [86].

При атмосферном давлении низкосимметричные перовскиты повышают свою симметрию с ростом температуры, это происходит путем уменьшения угла вращения октаэдров  $BO_6$  до нуля [52]. В условиях же высоких давлений, перовскиты могут как повысить свою симметрию (т.е. уменьшить угол поворота октаэдров  $BO_6$  и степень искажения додекаэдра  $AO_{12}$ ), так и понизить её. Чтобы предсказать относительную устойчивость перовскита в условиях высоких давлений, определяют эффективные заряды катионов  $A$  и  $B$ , исходя из длин связей [87]. В основе этой модели лежит предположение о зависимости эффективного заряда  $Z_t$   $t$ -го катиона от суммы его “связевых валентностей”  $s_i^t$  с атомным окружением:

$$Z_t = \sum_i s_i^t = \sum_i \exp \frac{R_0 - R_i^t}{B}, \quad (13)$$

где  $R_i^t$  – длины связей в полиэдре  $t$ -го катиона  $A$  или  $B$ , константы  $B = 0.37 \text{ \AA}$  и  $R_0$  характеризуют отдельные связи  $A$ - $O$  и  $B$ - $O$  [87].

При повышении давления соответствующие связи становятся короче, что приводит к увеличению эффективных зарядов катионов и искажению кристаллографических позиций  $A$  и  $B$ . Чтобы образующаяся перовскитная структура оказалась стабильной, искажения должны быть сбалансированными, т.е. эффективные заряды  $A$  и  $B$  должны изменяться одинаково [88].

Кроме того, оценить относительную сжимаемость  $\beta_i$  полиэдров  $BO_6$  и  $AO_{12}$  можно следующим эмпирическим образом [52]:

$$\frac{\beta_B}{\beta_A} = \frac{M_A}{M_B}, \quad (14)$$

где  $M_i = \frac{R_i N_i}{B} \exp \frac{R_0 - R_i}{B}$ ,  $N_i$  – координата  $i$ -го катиона,  $R_i$  – средняя длина связи,  $R_0$  – константа, характеризующая связи  $A$ - $O$  или  $B$ - $O$ . Величина  $M_i$  характеризует изменение эффективного заряда центрального катиона  $i$  в полиэдре, вызванное вариацией средней длины связи. Если отношение  $M_A / M_B < 1$ , то  $\beta_B < \beta_A$ , т.е. при повышении давления степень искажения полиэдров  $BO_6$  и  $AO_{12}$ , а также ротационное искажение октаэдров  $BO_6$  увеличится, и симметрия перовскита понизится. Такая тенденция наблюдается для перовскитов  $A^{2+}B^{4+}O_3$ :  $CaSnO_3$  [89] и  $MgSiO_3$  [90]. Если отношение  $M_A / M_B > 1$  и  $\beta_B > \beta_A$ , то в условиях высоких давлений структура перовскита становится более симметричной. Это характерно для перовскитов вида  $A^{3+}B^{3+}O_3$ , например,  $YAlO_3$ ,  $GdAlO_3$ , и  $GdFeO_3$  [91].

Использование высоких давлений в синтезе перовскитов позволяет расширить диапазон значений фактора толерантности Гольдшмидта, при которых устойчива перовскитная структура. Чем меньше размер катиона  $A$  (для данного катиона  $B$ ), тем менее стабильной и более искаженной будет перовскитная структура, и тем более необычные физические свойства она

может проявлять. Поэтому интерес к сильно искаженным и экзотическим перовскитам значительно возрос в последнее время. Одной из стратегий получения необычных перовскитов является введение катионов малого размера в позиции *A* структуры перовскита [11]. Обычно эту позицию занимают катионы редкоземельных и щелочноземельных элементов, а также  $\text{Bi}^{3+}$ . Самым маленьким из “классических” *A*-катионов является  $\text{Lu}^{3+}$  ( $R^{\text{КЧ}=6} = 0.861 \text{ \AA}$ ,  $R^{\text{КЧ}=8} = 0.977 \text{ \AA}$ ) [14], перовскитные соединения которого характеризуются низким значением  $\tau = 0.772$ . Использование в синтезе высоких давлений и высоких температур позволяет стабилизировать в структуре перовскита катионы гораздо меньшего размера, что приводит к появлению уникальных структурных, электрофизических и магнитных свойств. Так, в работах [92, 93] при давлениях 10-12 ГПа были синтезированы манганиты  $\text{ScMnO}_3$  ( $\tau = 0.742$ ) и  $\text{InMnO}_3$  ( $\tau = 0.761$ ), обладающие необычной *B*-центрированной моноклинной структурой. Структурно-модулированные перовскиты  $\text{ScRhO}_3$  ( $\tau = 0.735$ ) и  $\text{InRhO}_3$  ( $\tau = 0.753$ ) могут быть получены при 6 ГПа и 1500 К [94, 95]. В работах [96, 97] обсуждаются мультиферроики  $\text{Sc}_2\text{NiMnO}_6$  ( $\tau = 0.755$ ) и  $\text{In}_2\text{NiMnO}_6$  ( $\tau = 0.774$ ), также синтезированные при 6 ГПа. В хромитах  $\text{ScCrO}_3$  ( $\tau = 0.753$ ) и  $\text{InCrO}_3$  ( $\tau = 0.772$ ), полученных в [98, 99], наблюдаются два магнитных перехода. Магнитно-модулированный  $\text{ScVO}_3$  ( $\tau = 0.744$ ) был синтезирован при давлении 8 ГПа [100]. В интервале от 4.5 до 8 ГПа получают ванадат  $\text{MnVO}_3$  ( $\tau = 0.796$ ), в котором магнитные моменты катионов  $\text{Mn}^{2+}$  образуют несоразмерную магнитную структуру [101].

Следует отметить, что для двойных перовскитов  $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  стабилизация малых катионов (например,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ) в “квадратных” позициях *C* является достаточно характерной. При этом позиции *A* занимают катионы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, а также  $\text{Bi}$ . Тем не менее, в недавних работах использование высоких давлений позволило ввести в позиции *A* структуры  $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  катионы марганца  $\text{Mn}^{2+}$ :

при давлении 18-22 ГПа была получена фаза  $MnMn_3Mn_4O_{12}$  (модификация  $Mn_2O_3$ ) [102], а при 12 ГПа -  $MnCu_3V_4O_{12}$  [103].

Очевидно, что разработка методов синтеза материалов в условиях высоких давлений и высоких температур является крайне перспективной областью для создания новых перовскитных фаз с уникальными структурными, электрическими и магнитными свойствами.

### **1.6 Применение зондовой мессбауэровской спектроскопии для исследования локальной структуры перовскитоподобных фаз**

Благодаря своему высокому разрешению по энергии ( $\sim 10^{-8}$  эВ), мессбауэровская спектроскопия является одним из наиболее эффективных современных методов диагностики электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий атомов в твердофазных системах. Зондовый вариант мессбауэровской спектроскопии основан на измерении мессбауэровских спектров на ядрах мессбауэровских нуклидов ( $^{57}Fe$ ,  $^{119}Sn$ ), введенных в микроколичествах ( $\sim 0.3 - 1$  ат. %) в структуру изучаемого соединения. Локальный характер информации, получаемой в мессбауэровских измерениях, в сочетании с данными о кооперативных явлениях позволяют получать принципиально новые сведения о динамике спиновых, орбитальных зарядовых процессов в системах с сильной электронной корреляцией.

Параметры сверхтонких взаимодействий парамагнитных атомов  $^{57}Fe$  очень чувствительны даже к незначительным изменениям их валентного состояния, характера химических связей с атомами анионной подрешетки, а также симметрии их локального кристаллического окружения в исследуемом соединении. В то же время, использование зондовых парамагнитных ионов  $^{57}Fe$  для изучения соединений, находящихся в магнитоупорядоченном состоянии, существенно осложняется из-за наличия у катионов железа собственного магнитного момента, который в значительной степени может возмущать свое магнитное окружение (магнитные фрустрации, образование

неколлинеарных магнитных структур ...), тем самым “затемняя” реальную картину магнитного состояния исследуемого соединения [104, 105]. Поэтому наиболее продуктивным при исследовании магнитоупорядоченных соединений оказывается использование в качестве зондов диамагнитных ионов  $^{119}\text{Sn}$ . В этом случае объем получаемой информации значительно возрастает благодаря появлению на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  сверхтонких магнитных полей ( $H_{\text{Sn}}$ ), обусловленных спиновой поляризацией  $ns$ -орбиталей олова присутствующими в его непосредственном окружении парамагнитными ионами переходных металлов. Величина поля  $H_{\text{Sn}}$  прежде всего зависит от электронного строения и параметров химических связей индуцирующих его переходных металлов. Таким образом, совместное использование двух мессбауэровских нуклидов позволяет получать детальную информацию как о локальной кристаллографической и электронной структуре ( $^{57}\text{Fe}$ ), так и о магнитных взаимодействиях ( $^{119}\text{Sn}$ ) в исследуемых фазах. К сожалению, существенно различная химическая природа ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ , не всегда позволяет стабилизировать катионы олова в перовскитоподобных соединениях переходных металлов. Кроме того, необходимость зарядовой компенсации, а также склонность атомов олова, обладающих своей ярко выраженной “химией”, зачастую приводит к формированию кластеров, т.е. доменов в кристаллической структуре, обогащенных атомами олова [106]. Поэтому разработка методов анализа и теоретического моделирования сверхтонких параметров  $^{57}\text{Fe}$  по-прежнему остро стоит перед исследователями, применяющими метод зондовой мессбауэровской спектроскопии.

Однако, несмотря на определенные трудности и ограничения (в первую очередь, “химические”), высокая информативность зондовой мессбауэровской спектроскопии при исследовании локальной структуры и магнитных взаимодействий в перовскитоподобных оксидах переходных металлов была продемонстрирована на примере таких соединений, как никелаты  $R\text{NiO}_3$  ( $R = \text{PЗЭ}, \text{Y}$ ) [107], манганиты  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$  ( $R = \text{PЗЭ}, A = \text{Ca}$ ,

Sr) [108-109], двойные манганиты  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$  [106, 110, 111], хромиты  $R\text{CrO}_3$  ( $R = \text{Tl}$ ) [112].

Так, мессбауэровские исследования ряда никелатов переходных металлов  $R\text{Ni}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  ( $R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}$  и  $\text{Gd}$ ), допированных примесными катионами  $^{57}\text{Fe}$ , позволили изучить особенности механизма фазового перехода “изолятор-металл”, связанного с зарядовым диспропорционированием в подрешётке никеля [107]. Так, для никелатов  $\text{PrNi}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  и  $\text{NdNi}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  был обнаружен гистерезис в температурных зависимостях сверхтонкого магнитного поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . Подобное поведение мессбауэровских спектров характерно для фазовых переходов первого рода. Предполагается, что фазовый переход в никелатах происходит путем образования в парамагнитной фазе и постепенного роста по мере уменьшения температуры зародышей магнитной фазы, обладающей диэлектрическими свойствами [104, 105].

На примере редкоземельных манганитов  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$  было однозначно показано, что сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров ядер примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  и их температурная эволюция отражают особенности локальной структуры матрицы, в частности, позволяют обнаружить такие явления как зарядовое упорядочение и фазовое расслоение, а также установить характер магнитного упорядочения в структуре исследуемых манганитов. Результаты мессбауэровских исследований подтверждаются данными магнитных и нейтронографических методов.

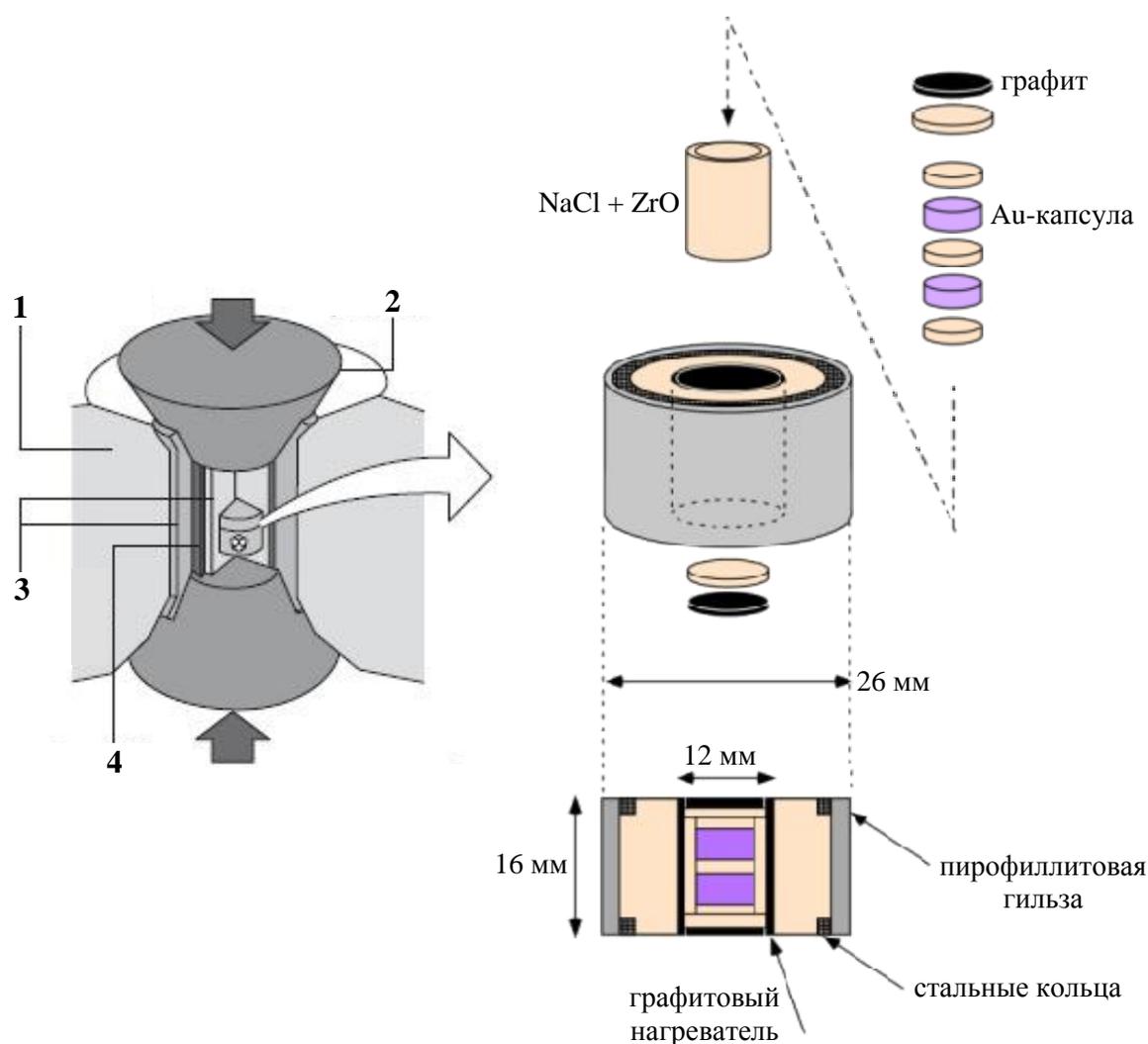
Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров примесных катионов  $^{57}\text{Fe}$  позволили получить новые данные о локальной структуре семейства двойных манганитов  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) в области зарядового упорядочения. В частности, было показано, что ниже температуры зарядового упорядочения ( $T_{\text{CO}}$ ) зондовые катионы  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  занимают в ромбоэдрической структуре манганитов две кристаллографически неэквивалентные позиции, что указывает на

образование при  $T < T_{CO}$  индивидуальных зарядовых состояний  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в октаэдрической подрешетке марганца [110]. Изучение сверхтонких взаимодействий на ядрах  $^{119}Sn$  позволило провести анализ магнитной структуры двойного манганита  $CaCu_3Mn_4O_{12}$ . В работе [106] исследовались различные механизмы возникновения сверхтонких магнитных полей  $H_{Sn}$  на ядрах катионов  $^{119}Sn^{4+}$ , при этом рассматривались как межподрешеточные ( $Cu^{2+}-O-Mn^{4+}$ ), так и внутримолекулярные ( $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$ ) обменные взаимодействия. Результаты мессбауэровских исследований подтвердили предположение, что определяющими в формировании магнитной структуры двойного манганита  $CaCu_3Mn_4O_{12}$  являются антиферромагнитные межподрешеточные взаимодействия  $Cu^{2+}(\uparrow)-O-Mn^{4+}(\downarrow)$  [106].

## Глава II. СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1. Методика синтеза образцов

Синтез образцов манганитов  $\text{ViMnO}_3$  и  $\text{TlMnO}_3$ , а также двойных манганитов  $\text{SrMn}_7\text{O}_{12}$ ,  $\text{CdMn}_7\text{O}_{12}$  и  $\text{PbMn}_7\text{O}_{12}$  проводили в условиях высоких давлений и температур в аппарате “белт”-типа, сочетающего в себе конструкцию поршень – цилиндр и противоположные наковальни (рис. 19). Два конусообразных поршня из карбида вольфрама, вталкиваются навстречу друг другу через камеру определенной формы. Золотая или платиновая капсула с образцом вставляется в графитовую ячейку с пирофиллитом, ячейка при этом является внутренним нагревательным устройством. После



**Рис. 19.** Схема установки “белт”-типа для синтеза при высоком давлении: 1 – цилиндр, 2 – поршень, 3 – среда, в которой создается давление, 4 – графитовый нагреватель.

помещения образца в ячейку давление поднимают до необходимого значения, а затем быстро нагревают (10-15 минут) до заданной температуры. После выдерживания под давлением образец быстро охлаждают до комнатной температуры, затем снижается давление [113].

В процессе синтеза манганитов основными варьируемыми условиями являлись температура и длительность отжига образцов. Образцы всех полученных манганитов представляли собой порошки чёрного цвета, стабильные на воздухе. Условия синтеза, позволившие получить наиболее однофазные образцы манганитов (согласно данным рентгенофазового анализа), описаны ниже.

**Синтез  $\text{BiMn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.04$ ).** Манганит  $\text{BiMnO}_3$  получали из стехиометрической смеси оксидов  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.99%). Смесь перетирали в ацетоне, затем сушили 3 суток при  $T = 423$  К и запрессовывали в золотые капсулы. Синтез выполняли в аппарате высокого давления *belt*-типа при 6 ГПа и 1383 К в течение 60-70 мин (время нагрева до заданной температуры составляло 10 минут). После отжига образец закаливали до комнатной температуры, медленно снижая давление. Рентгенофазовый анализ показал присутствие единственной фазы  $\text{BiMnO}_3$ .

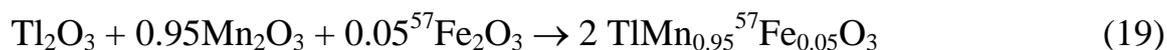
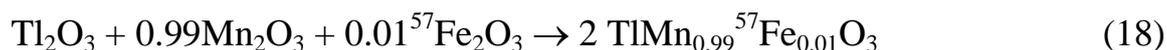


Используемый в синтезе однофазный оксид марганца (III)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  был получен нагреванием коммерческого оксида марганца (IV)  $\text{MnO}_2$  (99.99%) на воздухе при температуре 923 К в течение 24 ч. Оксид висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  предварительно прокаливали в сушильном шкафу при 570 К.

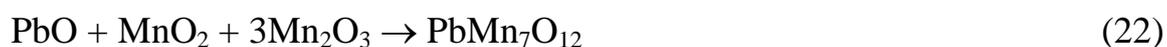
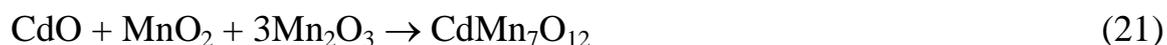
Допированный мессбауэровскими зондами образец  $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$  получали аналогичным образом из стехиометрической смеси оксидов  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.99%) и  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  (обогащенный 95.5%).



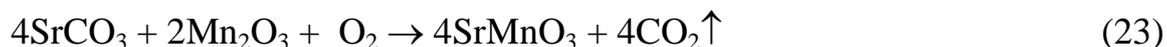
**Синтез  $TlMn_{1-x}^{57}Fe_xO_3$  ( $x = 0, 0.01, 0.05$ ).** Манганит  $TlMnO_3$  получали из стехиометрической смеси оксидов  $Mn_2O_3$  (полученного из  $MnO_2$  (99.99%) нагреванием при температуре 923 К в течение 24 ч на воздухе) и  $Tl_2O_3$  (99.99%). Подготовка прекурсоров проводилась с большой осторожностью ввиду высокой токсичности таллия и его соединений. Смесь помещали в золотые капсулы, синтез проводили при давлении 6 ГПа и температуре 1500 К в течение 2 часов, время нагрева до заданной температуры составляло 10 минут. Затем образец быстро охлаждали до комнатной температуры и медленно снижали давление. Для синтеза образцов  $TlMn_{0.99}^{57}Fe_{0.01}O_3$  и  $TlMn_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$  в смесь оксидов  $Mn_2O_3$  и  $Tl_2O_3$  добавляли стехиометрическое количество  $^{57}Fe_2O_3$  (обогащенный 95.5%).



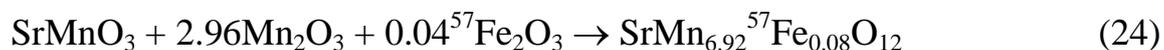
**Синтез  $AMn_{7-x}^{57}Fe_xO_{12}$  ( $x = 0, 0.04, 0.08$ ;  $A = Sr, Cd, Pb$ ).** В случае манганита  $SrMn_7O_{12}$  в качестве прекурсора использовали стехиометрическую смесь  $Mn_2O_3$  и  $4H-SrMnO_3$ . Двойные манганиты  $CdMn_7O_{12}$  и  $PbMn_7O_{12}$  получали из оксидов  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$  (99.99%),  $CdO$  (99.99%) и  $PbO$  (99.999%) соответственно. Смесь прекурсоров тщательно перетирали в ацетоне, сушили при  $T = 373$  К и помещали в золотые капсулы. Синтез проводили при давлении 6 ГПа и температурах 1573 К (для  $SrMn_7O_{12}$ ) и 1373 К (для  $CdMn_7O_{12}$  и  $PbMn_7O_{12}$ ) в течение 2 часов, время нагрева до заданной температуры составляло 10 минут. Затем образцы закаливали до комнатной температуры и медленно снижали давление.



Однофазный  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  был получен нагреванием коммерческого  $\text{MnO}_2$  (99.99%) на воздухе при температуре 923 К в течение 24 ч. Используемый в качестве прекурсора манганит  $4H\text{-SrMnO}_3$  получали из смеси  $\text{SrCO}_3$  (99.99%) и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  длительным отжигом на воздухе (48 часов при 1373 К, затем 24 часа при 1273 К).



Допированные мессбауэровскими атомами  $^{57}\text{Fe}$  образцы двойных 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  $\text{PbMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$  получали аналогичным способом, добавляя в смесь прекурсоров стехиометрические количества оксида  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  (обогащенный 95.5%).



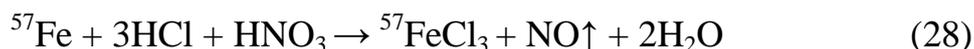
**Синтез  $\text{CaMn}_{7-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 0.04$ ).** Образцы кальциевых манганитов синтезировали при обычном давлении. Двойные манганиты  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  и  $\text{CaMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  получали по «нитратной» методике: стехиометрическую смесь растворов соответствующих нитратов упаривали досуха, затем сухой остаток отжигали в печи. Выбранный метод синтеза обусловлен необходимостью равномерного распределения зондовых мессбауэровских нуклидов в структуре манганита  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ . В условиях высоких давлений было показано, что даже использование в синтезе оксида  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  приводит к равномерному распределению катионов  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  в структуре. Однако при обычных давлениях требуются дополнительные условия обеспечения гомогенности реакционной смеси, например, использование методов соосаждения солей или гидроксидов, или совместное упаривание стехиометрической смеси растворов.

Предварительно готовились растворы  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  известной концентрации путём растворения навесок  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MnC}_2\text{O}_4$  соответственно в избытке концентрированной азотной кислоты.

На первой стадии синтеза стехиометрическую смесь растворов нитратов  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  упаривали досуха. Образовавшуюся при этом золу перетирали и прокаливали в печи при  $T = 600^\circ\text{C}$  в токе кислорода в течение 1 часа до полного разложения нитратов с образованием оксидной шихты, которую затем смешивали с навеской  $\text{KCl}$  (10% по массе) и тщательно перетирали в ступке под слоем ацетона. Из приготовленного порошка под давлением 7 МПа прессовали таблетки ( $d = 15$  мм), которые затем в течение 240 часов отжигали при  $T = 1223\text{K}$  в токе кислорода с промежуточными перетираниями каждые 48 часов.



Допированный железом образец получали по аналогичной методике при добавлении аликвоты раствора  $^{57}\text{Fe}(\text{III})$ . Раствор  $^{57}\text{Fe}(\text{III})$  был приготовлен путем растворения металлического железа, обогащенного изотопом  $^{57}\text{Fe}$  ( $\approx 90\%$ ), в соляной кислоте, при этом добавляли небольшое количество азотной кислоты для окисления  $\text{Fe}(\text{II})$  до  $\text{Fe}(\text{III})$ .



## 2.2. Методы исследования образцов манганитов

**Рентгенофазовый анализ.** Рентгеновскую съемку образцов проводили на автоматических дифрактометрах RIGAKU Miniflex600 и RIGAKU Ultima III ( $\lambda(\text{CuK}\alpha)$ ), интервал  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $80^\circ$ , шаг  $0.02^\circ$ , время экспозиции 1 мин/град). Для интерпретации дифрактограмм использовали компьютерную программу “Match!”.

**Синхротронное излучение.** Данные дифракции на синхротронном излучении для 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  $0.003^\circ$ . Использовали монохроматическое излучение с длинами волн  $\lambda = 0.65297$  и  $\lambda = 0.70014$  Å. 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” [114].

**Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).** Кривые ДСК получали на дифракционном сканирующем калориметре Mettler Toledo DSC1 STAR<sup>o</sup> в интервале температур от 173 К до 423 К, скорость нагрева/охлаждения составляла 10 К/мин.

**Измерения магнитной восприимчивости** проводили 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).

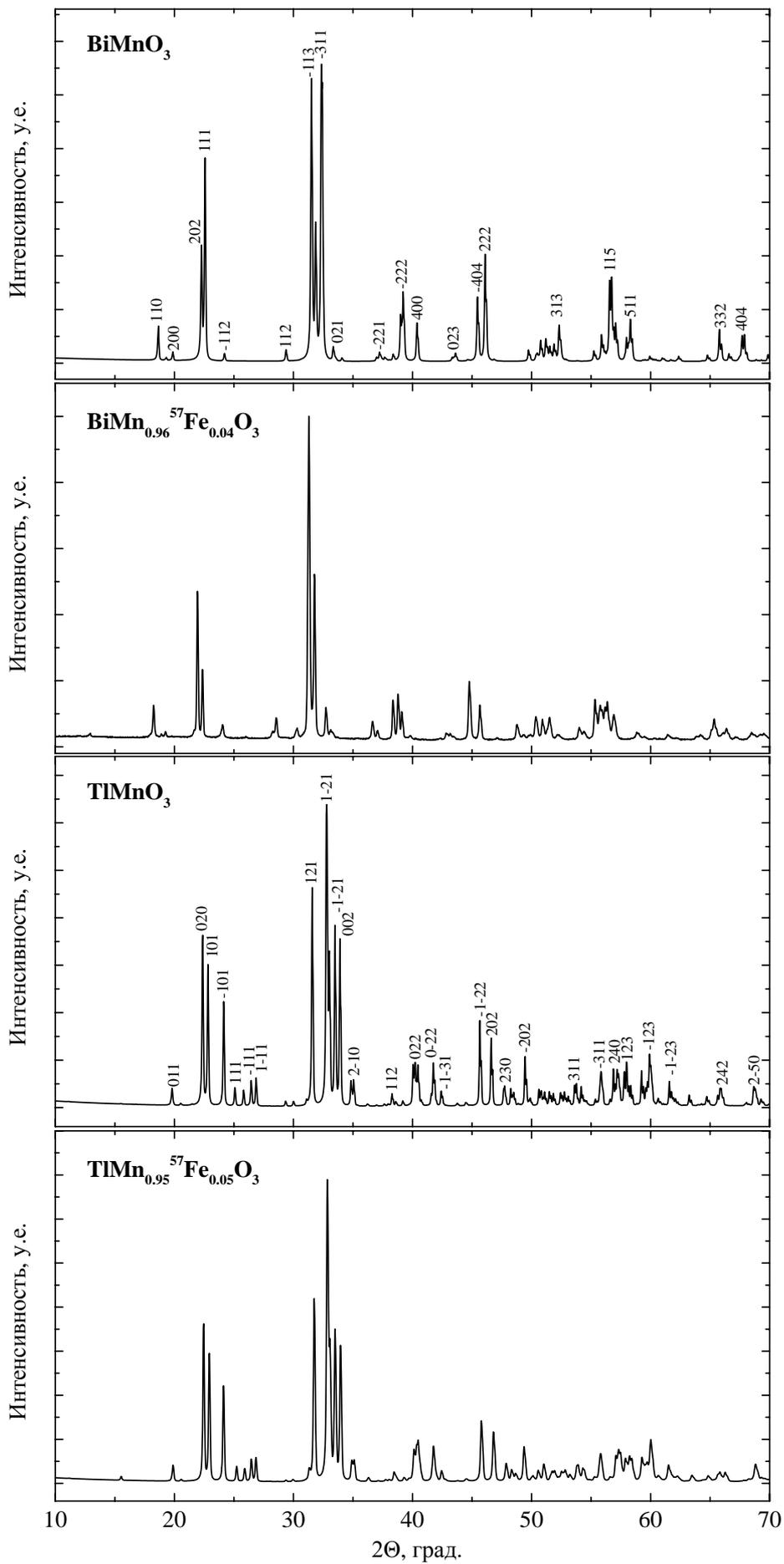
**Измерения теплоёмкости** проводили на калориметре Quantum Design PPMS в интервале температур от 2 К до 300 К в режимах нагревания и охлаждения в диапазоне внешних магнитных полей от 0 кЭ до 90 кЭ.

**Мессбауэровская спектроскопия.** 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 модельной расшифровки сверхтонких параметров парциальных спектров и методов реконструкции распределений сверхтонких параметров с помощью программного комплекса “SpectrRelax” [115]. Расчет параметров градиента электрического поля проводился с помощью программы “Gradient-NCMS”, разработанной в НИЛ ядерно-химического материаловедения химического факультета МГУ.

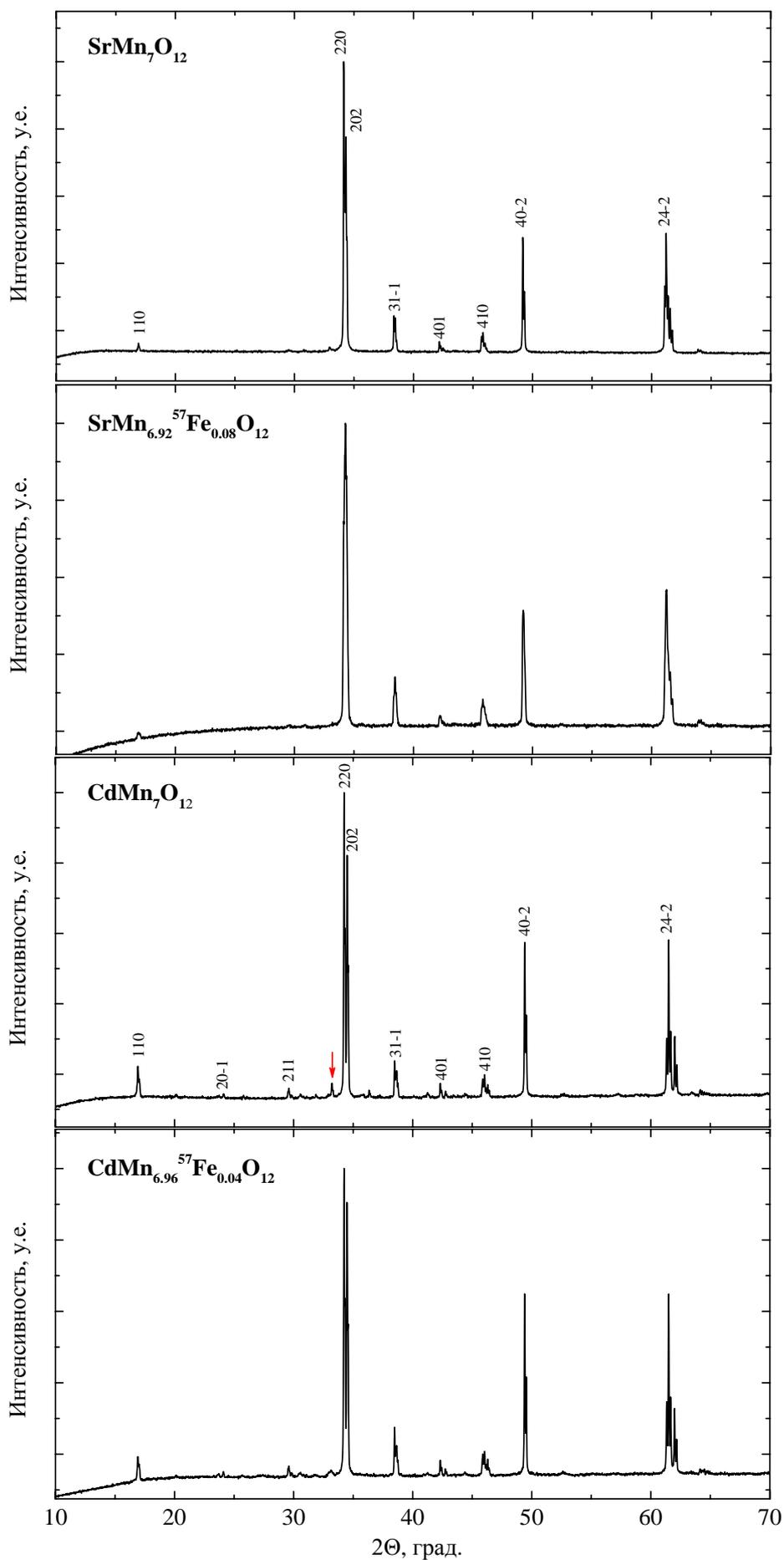
### **2.3. Результаты “макроскопической” характеристики образцов**

Задача первого этапа исследований манганитов состояла в оценке однофазности образцов, а также определении точек структурных и магнитных фазовых переходов с помощью измерений макроскопических характеристик. Кроме того, в исследованиях допированных мессбауэровскими нуклидами образцов манганитов выяснялась степень влияния примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  на температуры фазовых переходов.

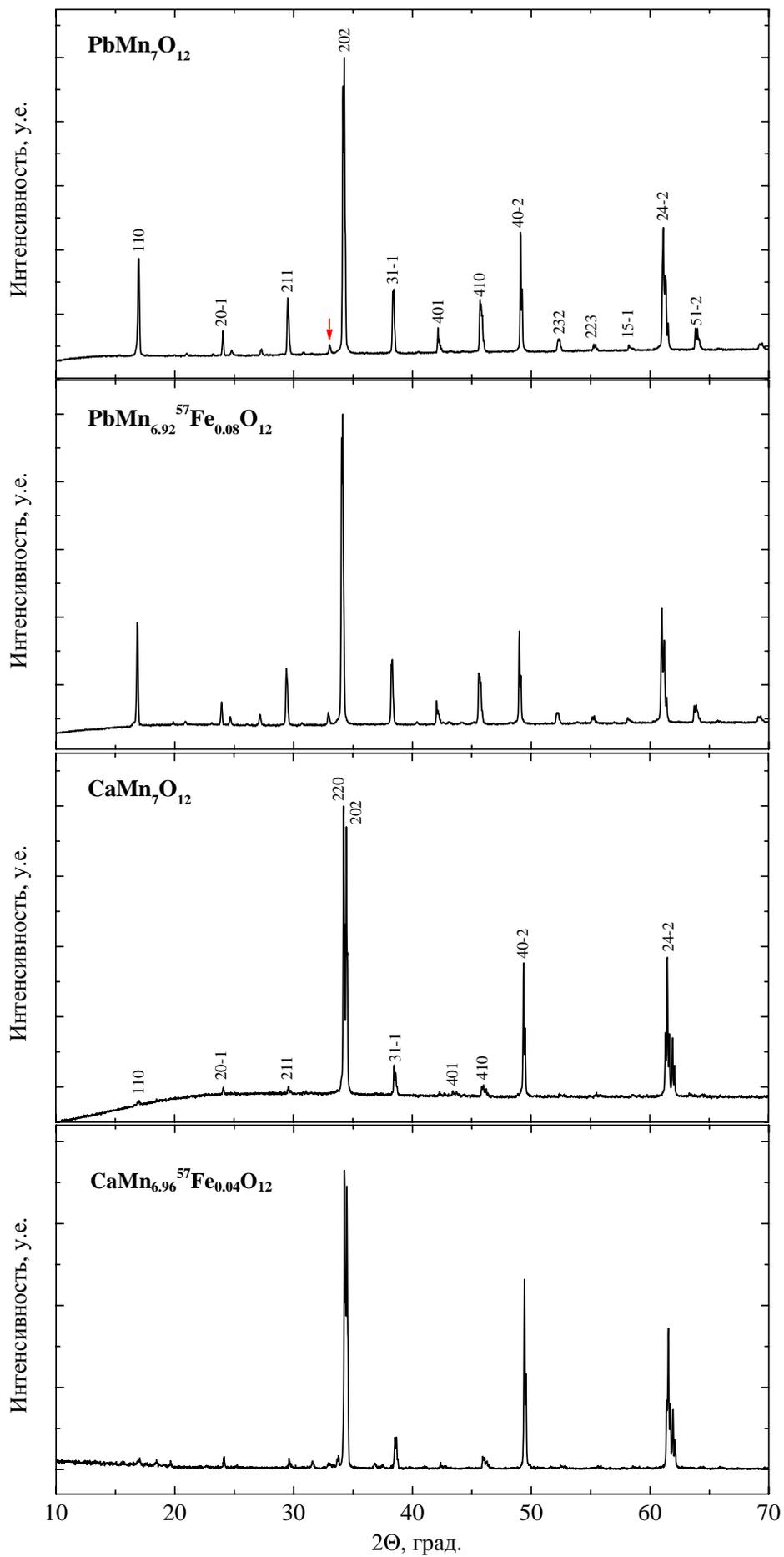
**Результаты рентгенофазового анализа.** Был проведен детальный анализ дифрактограмм образцов манганитов  $\text{AMnO}_3$  ( $A = \text{Bi}, \text{Tl}$ ) и  $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ), как незамещённых, так и допированных мессбауэровскими нуклидами. Примеры дифрактограмм приведены на рисунках 20 - 22. Установлено, что манганиты  $\text{CdMn}_7\text{O}_{12}$  и  $\text{PbMn}_7\text{O}_{12}$  содержат микроколичества примеси оксида  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (~ 2-3%). Рентгенограммы других манганитов свидетельствуют об однофазности образцов (табл. 3).



**Рис. 20.** Данные РФА манганитов  $\text{BiMn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.04$ ) и  $\text{TiMn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.05$ ).



**Рис. 21.** Данные РФА манганитов  $\text{SrMn}_{7-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 0.08$ ) и  $\text{CdMn}_{7-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 0.04$ ). Красная стрелка указывает на примесь  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .



**Рис. 22.** Данные РФА манганитов  $\text{PbMn}_{7-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 0.08$ ) и  $\text{CaMn}_{7-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 0.04$ ). Красная стрелка указывает на примесь  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

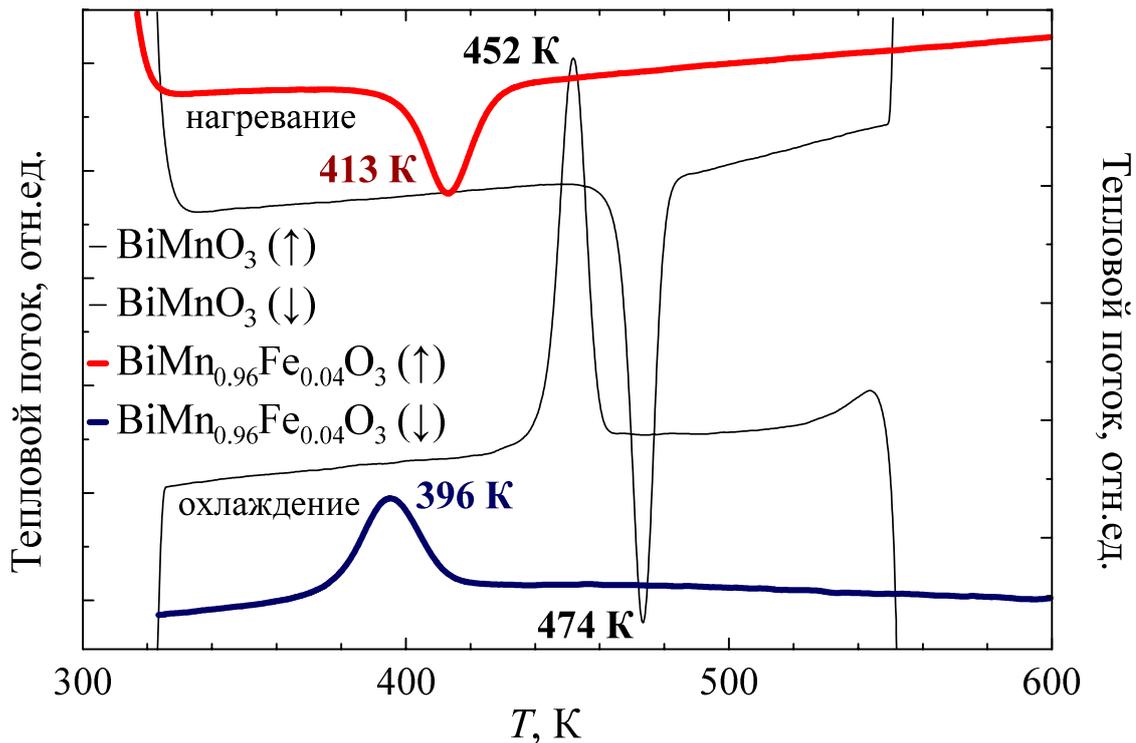
Полученная фаза  $\text{BiMnO}_3$  соответствует структурным данным работы [116] (см. таблицы П1, П2 в Приложении). Для образца  $\text{TlMnO}_3$  в дальнейшем был проведён рентгеноструктурный анализ монокристалла [117], подробности которого не излагаются в настоящей работе (структурные параметры см. в таблицах П3, П4 в Приложении).

Результаты рентгенофазового анализа образцов манганитов, допированных зондовыми атомами  $^{57}\text{Fe}$ , не позволили обнаружить каких-либо дополнительных сигналов, связанных с изменением симметрии решетки манганитов или появлением посторонних примесных фаз.

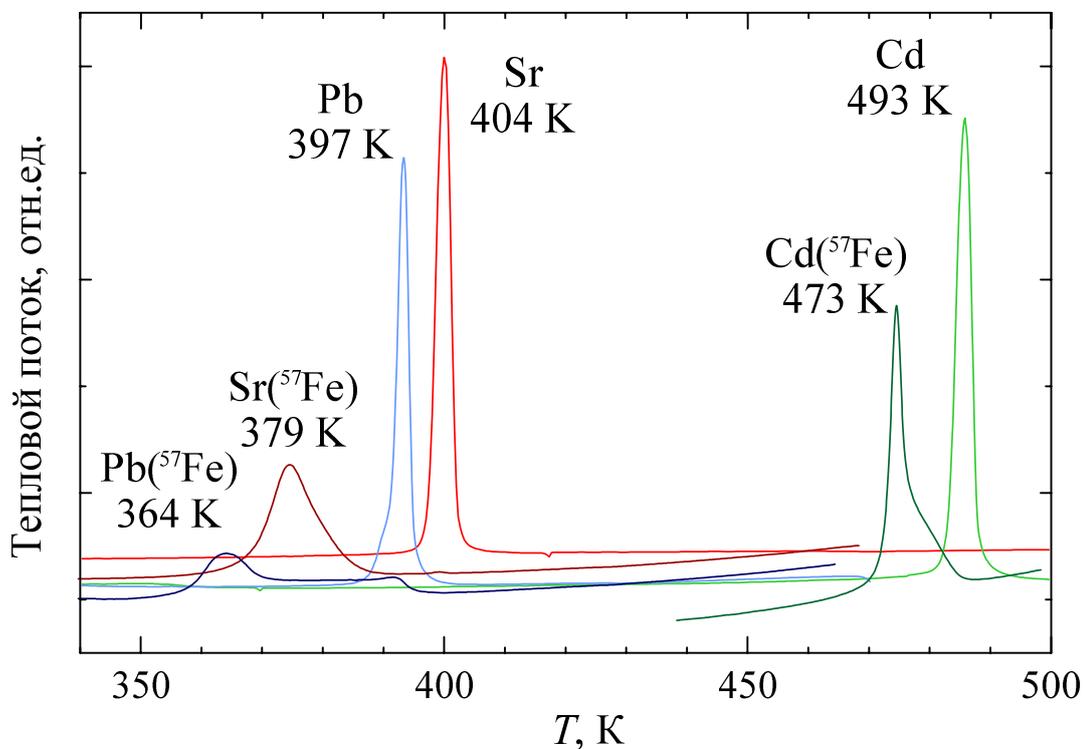
Таблица 3. Краткая характеристика кристаллических решёток манганитов  $\text{AMnO}_3$  ( $A = \text{Bi, Tl}$ ) и  $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca, Sr, Cd, Pb}$ ).

Образец	$T, \text{K}$	Кристаллическая решётка
$\text{BiMnO}_3$	300, 550	моноклинная, пр. гр. $C2/c$ , № 15
$\text{TlMnO}_3$	300	триклинная, пр. гр. $P\bar{1}$ , № 2
$\text{AMn}_7\text{O}_{12}$	300	ромбоэдрическая, пр. гр. $R\bar{3}$ , № 148
( $A = \text{Ca, Sr, Cd, Pb}$ )	> 420	кубическая, пр. гр. $Im\bar{3}$ , № 204

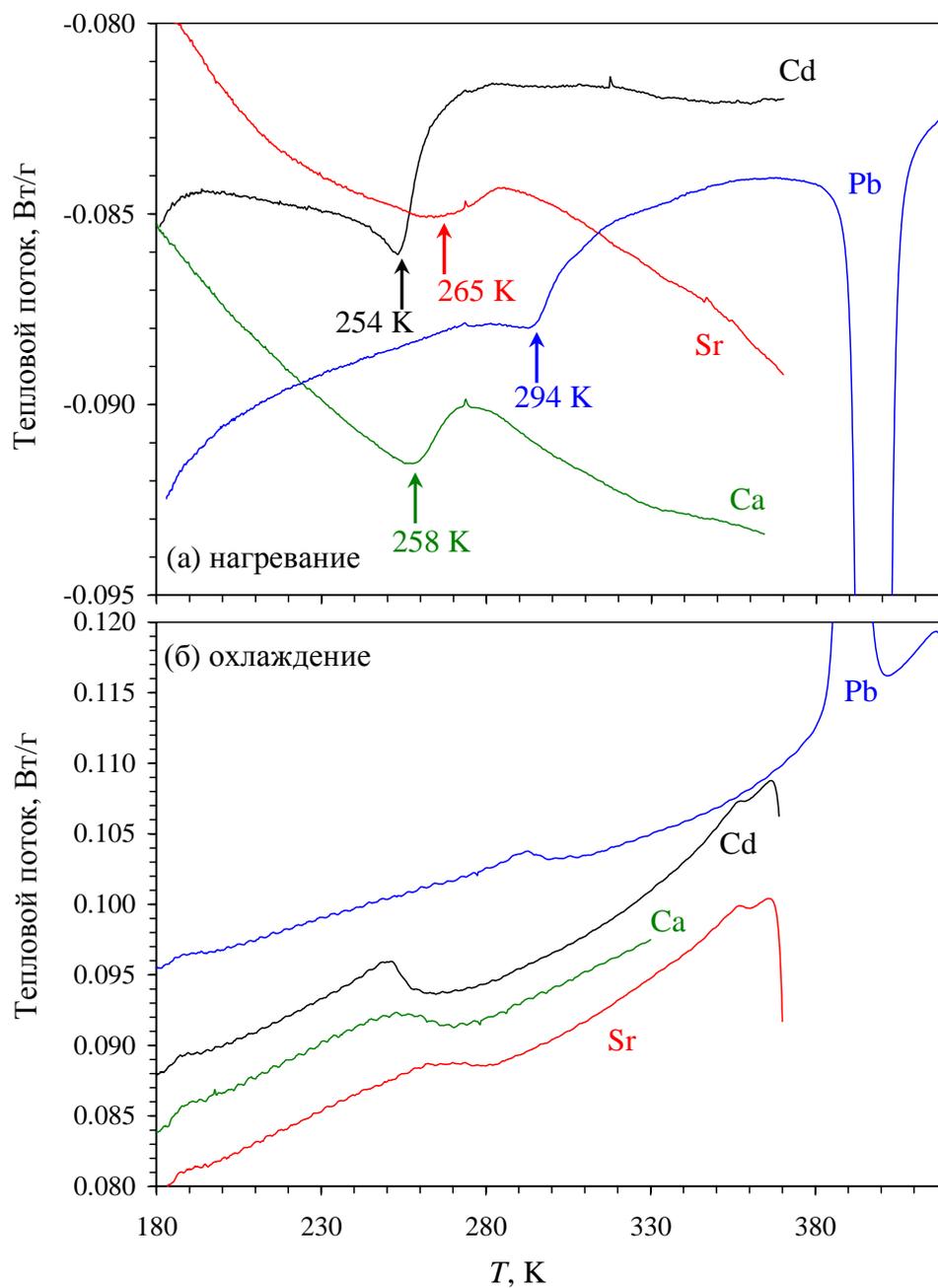
**Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии.** На рис. 23 изображены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии для манганитов висмута  $\text{BiMnO}_3$  и  $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ , полученные в режимах нагревания и охлаждения образца, положения пиков на которых соответствуют температурам структурного фазового перехода  $T_{00}$ , связанного с орбитальным упорядочением в подрешётке катионов марганца [116]. Для допированного атомами  $^{57}\text{Fe}$  образца температура перехода уменьшается ( $\Delta T \approx 40 \text{ K}$ ). Для обоих образцов манганитов на термограммах наблюдается четкий гистерезис (шириной около 20 K), указывающий на фазовый переход первого рода. Воспроизводимость пиков при нагреве и последующем охлаждении образцов свидетельствует об обратимости фазового перехода.



**Рис. 23.** Термограммы манганитов висмута  $\text{BiMnO}_3$  и  $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ , полученные в режимах нагревания и охлаждения.



**Рис. 24.** Термограммы двойных манганитов  $\text{AMn}_{7-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ;  $x = 0, 0.04, 0.08$ ), полученные в режимах охлаждения.

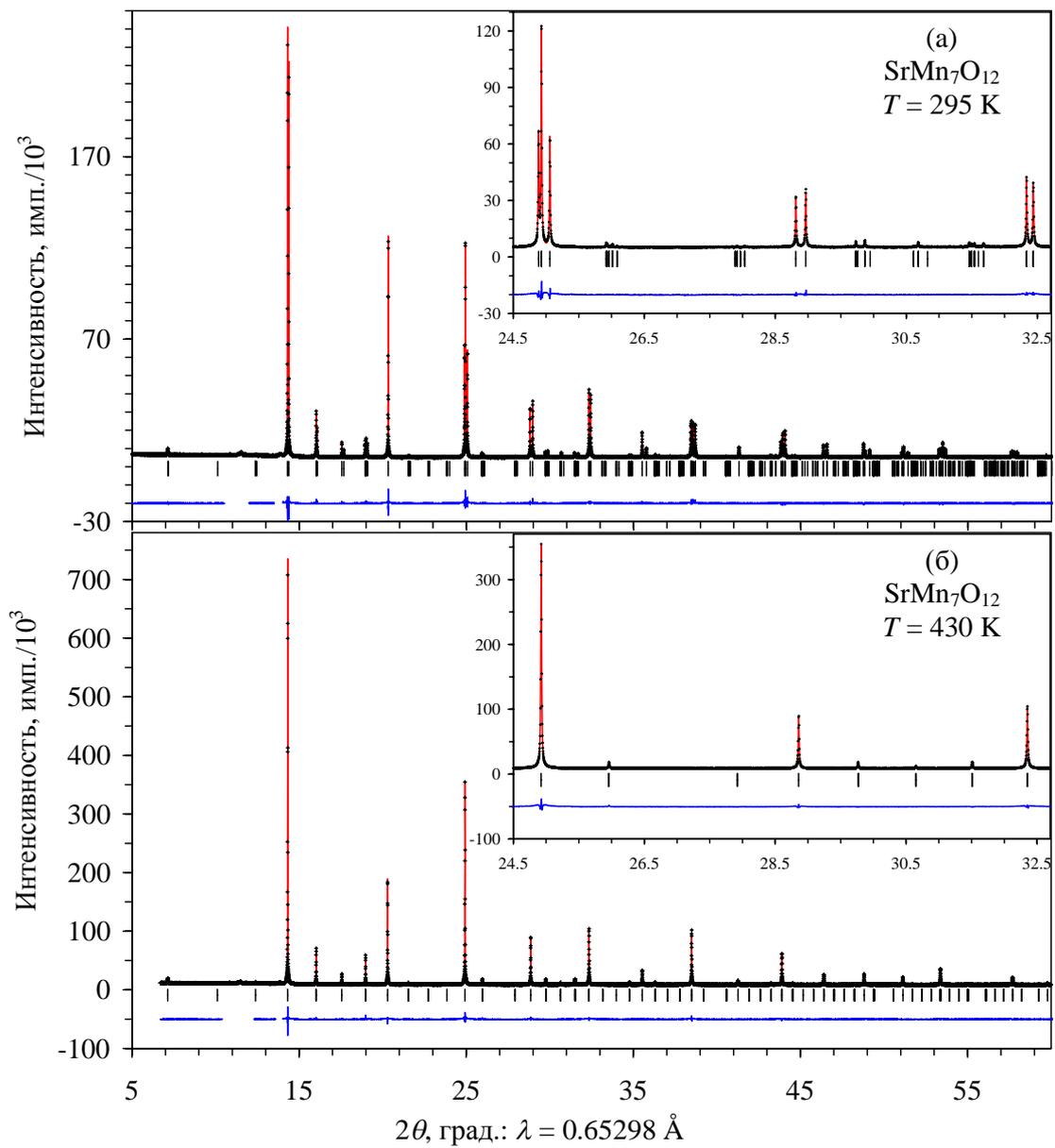


**Рис. 25.** Данные дифференциальной сканирующей калориметрии для двойных манганитов  $AMn_7O_{12}$  ( $A = Ca, Sr, Cd, Pb$ ), полученные в режимах нагревания (а) и охлаждения (б) в широком диапазоне температур.

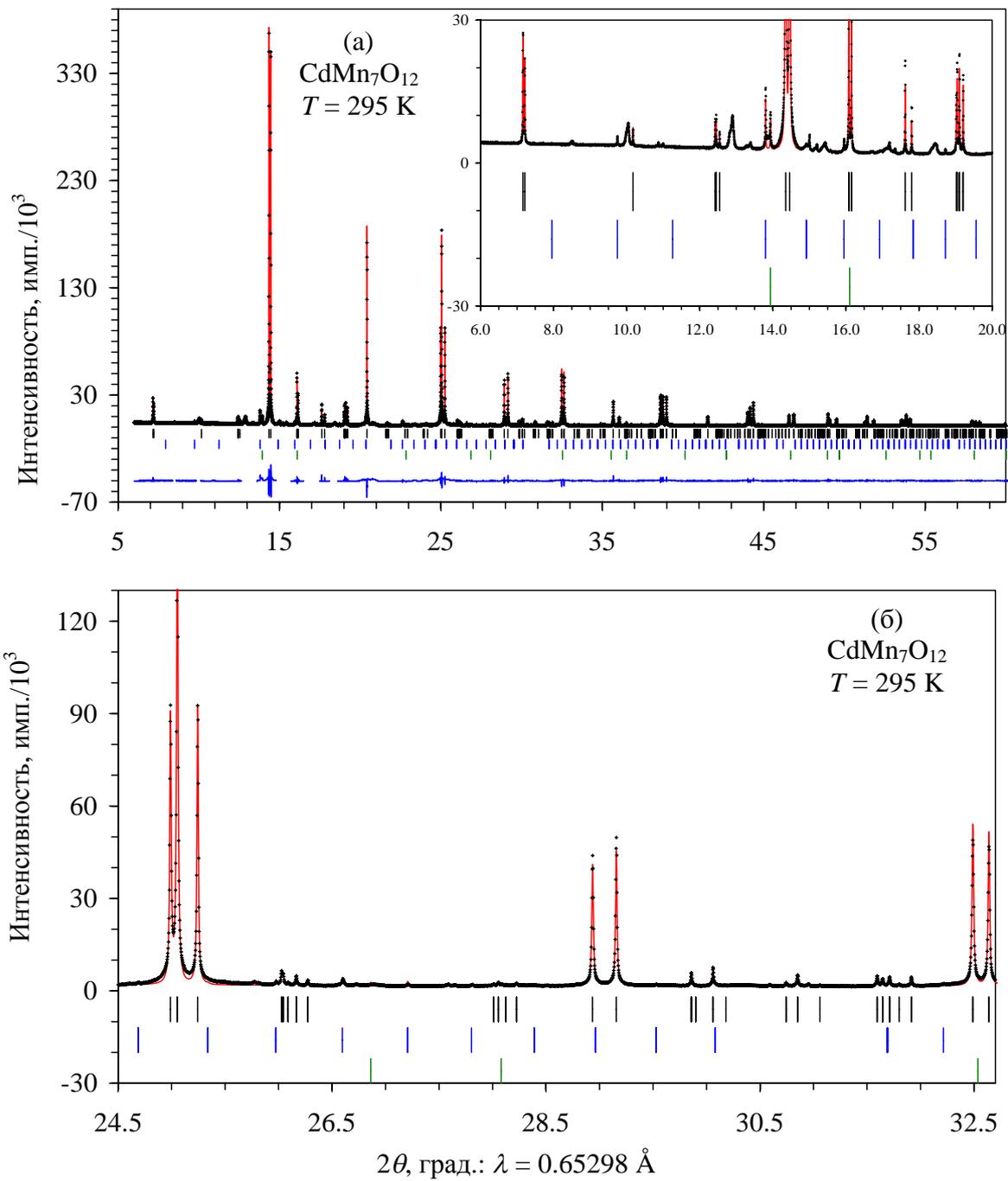
На термограммах двойных манганитов  $AMn_7O_{12}$  присутствуют ярко-выраженные пики, соответствующие структурному фазовому переходу при  $T_{CO}$  (рис. 24). Подобный переход наблюдался ранее для манганита  $CaMn_7O_{12}$  и был связан с зарядовым упорядочением разновалентных катионов марганца в подрешётке  $B$  [25]. При анализе кривых ДСК, полученных в режимах нагревания и охлаждения, был обнаружен гистерезис (около 5-8 К), который позволяет отнести наблюдаемый фазовый переход к переходам первого рода. Следует также отметить незначительное уменьшение температур фазового перехода  $T_{CO}$  для допированных образцов по сравнению с недопированными ( $\Delta T_{CO} \approx 30$  К).

На термограммах, полученных в диапазоне температур ниже 300 К, присутствуют слабые аномалии, наиболее ярко выраженные для образцов  $CdMn_7O_{12}$  ( $T_{OO} \approx 254$  К) и  $CaMn_7O_{12}$  ( $T_{OO} \approx 258$  К) (рис. 25). Для составов  $SrMn_7O_{12}$  ( $T_{OO} \approx 265$  К) и  $PbMn_7O_{12}$  ( $T_{OO} \approx 294$  К) соответствующие пики значительно уширены и могут быть обнаружены только в сравнении с другими членами ряда  $AMn_7O_{12}$ . Сопоставление с результатами структурного анализа, приведенными ниже, позволило отнести наблюдаемые аномалии к структурному фазовому переходу, связанному с появлением орбитального упорядочения и структурной модуляции [118-120].

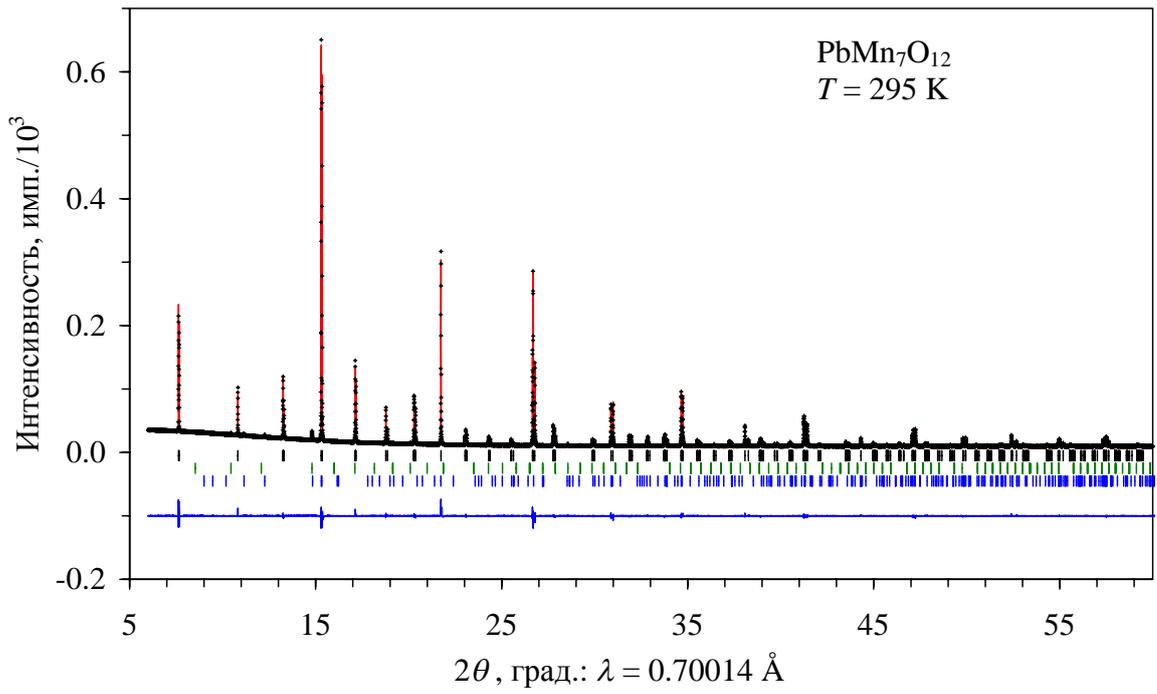
***Результаты структурного анализа (дифракция на синхротронном излучении на поликристаллических образцах).*** Для ряда образцов двойных манганитов  $AMn_7O_{12}$  ( $A = Sr, Cd, Pb$ ) были получены данные дифракции на синхротронном излучении (рис. 26-28) и уточнены параметры кристаллической структуры. Показано, что при  $T = 300$  К двойные манганиты  $AMnO_{12}$  ( $A = Sr, Cd, Pb$ ) кристаллизуются в пространственной группе  $R\bar{3}$  (№ 148) аналогично составу  $CaMn_7O_{12}$  [24]. При уточнении параметров кристаллической решетки методом Ритвельда в качестве начального приближения использовали структурные данные  $CaMn_7O_{12}$ . Данные измерений при высоких температурах ( $T = 430$  К для  $SrMnO_{12}$ ,  $T = 540$  К для  $CdMnO_{12}$ ,  $T = 420$  К для  $PbMnO_{12}$ ) указывают на кубическую



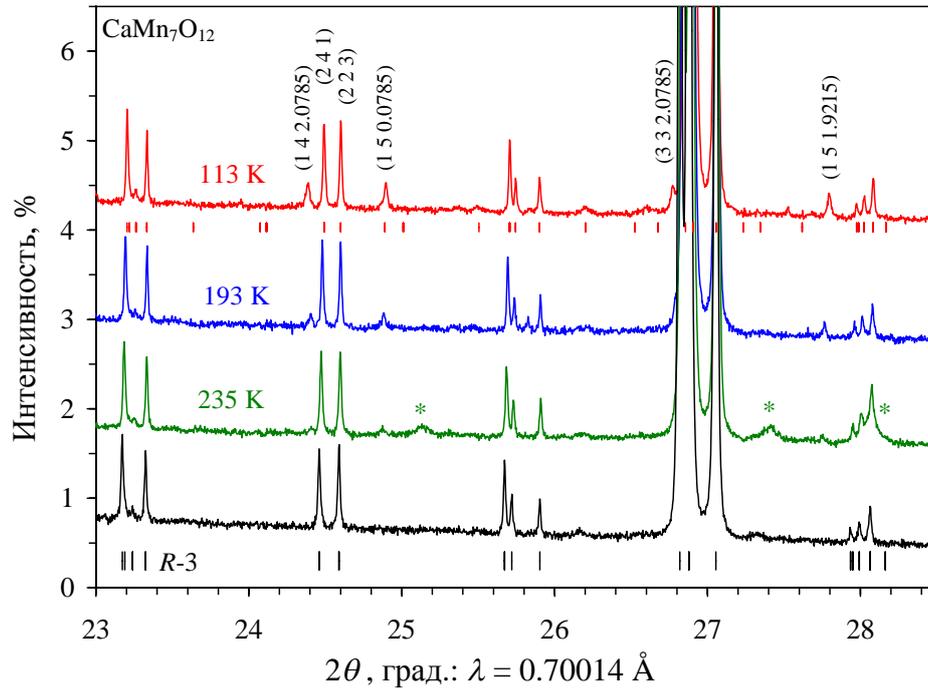
**Рис. 26.** Данные дифракции на синхротронном излучении двойного манганита  $\text{SrMn}_7\text{O}_{12}$  при  $T = 295 \text{ K}$  (а) и  $T = 430 \text{ K}$  (б).



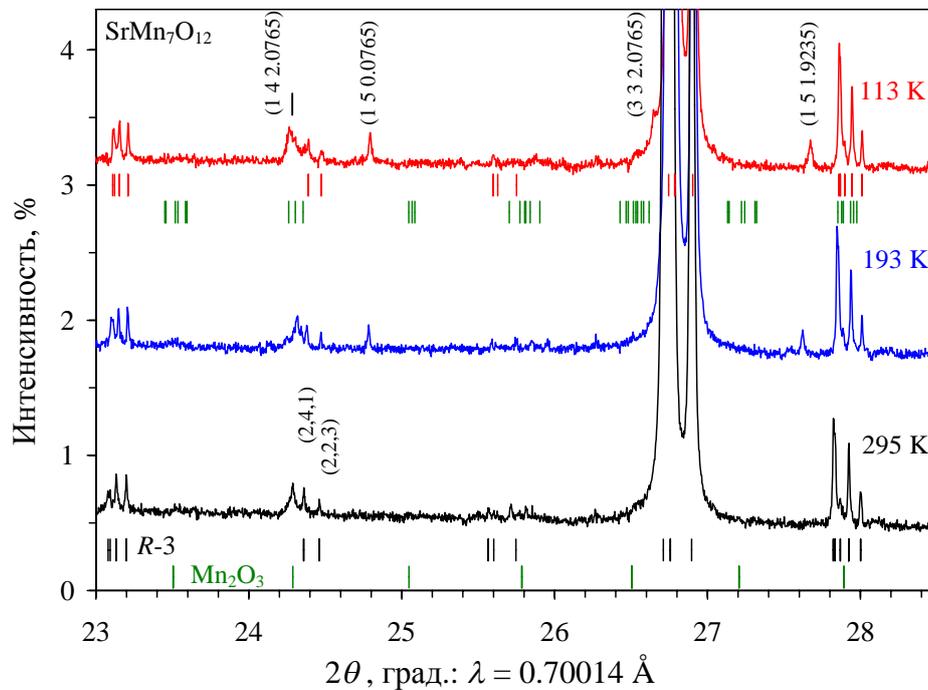
**Рис. 27.** Данные дифракции на синхротронном излучении двойного манганита  $\text{CdMn}_7\text{O}_{12}$  в широком (а) и узком (б) масштабе.



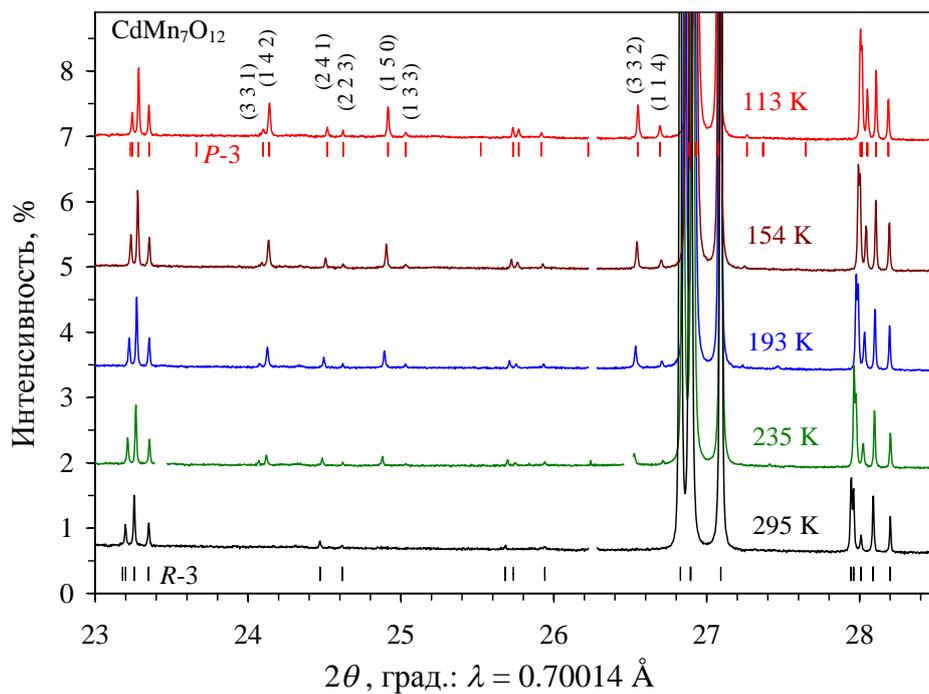
**Рис. 28.** Данные дифракции на синхротронном излучении двойного манганита PbMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub>.



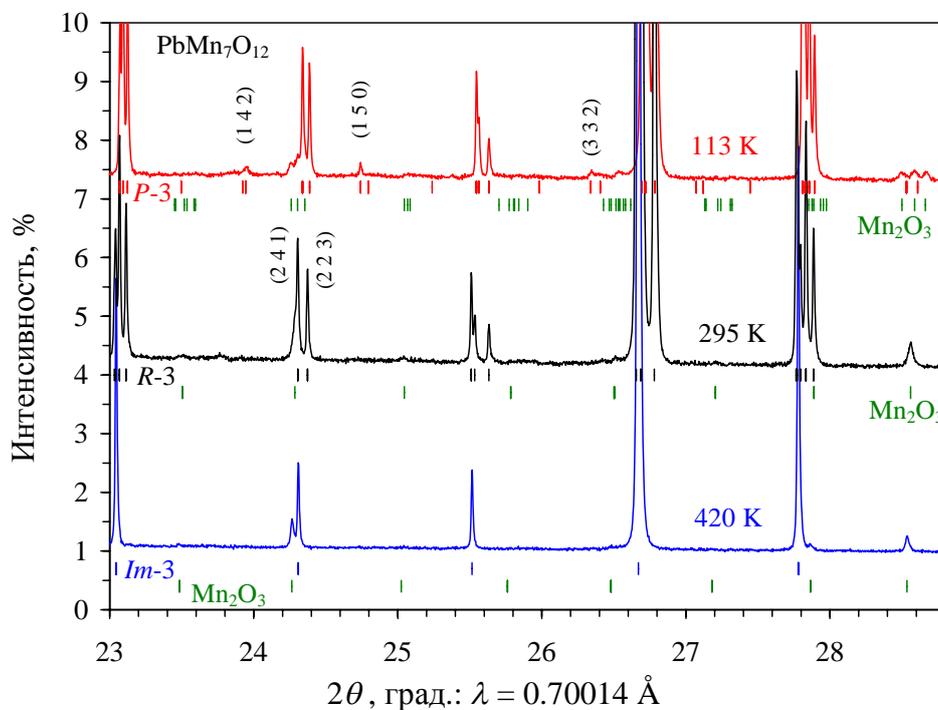
**Рис. 29.** Данные дифракции на синхротронном излучении двойного манганита CaMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> в диапазоне температур от 113 К до 295 К.



**Рис. 30.** Данные дифракции на синхротронном излучении двойного манганита SrMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> в диапазоне температур от 113 К до 295 К.



**Рис. 31.** Данные дифракции на синхротронном излучении двойного манганита  $\text{CdMn}_7\text{O}_{12}$  в диапазоне температур от 113 К до 295 К.



**Рис. 32.** Данные дифракции на синхротронном излучении двойного манганита  $\text{PbMn}_7\text{O}_{12}$  в диапазоне температур от 113 К до 420 К.

симметрию кристаллической решётки двойных манганитов (пр. гр.  $Im\bar{3}$ , № 204). Уточнённые параметры кристаллической решётки, а также длины связей при  $T = 300$  К и высоких температурах, приведены в таблицах П5, П6 в Приложении. На примере образца  $PbMn_{6.92}^{57}Fe_{0.08}O_{12}$  показано, что при введении зондовых атомов железа в структуру двойного манганита параметры решетки изменяются незначительно (см. Приложение, табл. П5).

На фрагментах дифрактограмм манганитов  $AMn_7O_{12}$  ( $A = Ca, Sr$ ), полученных с использованием синхротронного излучения в диапазоне температур от 113 К до 300 К, наблюдаются дополнительные (сверхструктурные) рефлексy, которые могут быть отнесены к суперпространственной группе  $R\bar{3}(00\gamma)0$  (рис. 29-32). Несоразмерные сателлитные рефлексy значительно уширены по сравнению с соразмерными брэгговскими. Появление несоразмерных сверхструктурных рефлексов уже наблюдалось ранее для манганита  $CaMn_7O_{12}$  и было связано с появлением при  $T \approx 250$  К несоразмерной структурной модуляции вдоль гексагональной оси, связанной с орбитальным упорядочением в подрешётке марганца [118-120]. Анализ полученных данных позволил предположить наличие несоразмерной структурной модуляции также в манганите  $SrMn_7O_{12}$  при температуре ниже  $T_{00} \approx 265$  К. Величина вектора распространения модуляции при 113 К составила  $q_C = \{0, 0, 2.0765\}$  (по сравнению с  $q_C = \{0, 0, 2.0785\}$  при этой же температуре для  $CaMn_7O_{12}$  [118]). Наблюдаемые сателлитные рефлексy для  $SrMn_7O_{12}$  значительно слабее, чем для  $CaMn_7O_{12}$ .

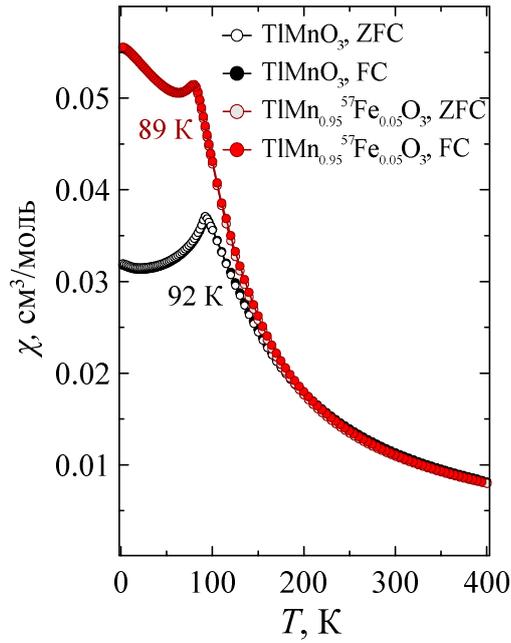
На дифрактограмме манганита  $CdMn_7O_{12}$  при 113 К обнаружены многочисленные сателлитные пики, относящиеся к пространственной группе  $P\bar{3}$ , из чего следует предположить существование в  $CdMn_7O_{12}$  соразмерной структурной модуляции ниже температуры  $T_{00} \approx 254$  К. Структурный фазовый переход из пространственной группы  $R\bar{3}$  в группу  $P\bar{3}$  происходит без изменения размеров элементарной кристаллической ячейки. Была определена температура аналогичного перехода для  $PbMn_7O_{12}$  ( $T_{00} \approx 294$  К),

однако в свинцовом манганите интенсивность спутных сигналов крайне низкая.

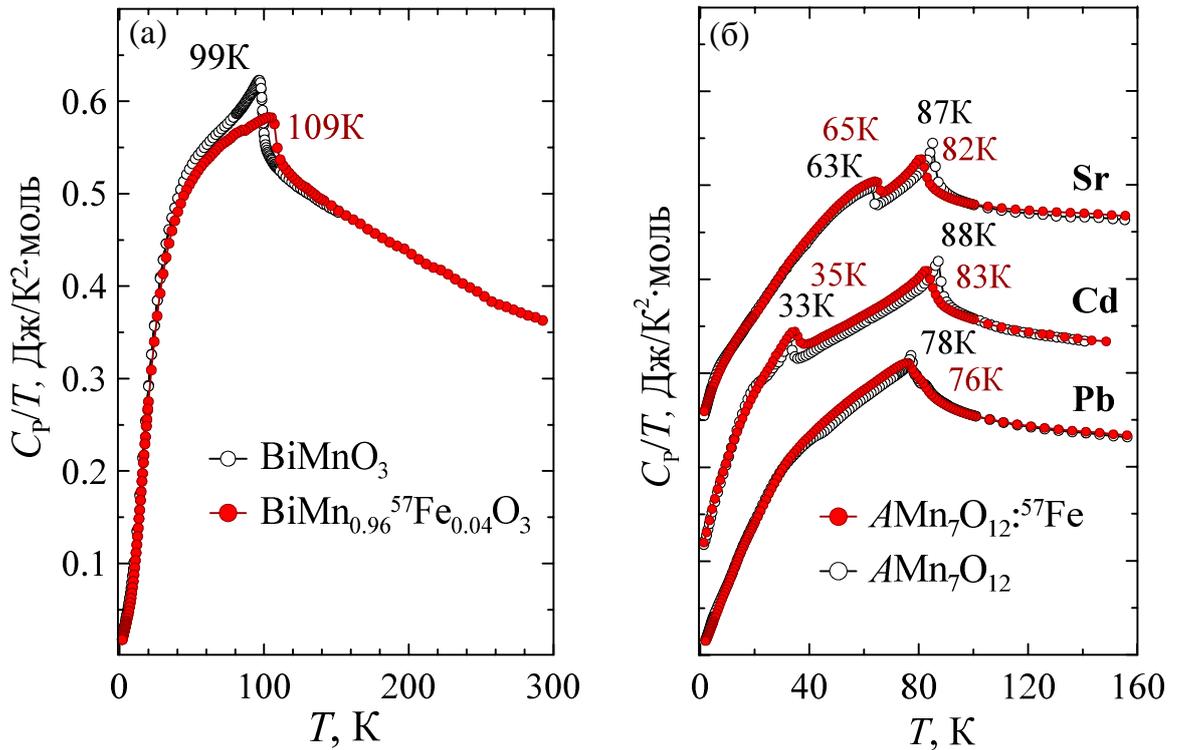
**Измерения магнитной восприимчивости.** На температурной зависимости магнитной восприимчивости манганитов таллия (рис. 33) наблюдается один острый пик, соответствующий переходу в магнитоупорядоченное состояние, причём для допированного образца температура Кюри несколько ниже, чем для недопированного. Следует отметить, что форма кривых  $\chi(T)$  является характерной для фаз с антиферромагнитным типом упорядочения. Однако детальный анализ зависимости магнитной восприимчивости, приведённый в работе [117], позволил определить положительное значение константы Кюри-Вейсса ( $\theta = +32.1(3)$  К), что, как и в случае  $\text{LaMnO}_3$  ( $\theta = 46-52$  К) [121, 122], указывает на преимущественно ферромагнитные взаимодействия между катионами  $\text{Mn}^{3+}$ .

**Измерения теплоёмкости.** На рисунке 34а изображены температурные зависимости теплоёмкости в масштабе  $C_p/T$  от  $T$  образцов  $\text{BiMnO}_3$  и  $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ , на которых наблюдается единственный пик, соответствующий переходу в магнитоупорядоченное состояние. Введение в структуру рассматриваемых манганитов небольшого количества зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  вызывает некоторое понижение температуры Кюри  $T_C$  по сравнению с соответствующими недопированными образцами ( $\Delta T \leq 10$  К).

На рис. 34б представлены результаты измерения теплоёмкости для образцов двойных манганитов. На приведенных кривых присутствуют чёткие пики, которые соответствуют двум низкотемпературным магнитным переходам при  $T_{N1}$  и  $T_{N2}$ . Сопоставление данных для образцов  $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$  и  $\text{AMn}_{7-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Sr, Cd, Pb}$ ;  $x = 0, 0.04, 0.08$ ) показывает, что введение в структуру манганитов небольших количеств атомов  $^{57}\text{Fe}$  (1-2 ат.% по отношению к октаэдрически координированным катионам марганца) не приводит к существенным изменениям ни характера самой зависимости  $C_p/T(T)$ , ни значений точек обоих низкотемпературных фазовых переходов



**Рис. 33.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  манганитов таллия  $\text{TiMnO}_3$  и  $\text{TiMn}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ .



**Рис. 34.** Температурные зависимости теплоёмкости манганитов висмута  $\text{BiMnO}_3$  и  $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$  (а) и двойных манганитов  $\text{AMn}_{7-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}; x = 0, 0.04, 0.08$ ) (б).

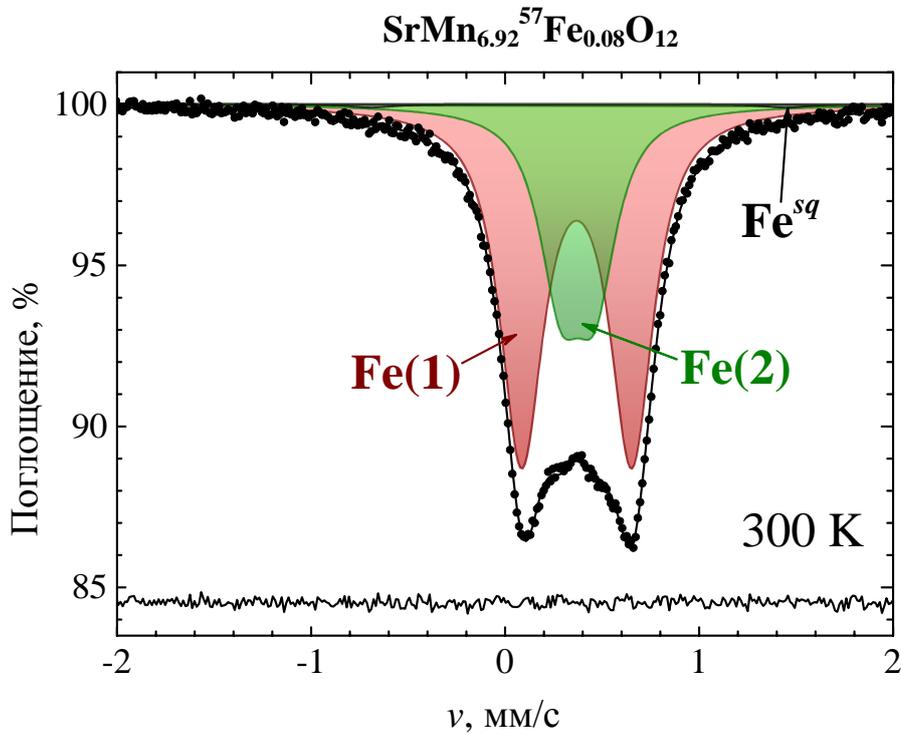
( $T_{N1}$  и  $T_{N2}$ ). Температура перехода  $T_{N1}$  практически одинакова для всех рассматриваемых манганитов, тогда как значение  $T_{N2}$  растёт с увеличением размера катиона  $A^{2+}$  (от 35 К для Cd до 76 К для Pb).

### Глава III. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДОВЫХ ЯДЕР $^{57}\text{Fe}$ В МАНГАНИТАХ $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ( $A = \text{Ca, Sr, Cd, Pb}$ ) И $\text{AMnO}_3$ ( $A = \text{Tl, Bi}$ )

В данной главе обсуждаются результаты мессбауэровских исследований на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  локальной кристаллографической структуры двойных манганитов  $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Sr, Cd, Pb}$ ) в парамагнитной области температур вблизи точки зарядового упорядочения  $T_{\text{CO}}$ , в которой манганиты претерпевают структурный фазовый переход:  $R\bar{3}$  (ромбоэдрическая фаза, зарядовое упорядочение)  $\leftrightarrow$   $Im\bar{3}$  (кубическая фаза, зарядовое разупорядочение) и точки орбитального упорядочения  $T_{\text{OO}}$ , связанной с возникновением структурной модуляции. Также 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 ( $T < T_{\text{OO}}$ ).

#### 3.1. Локальная структура и зарядовое упорядочение в перовскитоподобных манганитах $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ( $A = \text{Sr, Cd, Pb}$ )

При комнатной температуре мессбауэровский спектр манганита  $\text{SrMn}_{6.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$  представляет собой суперпозицию двух основных дублетов с близкими химическими сдвигами и разными квадрупольными расщеплениями, а также сателлитного квадрупольного дублета со значительно бóльшим квадрупольным расщеплением (рис. 35). Сверхтонкие параметры, полученные при анализе спектра, приведены в таблице х. Значения химических сдвигов  $\delta_i \approx 0.38(1)$  мм/с соответствуют высокоспиновым ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ) катионам железа в формальной степени окисления “+3” в октаэдрическом кислородном окружении [123]. Различия в величинах квадрупольных расщеплений  $\Delta_i$  однозначно указывают на неэквивалентное кристаллографическое окружение зондовых катионов  $^{57}\text{Fe}^{3+}$ , относящихся к компонентам Fe(1), Fe(2) и Fe<sup>sq</sup>.



**Рис. 35.** Анализ мессбауэровского спектра манганита  $\text{SrMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ .

Для кристаллохимической идентификации этих парциальных спектров были проведены расчеты главных компонент тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах зондовых катионов  $^{57}\text{Fe}^{3+}$ , замещающих марганец в кристаллографических позициях Mn1, Mn2 и Mn3 структуры  $\text{SrMn}_7\text{O}_{12}$ . Для высокоспиновых ионов  $\text{Fe}^{3+}$  орбитальный момент заморожен ( $L = 0$ ), поэтому основной вклад в ГЭП – решёточный, т.е. обусловленный симметрией кристаллической решётки и формальными зарядами ионов. В отсутствие магнитных сверхтонких взаимодействий квадрупольное расщепление  $\Delta$  связано с ГЭП следующим образом:

$$\Delta = (1 - \gamma_\infty) \frac{e^2 q Q}{2} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}, \quad (29)$$

где  $\gamma_\infty = -9.14$  [124] – фактор антиэкранирования Штернхеймера, учитывающий деформацию электронного остова  $\text{Fe}^{3+}$  под действием поля окружающих ионов;  $eQ$  – квадрупольный момент ядра (0.15 барн для железа [125]),  $eq$  – главная компонента тензора ГЭП ( $V_{zz}$ ),  $\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz}$  – параметр асимметрии тензора ГЭП.

Расчёты проводились в программе *GRADIENT-NCMS* в рамках ионной модели с учётом монополюсных вкладов ( $V_{ij}^m$ ) от ионов каждого сорта с использованием формальных зарядов марганца (“+3”) и кислорода (“-2”), т.к. именно такая модель показала наилучшее согласие с экспериментальными результатами в случае манганита  $\text{CaMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  [109]. Монополюсные вклады в тензор ГЭП рассчитывались с помощью выражения:

$$V_{ij}^m = \sum_k Z_k (3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2) \cdot r_k^{-5} \quad (30)$$

где  $Z_k$  – заряды ионов,  $x_{ik}$  и  $x_{jk}$  – декартовы координаты  $k$ -го иона, находящегося на расстоянии  $r_k$  от начала координат,  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера [126].

Таблица 4. Сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра образца  $\text{SrMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$  при  $T = 300$  К.

Парциальный спектр	$\delta$ , мм/с	$\Delta^{\text{эксп}}$ , мм/с	$\Delta^{\text{теор}}$ , мм/с	$\Gamma_{1/2}$ , мм/с	$I$ , %
Fe(1) → Mn2	0.38(1)	0.57(1)	0.6195	0.27(1)*	67(1)
Fe(2) → Mn3	0.38(1)	0.18(1)	0.1214	0.27(1)*	32(1)
Fe <sup>sq</sup> → Mn1	0.38(1)	2.14(1)	1.6622	0.27(1)*	0.7(2)

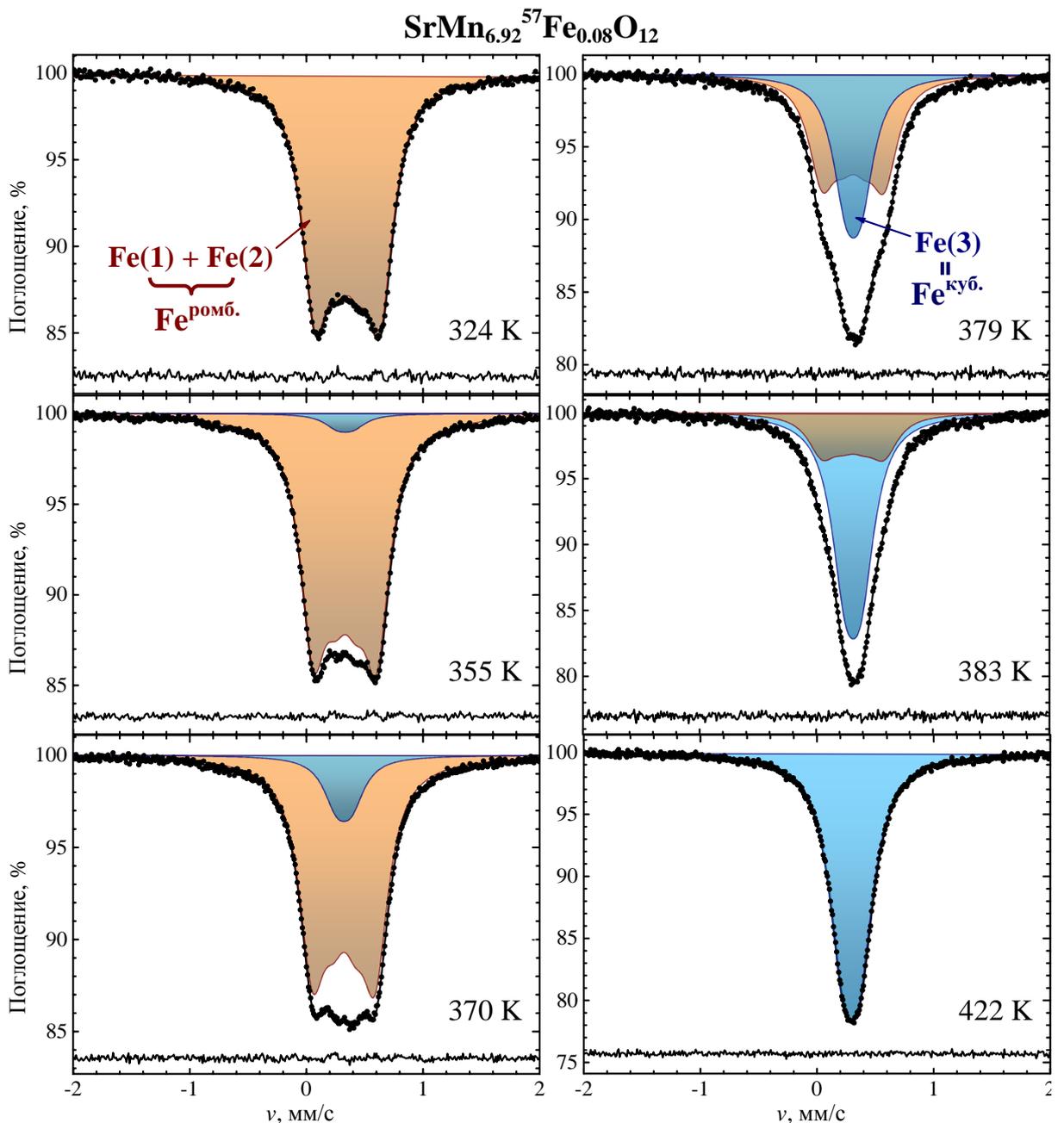
\* параметры принимались равными для соответствующих парциальных спектров.

Полученные значения  $\Delta^{\text{теор}}$  приведены в таблице 4. Сопоставление рассчитанных ( $\Delta^{\text{расч.}}$ ) и экспериментальных ( $\Delta^{\text{эксп.}}$ ) значений расщеплений подтвердило, что, как и в случае  $\text{CaMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  [109], дублет Fe(1) с большим квадрупольным расщеплением ( $\Delta_1$ ) соответствует катионам  $^{57}\text{Fe}^{3+}$ , замещающим ян-теллеровские катионы  $\text{Mn}^{3+}$  в позициях Mn2 с искажённым октаэдрическим окружением, а дублет Fe(2) с меньшим расщеплением ( $\Delta_2$ ) относится к катионам  $^{57}\text{Fe}^{3+}$ , замещающим катионы  $\text{Mn}^{4+}$  (позиция Mn3) в

практически симметричных кислородных октаэдрах. Третий дублет  $Fe^{sq}$  с близким по величине изомерным сдвигом, как для  $Fe(1)$  и  $Fe(2)$ , но с существенно большим квадрупольным расщеплением (табл. 4), соответствует катионам  $Fe^{3+}$  в сильно искаженном кислородном окружении. Данный парциальный спектр может соответствовать катионам  $Fe^{3+}$ , замещающим марганец в полиэдрах ( $Mn^{3+}O_4$ ) с формально квадратной кислородной координацией, либо катионам железа, локализованным в позициях на поверхности частиц манганита. Ввиду малого вклада ( $\sim 1\%$ ) парциального спектра  $Fe^{sq}$ , точное определение его сверхтонких параметров становится затруднительным, и поэтому в дальнейшем его поведение не обсуждается. Необходимо отметить, что аналогичный результат сохраняется и для манганитов, содержащих  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ , а также наблюдался для ранее изученного  $CaMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$  [109].

Следует отметить, что экспериментальное соотношение вкладов компонент  $Fe(1)/Fe(2)$  составляет  $I_1/I_2 = 67/32 \approx 2.1$ , что не согласуется с ожидаемым для кристаллической структуры  $AMn_7O_{12}$  соотношением  $Mn2/Mn3 = 3/1$  (с точностью до температурной зависимости факторов Дебая-Валлера для катионов железа в разных кристаллографических позициях). Полученный результат говорит о предпочтении катионов  $^{57}Fe^{3+}$ , обладающих изотропной электронной конфигурацией  $3d^5 (t_{2g}^3 e_g^2)$ , стабилизироваться в более симметричных октаэдрах  $Mn3O_6$ . Подобная особенность поведения примесных катионов железа (III) уже наблюдалась в работе [109], посвященной мессбауэровскому исследованию двойного манганита  $CaMn_7O_{12}$ .

В области температуры зарядового упорядочения  $T \approx T_{CO}$  мессбауэровские спектры манганита  $SrMn_{6.92}^{57}Fe_{0.08}O_{12}$  претерпевают резкое изменение. При  $T \approx 350$  К в спектре появляется новая компонента - малоразрешенный квадрупольный дублет  $Fe(3)$  со значениями сверхтонких параметров  $\delta_3 = 0.34(1)$  мм/с и  $\Delta_3 = 0.14(1)$  мм/с. Относительный вклад данной компоненты постепенно растет по мере увеличения температуры

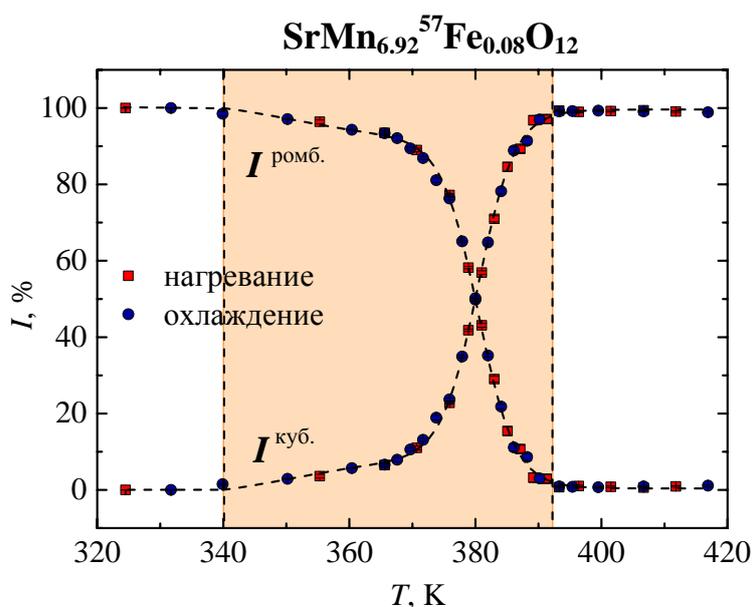


**Рис. 36.** Изменение мессбауэровских спектров манганита  $\text{SrMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$  в области температур структурного фазового перехода  $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$ .

измерения спектров, тогда как вклад компонент Fe(1) и Fe(2) уменьшается (рис. 36). Расчёты параметров тензора ГЭП с использованием структурных параметров для кубической фазы манганита  $\text{SrMn}_7\text{O}_{12}$  ( $T = 430$  К, пространственная группа  $Im\bar{3}$ ) подтвердили, что рассматриваемая компонента Fe(3) может быть отнесена к зондовым катионам  $^{57}\text{Fe}^{3+}$ , замещающим марганец в симметричных октаэдрических полиэдрах ( $\text{Mn}^{3.25+}\text{O}_6$ ), образующихся в результате быстрого электронного обмена

$\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  ( $\Delta^{теор.}_3 = 0.0537$  мм/с) [127]. Значения химических сдвигов  $\delta_3$ , получаемые во всём температурном интервале измерения спектров, однозначно указывают на то, что зондовые катионы железа находятся в формальной степени окисления “+3”, т.е., как и при замещении четырёхвалентного марганца  $\text{Mn}^{4+}$  в позициях  $\text{Mn}3$ , они не меняют своё валентное состояние.

На основании анализа площадей парциальных спектров Fe(1), Fe(2) и Fe(3) были построены температурные зависимости относительных интенсивностей подспектров, соответствующих ромбоэдрической и кубической фазам манганитов, и найден диапазон температур  $\Delta T_{CO} \approx 56(8)$  К, где обе фазы сосуществуют (рис. 37). Мессбауэровские спектры измерялись как в режиме нагревания (красные точки), так и в режиме охлаждения (синие точки), однако гистерезис в экспериментальных полученных зависимостях отсутствует, что характерно для фазовых переходов второго рода. Однако, учитывая, что рассматриваемый фазовый переход является структурным, отсутствие гистерезиса на данных мессбауэровской спектроскопии не является прямым указанием, что переход нельзя относить к фазовому



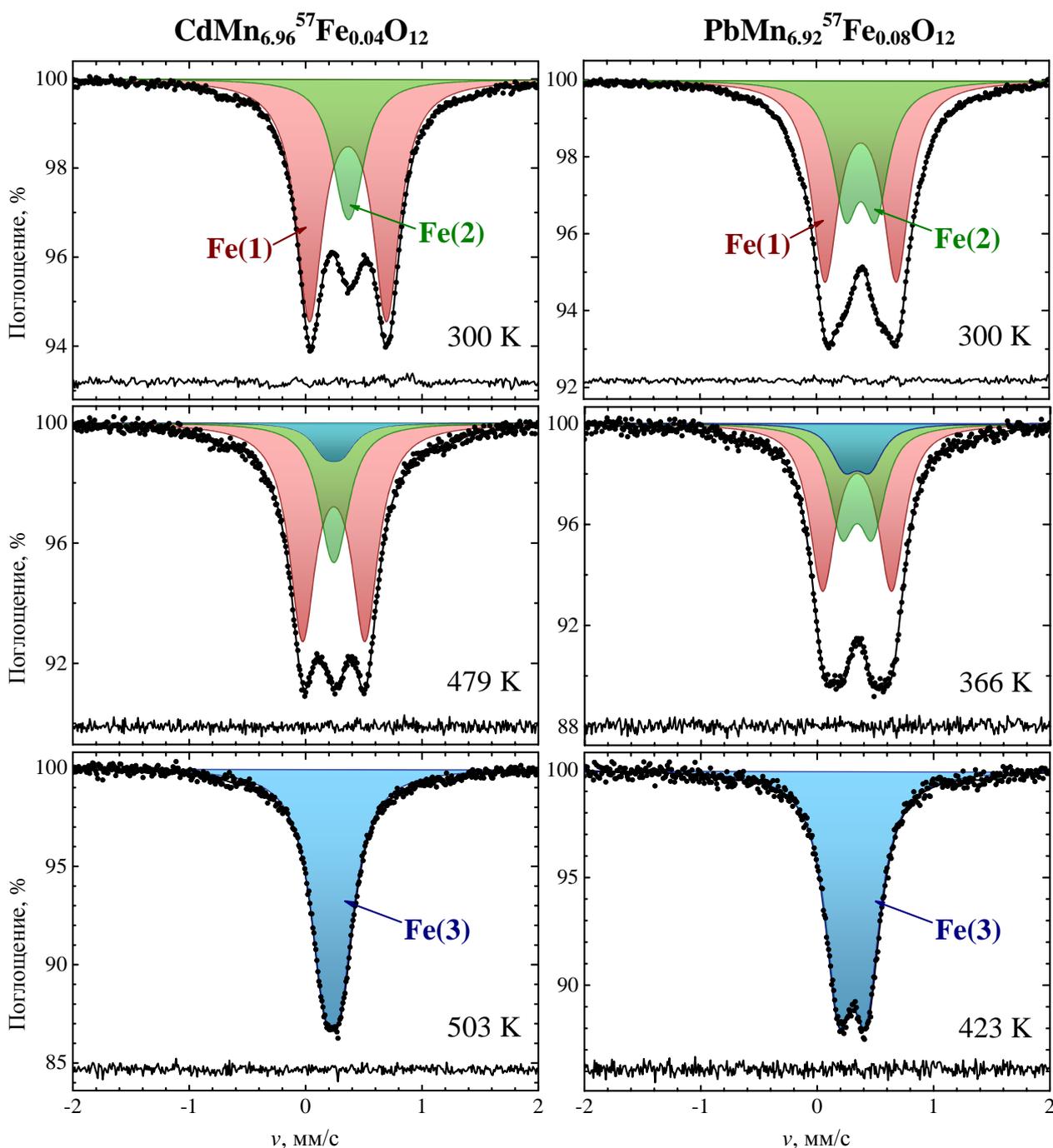
**Рис. 37.** Температурные зависимости относительных интенсивностей парциальных спектров  $\text{Fe}^{\text{ромб.}}$  и  $\text{Fe}^{\text{куб.}}$ , соответствующих ромбоэдрической ( $R\bar{3}$ ) и кубической ( $Im\bar{3}$ ) фазам манганита  $\text{SrMn}_{6.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ .

переходу первого рода. На основании мессбауэровских данных можно лишь 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.

Все описанные выше особенности мессбауэровских спектров манганита  $\text{SrMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$  по обе стороны от точки  $T_{\text{CO}}$  сохраняются и для манганитов  $\text{CdMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  и  $\text{PbMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ . Типичные мессбауэровские спектры этих образцов, измеренные выше и ниже температуры  $T_{\text{CO}}$ , приведены на рисунке 38. Соответствующие сверхтонкие параметры приведены в таблицах 5 и 6. Во всех спектрах образцов  $\text{CdMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  и  $\text{PbMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$  также присутствовала компонента  $\text{Fe}^{sq}$ , относящаяся к зондовым катионам железа, предположительно замещающим катионы марганца в “псевдоквадратных” позициях. Интенсивность дублета  $\text{Fe}^{sq}$  не превышала  $\sim 2\%$  и, как и его сверхтонкие параметры, воспроизводилась при всех температурах измерения спектров. На рисунке 38 и в таблицах 5 и 6 парциальные спектры  $\text{Fe}^{sq}$  не приводятся.

Температурные зависимости относительных интенсивностей компонент, соответствующих ромбоэдрической и кубической фазам манганитов  $\text{CdMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  и  $\text{PbMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ , изображены на рисунках 39 и 40.

Экспериментальное соотношение вкладов компонент Fe(1)/Fe(2) для манганита  $\text{CdMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  близко к теоретическому ( $I_1/I_2 \approx 2.9$ ), а для манганита  $\text{PbMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ , напротив, сильно отличается от ожидаемого  $^{3/1}$  ( $I_1/I_2 \approx 1.7$ ). Сопоставив полученные результаты соотношений Fe(1)/Fe(2) (т.е. доли зондовых катионов железа, стабилизированных в позициях Mn2 и Mn3 структуры  $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$  соответственно) для различных двойных манганитов, можно отметить, что величина ионного радиуса катиона  $A^{2+}$  коррелирует с соотношением Fe(1)/Fe(2) (таблица 7).



**Рис. 38.** Мессбауэровские спектры манганитов  $\text{CdMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  и  $\text{PbMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ , измеренные выше и ниже температуры структурного перехода  $T_{\text{CO}}$ .

Увеличение размера катиона  $A^{2+}$  в системе  $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$  (где  $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ) приводит к уменьшению значения температуры  $T_{\text{CO}}$  и расширению температурного интервала сосуществования ромбоэдрической и кубической структурных форм двойных манганитов (рис. 41).

Таблица 5. Сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра образца  $\text{CdMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  при различных температурах.

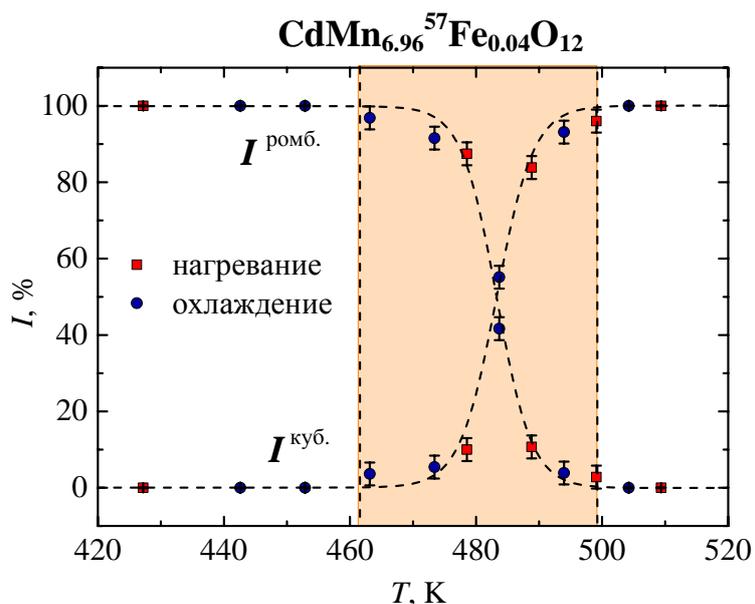
$T, \text{K}$	Парциальный спектр	$\delta, \text{мм/с}$	$\Delta^{\text{эксп}}, \text{мм/с}$	$\Gamma_{1/2}, \text{мм/с}$	$I, \%$
300	$\text{Fe}(1) \rightarrow \text{Mn}^{3+}$	0.37(1)	0.66(1)	0.27(1)*	75(1)
	$\text{Fe}(2) \rightarrow \text{Mn}^{4+}$	0.38(1)	0.10(1)	0.27(1)*	25(1)
479	$\text{Fe}(1) \rightarrow \text{Mn}^{3+}$	0.25(1)	0.54(1)	0.27(1)*	67(1)
	$\text{Fe}(2) \rightarrow \text{Mn}^{4+}$	0.25(1)	0.07(1)	0.27(1)*	25(1)
	$\text{Fe}(3) \rightarrow \text{Mn}^{3.25+}$	0.25(1)	0.15(1)	0.27(1)*	8(1)
503	$\text{Fe}(3) \rightarrow \text{Mn}^{3.25+}$	0.23(1)	0.15(1)	0.30(1)	-

\* параметры принимались равными для соответствующих парциальных спектров.

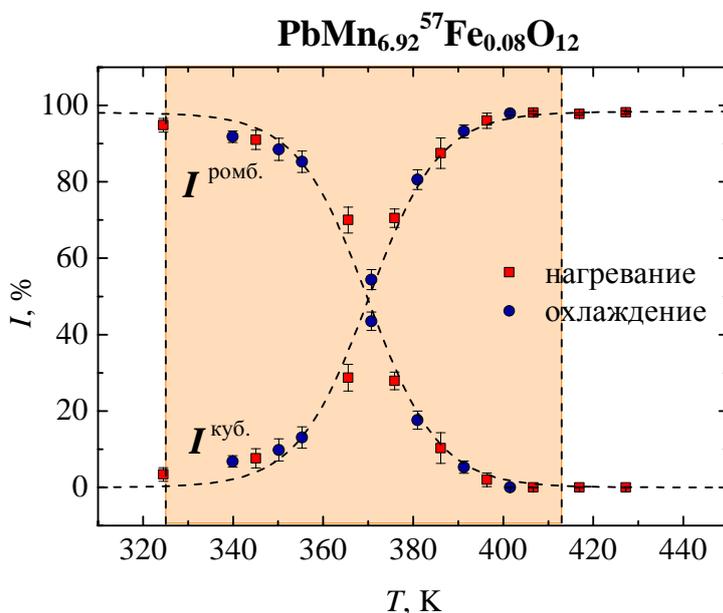
Таблица 6. Сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра образца  $\text{PbMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$  при различных температурах.

$T, \text{K}$	Парциальный спектр	$\delta, \text{мм/с}$	$\Delta^{\text{эксп}}, \text{мм/с}$	$\Gamma_{1/2}, \text{мм/с}$	$I, \%$
300	$\text{Fe}(1) \rightarrow \text{Mn}^{3+}$	0.39(1)	0.61(1)	0.27(1)*	63(1)
	$\text{Fe}(2) \rightarrow \text{Mn}^{4+}$	0.39(1)	0.26(1)	0.27(1)*	37(1)
366	$\text{Fe}(1) \rightarrow \text{Mn}^{3+}$	0.35(1)	0.59(1)	0.27(1)*	54(1)
	$\text{Fe}(2) \rightarrow \text{Mn}^{4+}$	0.35(1)	0.26(1)	0.27(1)*	33(1)
	$\text{Fe}(3) \rightarrow \text{Mn}^{3.25+}$	0.35(1)	0.22(1)	0.27(1)*	13(1)
423	$\text{Fe}(3) \rightarrow \text{Mn}^{3.25+}$	0.31(1)	0.23(1)	0.28(1)	-

\* параметры принимались равными для соответствующих парциальных спектров.



**Рис. 39.** 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  $\text{CdMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ .

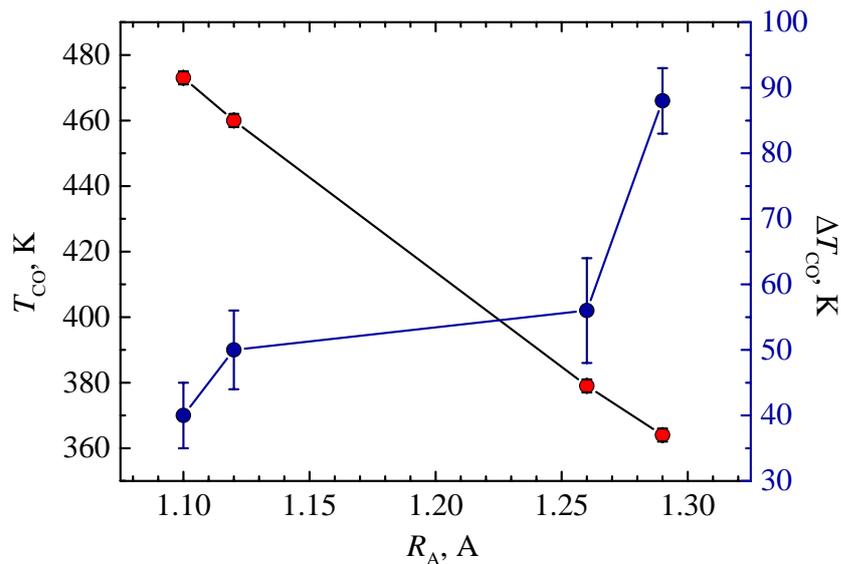


**Рис. 40.** Температурные зависимости относительных интенсивностей парциальных спектров  $\text{Fe}^{\text{ромб.}}$  и  $\text{Fe}^{\text{куб.}}$ , соответствующих ромбоэдрической ( $R\bar{3}$ ) и кубической ( $Im\bar{3}$ ) фазам манганита  $\text{PbMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ .

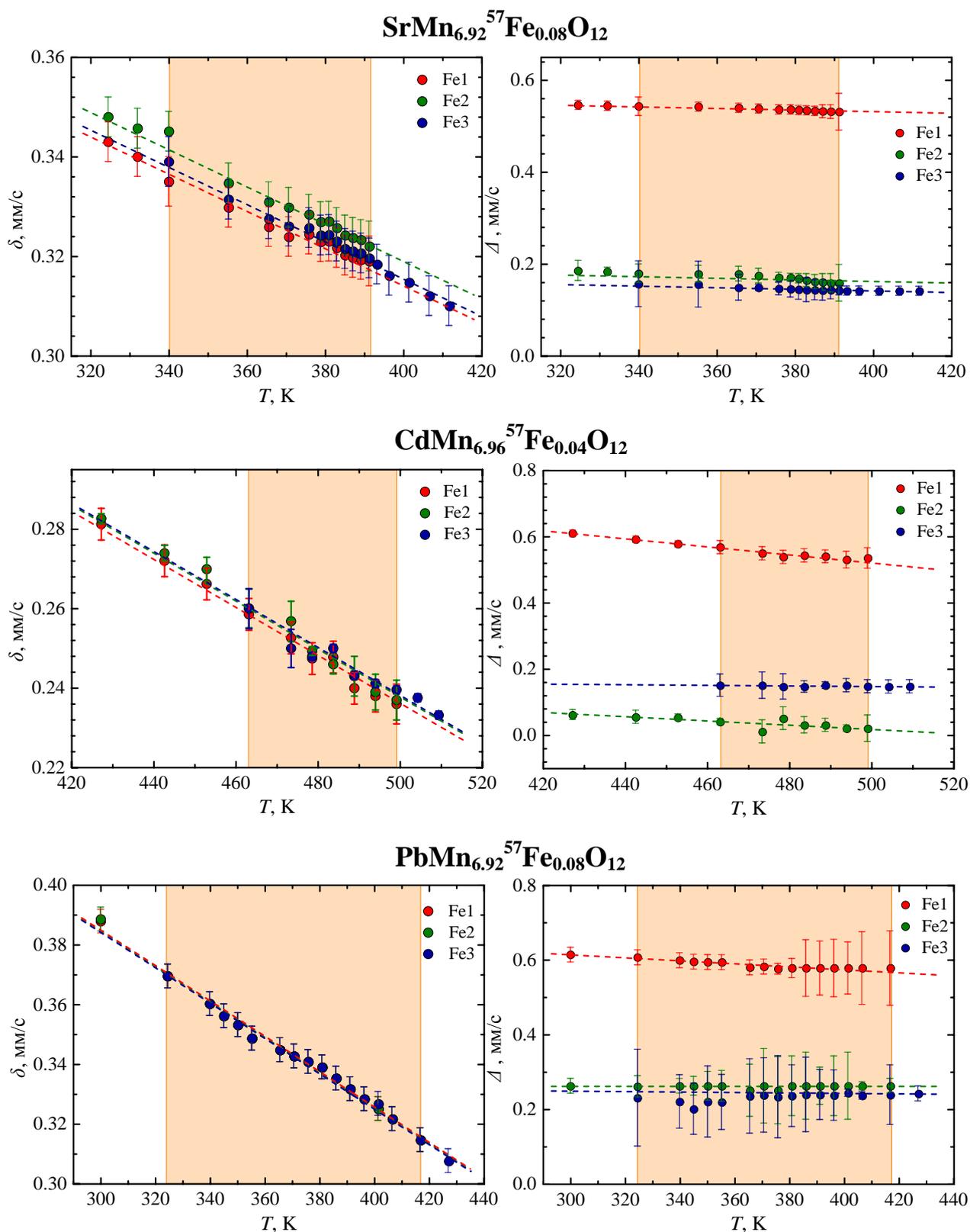
Таблица 7. Корреляция величин ионных радиусов катионов  $A^{2+}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ), распределений зондовых катионов  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  в структуре двойных манганитов и диапазонов сосуществования  $\Delta T_{\text{CO}}$  ромбоэдрической и кубической фаз.

$A^{2+}$	$R_A, \text{\AA}$ [14]	$\text{Fe}^{\text{Mn}2}/\text{Fe}^{\text{Mn}3}$	$T_{\text{CO}}, \text{K}$	$\Delta T_{\text{CO}}$
Cd	1.10	2.9(1)	473(2)	40(5)
Ca	1.12	2.5(1)	460(2)	50(6)
Sr	1.26	2.1(1)	379(2)	56(8)
Pb	1.29	1.7(1)	364(2)	88(5)

Необходимо отметить, что на температурных зависимостях химических сдвигов ( $\delta$ ) и квадрупольных расщеплений ( $\Delta$ ) по обе стороны от температур зарядового упорядочения во всех случаях не наблюдается никаких аномалий, а также гистерезиса (рис. 42). Такое поведение сверхтонких параметров ни в коей мере не противоречит фазовому переходу первого рода, а монотонное обратимое изменение ромбоэдрической и



**Рис. 41.** Зависимости значений температуры зарядового упорядочения  $T_{\text{CO}}$  и ширины температурного интервала  $\Delta T_{\text{CO}}$  сосуществования ромбоэдрической и кубической структурных форм двойных манганитов от ионного радиуса катиона  $A^{2+}$ .



**Рис. 42.** Температурные зависимости сверхтонких параметров – химических сдвигов  $\delta$  и квадрупольных расщеплений  $\Delta$ , оцененные из мессбауэровских спектров двойных манганитов  $A\text{Mn}_{7-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ), измеренных в области температур зарядового упорядочения  $T_{\text{CO}}$ .

кубической фаз лишь свидетельствует о том, что фазовый переход проходит через образование зародышей одной фазы в другой.

Таким образом, анализ спектров зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$ , которые сами не участвуют в процессах электронного обмена, как, например, в случае купратов  $\text{La}_2(\text{Li}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_4$  [128] со структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , в которых катионы железа также находятся в “перовскитном” блоке, продемонстрировал высокую эффективность и чувствительность к изучению процессов, происходящих в подрешетке марганца, связанную со структурным фазовым переходом. 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.

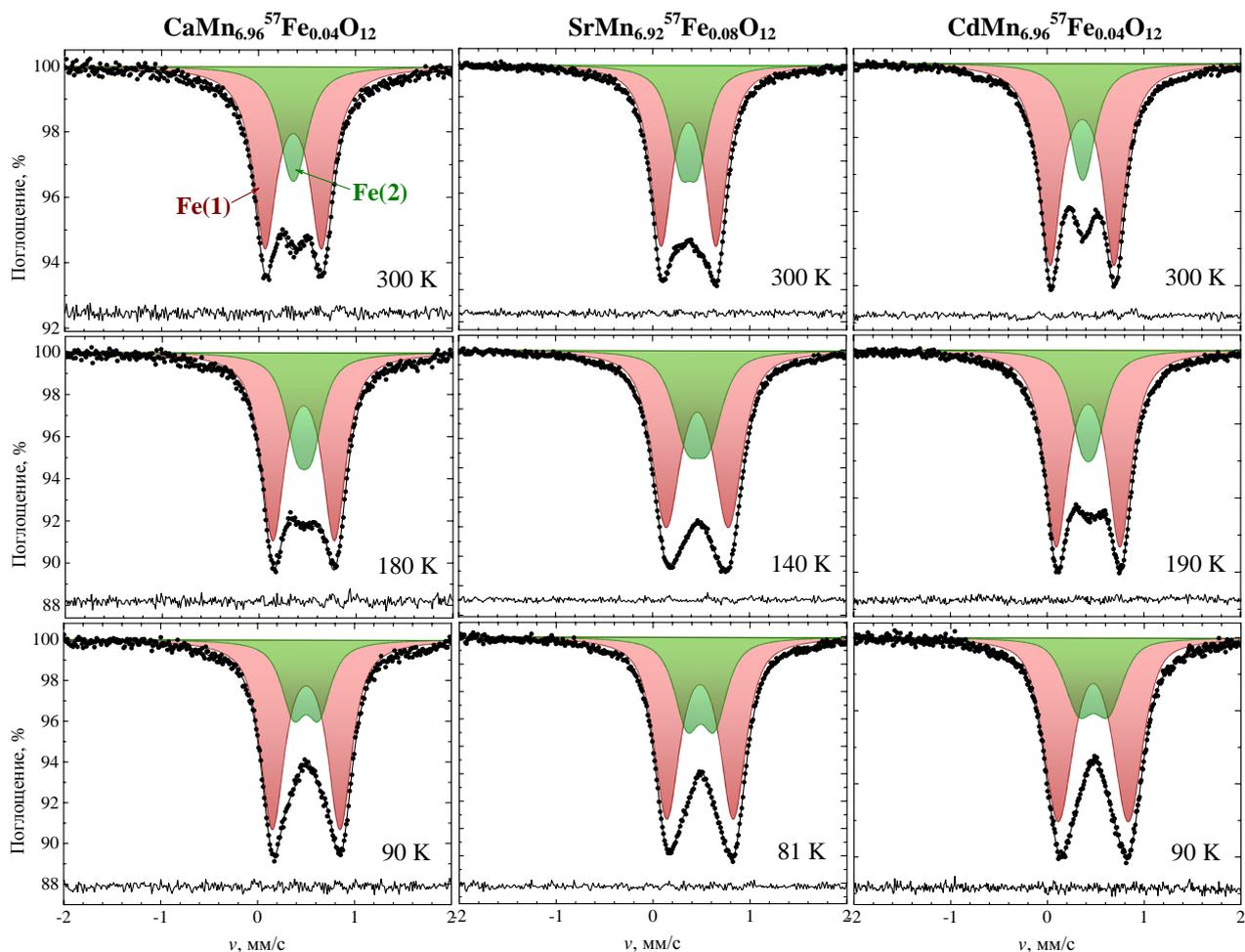
### 3.2. Орбитальное упорядочение и структурная модуляция в двойных манганитах $AMn_7O_{12}$ ( $A = Ca, Sr, Cd$ )

В области температур ниже 300 К на дифрактограммах, полученных на синхротронном излучении манганитов  $AMn_7O_{12}$  ( $A = Sr, Cd, Pb$ ) наблюдаются сверхструктурные рефлексy, аналогичные рефлексам для образца  $CaMn_7O_{12}$ , которые относятся к переходу в суперпространственную группу  $R\bar{3}(00\gamma)0$  (рис. 29-32). В то же время, на кривых ДСК двойных манганитов присутствуют слабые аномалии, аналогичные “всплеску” у  $CaMn_7O_{12}$  ( $T = 258$  К) (рис. 25), соответствующему орбитальному упорядочению и появлению структурной модуляции. Указанные экспериментальные факты позволили предположить существование структурной модуляции, связанной с орбитальным упорядочением, и в манганитах с катионами  $A = Sr^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}$ .

В диапазоне температур выше точек магнитных упорядочений от 90 К до 350 К были проведены детальные мессбауэровские измерения образцов двойных манганитов  $CaMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$ ,  $SrMn_{6.92}^{57}Fe_{0.08}O_{12}$  и  $CdMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$  (рис. 43). Структура полученных мессбауэровских спектров является характерной для температурной области  $T < T_{CO}$  и представляет собой суперпозицию двух основных дублетов (см. раздел 3.1). Анализ температурной зависимости химических сдвигов позволил оценить эффективные мессбауэровские температуры  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$  для двух кристаллографических позиций железа в рамках дебаевской зависимости так называемого эффекта Доплера второго порядка [129]:

$$\delta = \delta_0 - \frac{9}{16} \frac{E_\gamma k_B}{Mc^2} \cdot \left[ \Theta_D + 8T \cdot \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right], \quad (31)$$

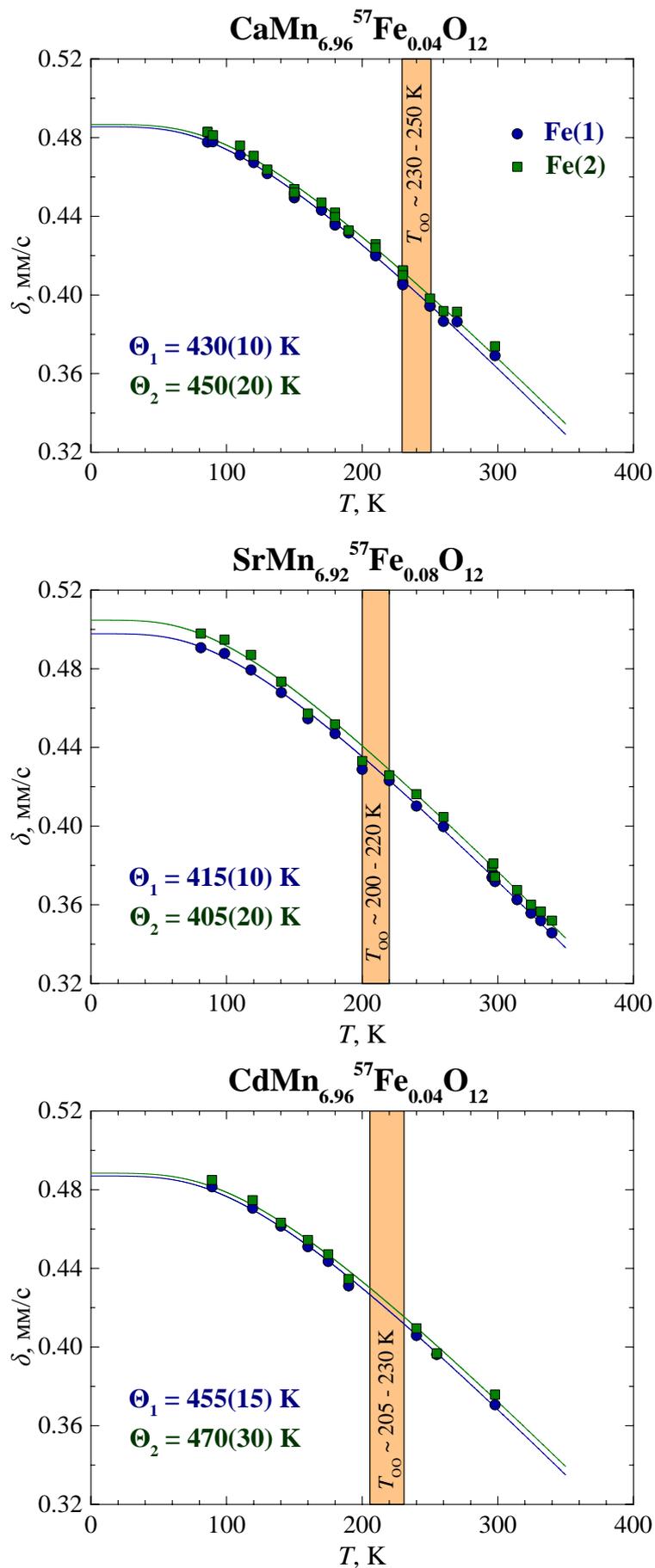
где  $\delta_0$  - составляющая, зависящая от валентного состояния мессбауэровского атома;  $\Theta_D$  - эффективная дебаевская температура;  $E_\gamma$  - энергия  $\gamma$ -квантов;  $M$  - молярная масса  $^{57}Fe$ ;  $k_B$  - константа Больцмана;  $c$  - скорость света.



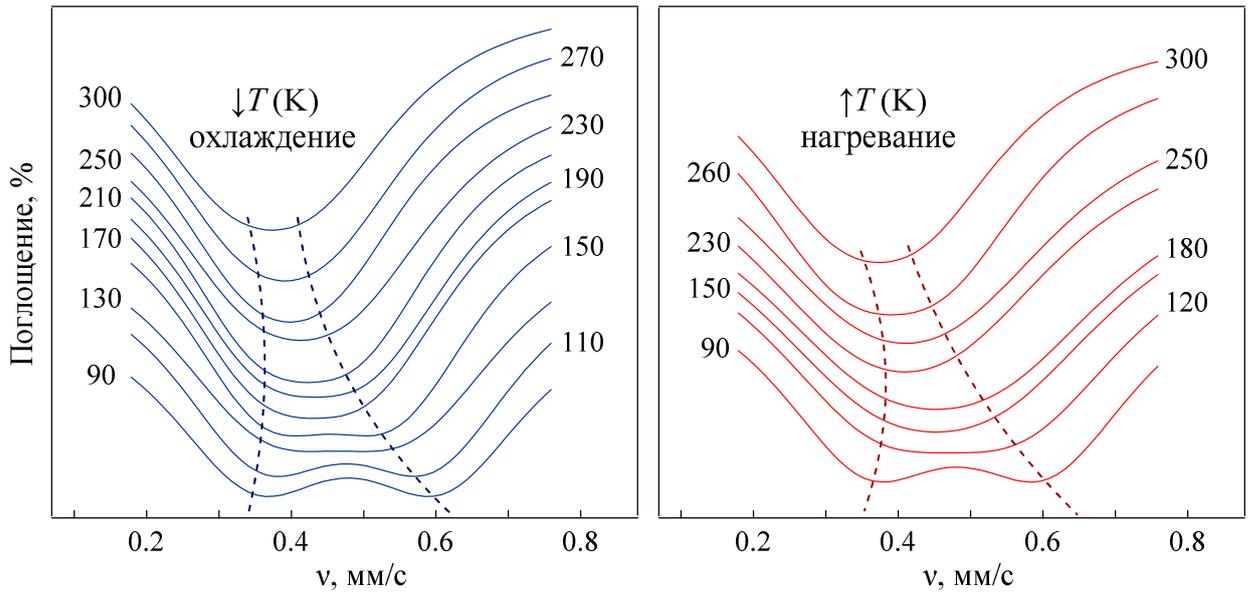
**Рис. 43.** Мессбауэровские спектры двойных манганитов  $\text{CaMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ ,  $\text{SrMn}_{6.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$  и  $\text{CdMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ , измеренные в области температур орбитального упорядочения  $T_{\text{OO}}$ .

Анализ полученных значений эффективных мессбауэровских температур не выявил никаких аномалий в характере зависимости (рис. 44), что качественно согласуется с монотонным изменением средних длин связей Mn-O [118]. Это позволяет предположить, что при периодическом изменении длин отдельных связей средняя длина связи Mn-O остаётся практически неизменной, а величины химических сдвигов не чувствительны к структурной модуляции.

Однако совершенно “необычным” образом ведут себя зависимости величин квадрупольных расщеплений для обоих квадрупольных дублетов  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  (рис. 45) образца  $\text{CaMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ , которые с понижением температуры значительно возрастают. Из графиков температурных зависимостей  $\Delta(T)$  на



**Рис. 44.** Температурные зависимости химических сдвигов для манганитов  $\text{AMn}_{7-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}$ ).



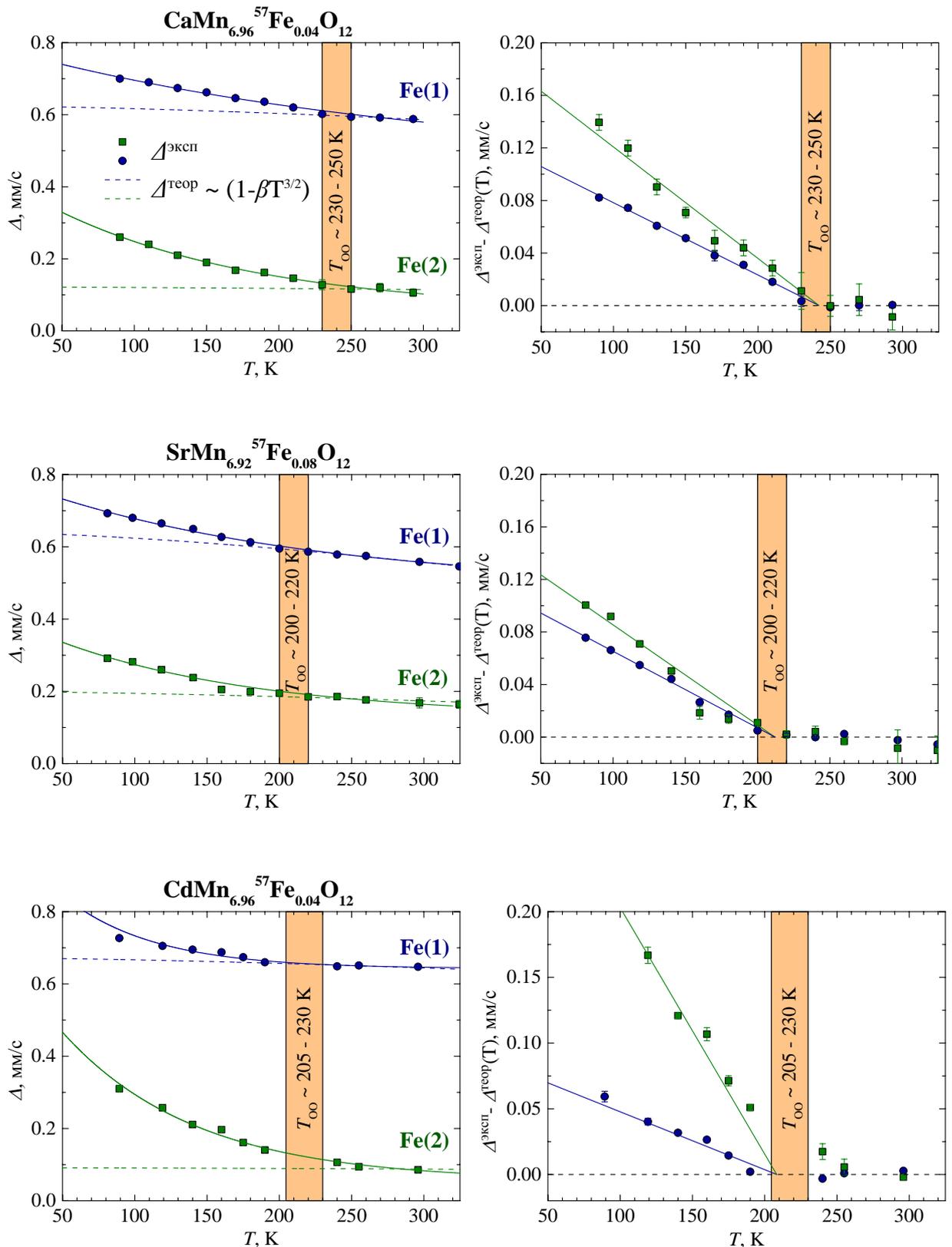
**Рис. 45.** Изменение квадрупольного дублета Fe(2) в мессбауэровских спектрах образца  $\text{CaMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ , измеренных в режимах нагревания и охлаждения в области температур орбитального упорядочения  $T_{\text{OO}}$ .

рис. 46 можно наблюдать резкое отклонение от характерного для ионных соединений с замороженным орбитальным моментом ( $S = 5/2$ ) закона [130]:

$$\Delta^{\text{теор}}(T) = \Delta(0) \cdot (1 - \beta T^{3/2}) \quad (32)$$

Наиболее отчётливо этот результат представлен на зависимостях разности  $[\Delta^{\text{эксп}} - \Delta^{\text{теор}}(T)]$  между экспериментальными и полученными с помощью уравнения (32) теоретическими значениями, где наблюдается резкий излом, связанный с существенным увеличением величин квадрупольных расщеплений  $\Delta^{\text{эксп}}$ . Параметры  $\Delta(0)$  и  $\beta$  зависимостей  $\Delta(T)$  приведены в табл. 8.

В отсутствие зафиксированных структурных фазовых переходов для манганитов  $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$  в диапазоне температур  $T_N < T < T_{\text{CO}}$  такое поведение может быть связано с особенностями кристаллической структуры. Как было показано на основании синхротронных исследований в работах [118, 119] для  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  в диапазоне температур от самых низких вплоть до 250 К наблюдается несоразмерная структурная модуляция положений атомов, вектор которой  $\mathbf{q}_c = \{0, 0, 2.0797\}$  (при 10 К) имеет лишь одну составляющую, совпадающую по направлению с кристаллографической осью  $c$  ромбоэдрической структуры манганита.



**Рис. 46.** Температурные зависимости экспериментальных ( $\Delta^{\text{эксп.}}$ ) и теоретических ( $\Delta^{\text{теор.}}$ ) величин квадрупольных расщеплений в двойных манганитах  $\text{AMn}_{7-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}$ ) (справа), а также разностные кривые [ $\Delta^{\text{эксп.}} - \Delta^{\text{теор.}}(T)$ ] (слева).

Таблица 8. Параметры температурных зависимостей квадрупольных расщеплений  $\Delta(T) = \Delta(0) \cdot (1 - \beta T^{3/2})$  для манганитов  $AMn_{7-x}^{57}Fe_xO_{12}$  ( $A = Ca, Sr, Cd$ ).

Образец	Парциальный спектр	$\Delta(0)$ , мм/с	$\beta \cdot 10^{-5}$ , К <sup>-3/2</sup>
CaMn <sub>6,96</sub> <sup>57</sup> Fe <sub>0,04</sub> O <sub>12</sub>	Fe(1)	0.624(7)	1.2(3)
	Fe(2)	0.122(4)	
SrMn <sub>6,92</sub> <sup>57</sup> Fe <sub>0,08</sub> O <sub>12</sub>	Fe(1)	0.640(3)	2.5(1)
	Fe(2)	0.199(2)	
CdMn <sub>6,96</sub> <sup>57</sup> Fe <sub>0,04</sub> O <sub>12</sub>	Fe(1)	0.672(16)	0.8(5)
	Fe(2)	0.091(9)	

Для объяснения аномально высоких значений квадрупольных расщеплений  $\Delta$  на ядрах <sup>57</sup>Fe нами была предпринята попытка теоретического расчета решеточного вклада в ГЭП с использованием вспомогательных материалов к работе [131], где координата каждого атома в кристаллической решетке в соответствии с [118] задается гармоническими функциями:

$$x(t) = x_0 + A_x \sin(2\pi t) + B_x \cos(2\pi t) + l_x; \quad (33)$$

$$y(t) = y_0 + A_y \sin(2\pi t) + B_y \cos(2\pi t) + l_y; \quad (34)$$

$$z(t) = z_0 + A_z \sin(2\pi t) + B_z \cos(2\pi t) + l_z, \quad (35)$$

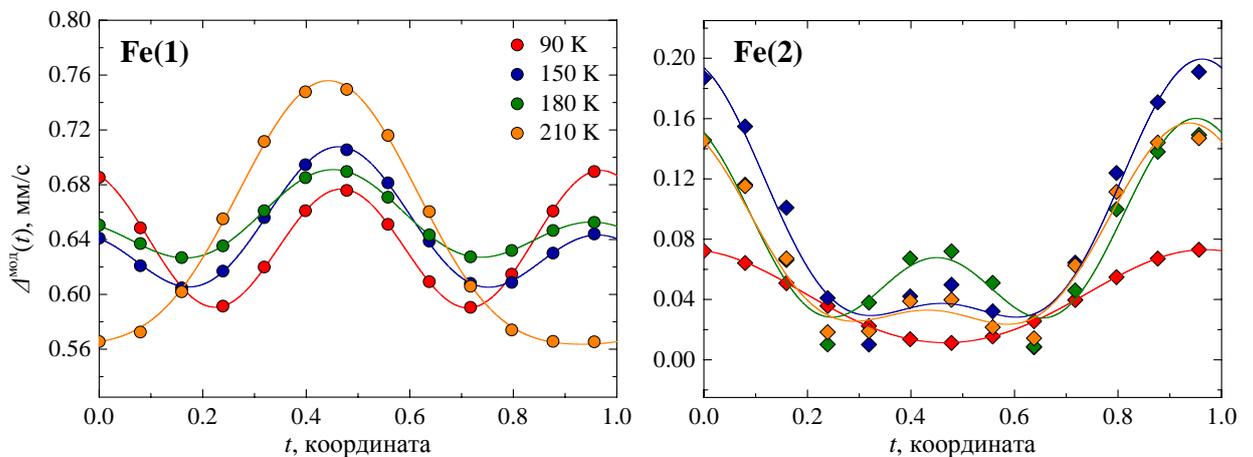
где  $t = q_z(z_0 + l_z)$  – четвертая координата суперпространственной группы  $R\text{-}3(00\gamma)0$ ;  $x_0, y_0, z_0$  – координаты атомов в немодулированной структуре,  $A_i, B_i$  – соответствующие амплитуды модуляций каждого атома,  $l_i$  – показывает трансляцию в периодической решетке.

Полученные таким образом координаты атомов были использованы для теоретических расчетов параметров тензора ГЭП в рамках “ионной” модели с учётом монополярных вкладов от каждого “сорта” ионов с варьируемыми эффективными зарядами. Процедура таких расчетов была подробно изложена в разделе 3.1. Основным отличием этих расчетов от

расчетов, проведенных для структурно-периодических фаз (например,  $\text{TlMnO}_3$ ) является периодическое варьирование самих координат атомов в соответствии с уравнениями (33 - 35). В расчетах выбирали сферу радиусом  $R = 50 \text{ \AA}$  (в работе [109] было показано, что для оксидных соединений с преимущественно ионным характером связей для получения заданной точности  $1 \cdot 10^{-5} \text{ e/\AA}$  достаточно использования сферы не более  $40 \text{ \AA}$ ).

В результате использования уравнений (33 – 35) для расчета координат атомов модулированной структуры  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  были получены главные компоненты тензоров ГЭП ( $V_{ZZ}$ ) и параметры асимметрии  $\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ}$  для всех кристаллографических позиций атомов Mn. Как было показано нами в разделе 3.1, примесные катионы  $^{57}\text{Fe}$  избирательно стабилизируются только в октаэдрически координированных позициях  $\text{Mn}^{3+}(2)$  и  $\text{Mn}^{4+}(3)$ . Таким образом, расчеты теоретических значений квадрупольных расщеплений  $\Delta$  проводились только для этих двух позиций.

Теоретически рассчитанные значения квадрупольных расщеплений для области температур, соответствующей области структурной модуляции  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  ( $T < 250 \text{ K}$ ) приведены на рис. 47. В соответствии с [132] полученные зависимости для кристаллографических позиций  $\text{Mn}^{3+}(2)$  и  $\text{Mn}^{4+}(3)$  были аппроксимированы периодическими функциями:



**Рис. 47.** 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  $\mathbf{q}_C$  при различных температурах.

$$\Delta(t) = \Delta_0 + A^{(2)}\sin(2\pi t) + B^{(2)}\cos(2\pi t) + A^{(4)}\sin(4\pi t) + B^{(4)}\cos(4\pi t), \quad (36)$$

где  $\Delta_0$  – квадрупольное расщепление для “усредненной” немодулированной структуры;  $A^{(2)}/B^{(2)}$  и  $A^{(4)}/B^{(4)}$  – амплитуды гармоник второго и четвертого порядков, соответственно. Профили функций  $\Delta_i(t)$  (рис. 47) в существенной степени отличаются от периодических зависимостей (33 - 35). Этот результат связан с тем, что результирующие значения компонент тензора ГЭП на ядрах мессбауэровских нуклидов являются суперпозицией парциальных вкладов от отдельных ионов кристаллической решетки. Определенные в результате аппроксимации амплитуды гармоник использовались для построения функций распределения:

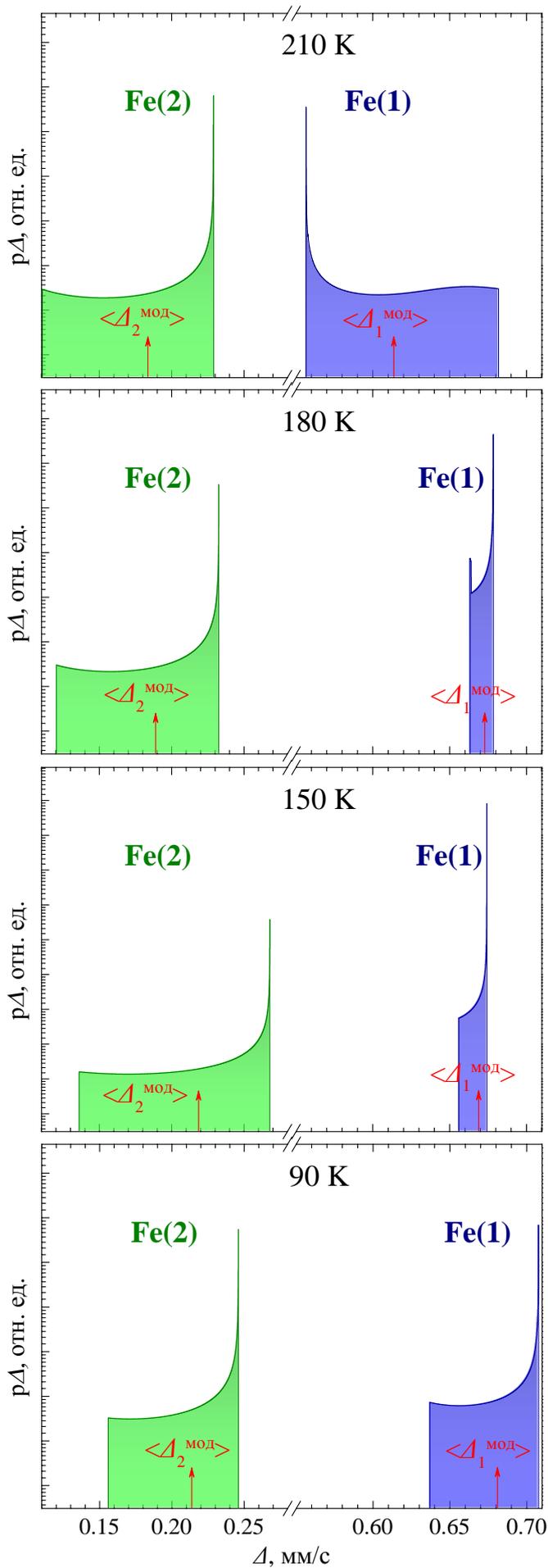
$$p(\Delta) \sim \int_0^{\pi/2} d\theta \delta(\Delta - \Delta_0 + A^{(2)}\sin(2\theta) + B^{(2)}\cos(2\theta) + A^{(4)}\sin(4\theta) + B^{(4)}\cos(4\theta)), \quad (37)$$

где  $\theta \equiv 2\pi t$ ;  $\delta(f(\theta))$  – дельта-функция. При замене  $\sin\theta \equiv \xi$  и преобразовании уравнения (37), выражение для  $p(\Delta)$  принимает вид:

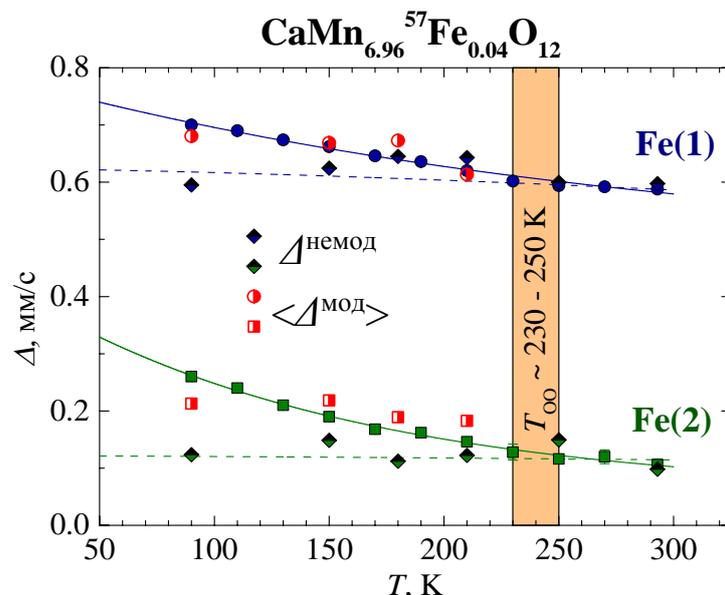
$$p(\Delta) \sim \sum_i \frac{1}{(1 - \xi_i^2)^2} \frac{1}{|h'(\xi_i)|}, \quad (38)$$

где  $\xi_i$  – действительные решения уравнения (38) на отрезке  $[0,1]$ ;  $h'(\xi_i)$  – производные той же функции в точках  $\xi_i$ . Профили полученных распределений  $p(\Delta_i)$ , а также рассчитанные с помощью них средние значения квадрупольных расщеплений  $\langle \Delta_i^{\text{мод}} \rangle = 1/n \sum \{p(\Delta_i) \times \Delta_i\}$  для различных температур приведены на рис. 48.

Средние значения квадрупольных расщеплений  $\langle \Delta_1^{\text{мод}} \rangle$  и  $\langle \Delta_2^{\text{мод}} \rangle$  были нанесены на экспериментальные температурные зависимости  $\Delta_1^{\text{эксп}}(T)$  и  $\Delta_2^{\text{эксп}}(T)$  (рис. 49) (для сравнения там же ромбами приведены рассчитанные значения, полученные при расчетах с использованием кристаллографических параметров для усредненных структур). Приведенные на графиках результаты наглядно свидетельствуют о том, что наблюдаемые в эксперименте необычно резкие для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  температурные зависимости квадрупольных расщеплений парциальных спектров Fe(1) и Fe(2) связаны со



**Рис. 48.** Распределения  $p\Delta_i$  теоретических величин квадрупольных расщеплений  $\Delta_1^{MOD}$  и  $\Delta_2^{MOD}$  в модулированной структуре  $\text{CaMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ . Красным обозначены средние величины квадрупольных расщеплений  $\langle \Delta_1^{MOD} \rangle$  и  $\langle \Delta_2^{MOD} \rangle$ .



**Рис. 49.** Средние значения квадрупольных расщеплений  $\langle \Delta^{\text{мод}} \rangle$  для модулированной структуры и теоретические значения квадрупольных расщеплений ( $\Delta^{\text{немод}}$ ) для усредненной (немодулированной) структуры  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ .

структурной модуляцией в  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  [118]. Поскольку все значения  $\langle \Delta_i^{\text{мод}} \rangle$  были получены с использованием кристаллографических параметров модулированной структуры рассматриваемого манганита, наблюдаемая нами качественная согласованность в температурных зависимостях  $\langle \Delta_i^{\text{мод}}(T) \rangle$  и  $\Delta_i^{\text{эксп}}(T)$  может служить независимым подтверждением экспериментально предложенной в работах [118-119] модели структурной модуляции. Следует, однако, отметить, что ввиду узости распределений  $p(\Delta_i)$ , которые приводят лишь к небольшому уширению ( $\Delta W \leq 0.05$  мм/с) линий спектров или же отклонению их формы от лоренцевского вида, однозначное решение обратной задачи, то есть воспроизведение функций  $p(\Delta_i)$  из вида экспериментальных мессбауэровских спектров, не представляется возможным.

Однако вышеописанный подход к анализу структурной модуляции методами зондовой мессбауэровской спектроскопии впервые был апробирован на структурно-модулированных перовскитоподобных манганитах и показал высокую чувствительность, а также позволил объяснить экспериментально наблюдаемые “аномалии” мессбауэровских спектров  $^{57}\text{Fe}$ .

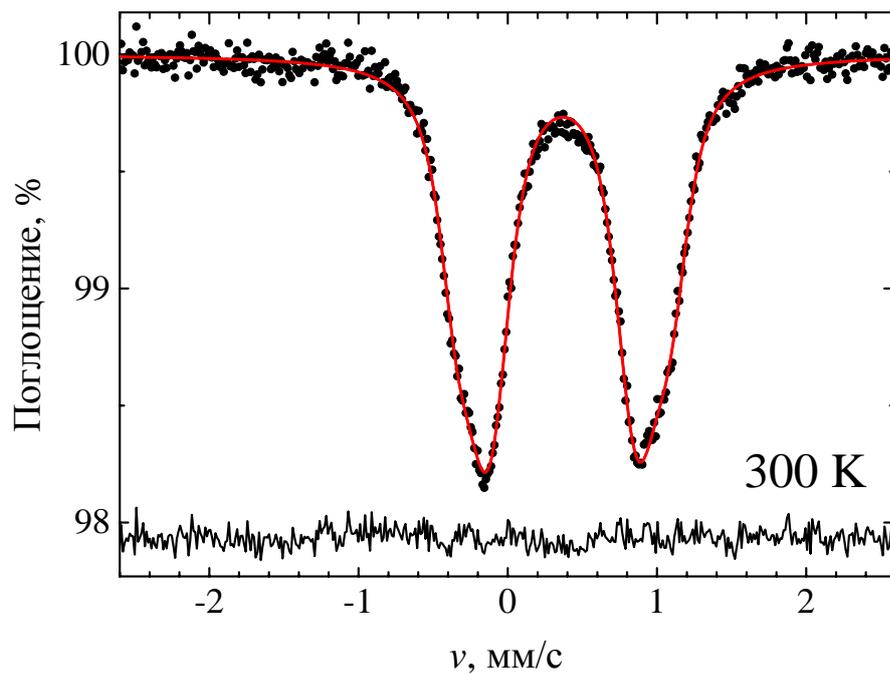
### 3.3. Локальная структура и орбитальное упорядочение в манганитах



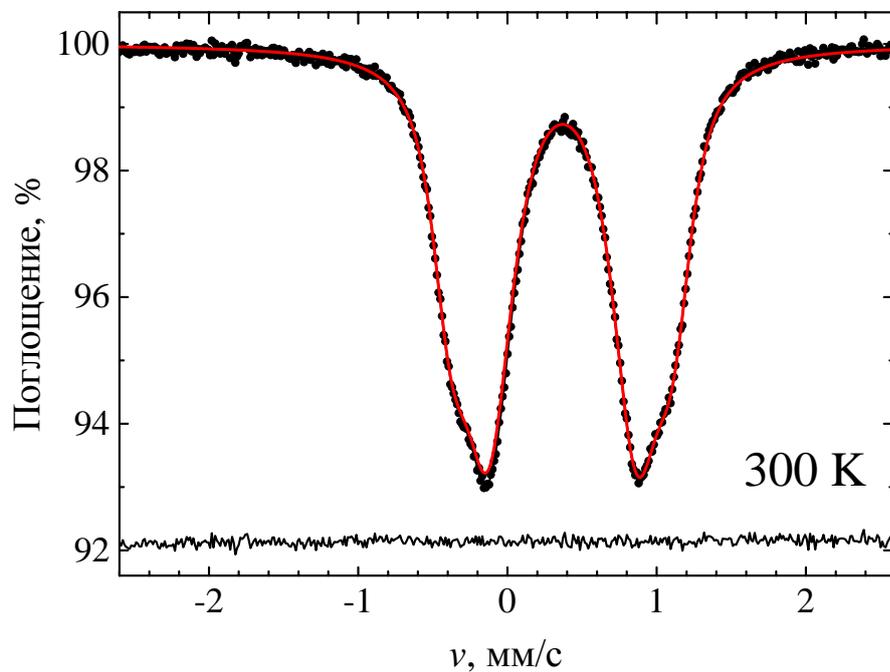
Во всём температурном интервале до точки деструкции ( $T = 820$  К) образец  $TlMnO_3$  имеет триклинную кристаллическую структуру, характеризующуюся большой степенью искажения, обусловленного как орбитальным упорядочением катионов  $Mn^{3+}$ , так и ярко выраженным ковалентным характером связей Tl-O, ранее наблюдавшемся для перовскитоподобных  $TlFeO_3$  [133] и  $TlNiO_3$  [134].

При  $T = 300$  К мессбауэровские спектры образцов манганитов  $TlMn_{0.99}^{57}Fe_{0.01}O_3$  и  $TlMn_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$  представляют собой уширенные квадрупольные дублеты, являющиеся суперпозицией нескольких парциальных спектров (рис. 50, 51). Принимая во внимание особенности кристаллической структуры манганита таллия, где катионы марганца занимают четыре типа структурных позиций, для выбора модели разложения спектра на первой стадии была восстановлена функция распределения  $p(\Delta)$  квадрупольных расщеплений ( $\Delta$ ). На полученных распределениях  $p(\Delta)$  (рис. 52, 53) присутствуют два широких максимума, свидетельствующих о том, что катионы  $^{57}Fe^{3+}$  занимают два типа позиций, существенно отличающихся по степени искажения. Проведенная кристаллохимическая идентификация на основании анализа значений степени искажения (дисторсии)  $\Delta_d$  октаэдров  $MnO_6$  (см. табл. П4 в Приложении) позволила отнести каждый из полученных на распределении максимумов двум группам кристаллографических позиций - Fe(1,4) и Fe(2,3) со средними значениями квадрупольных расщеплений  $\langle \Delta_{1,4} \rangle \approx 1.45(2)$  мм/с и  $\langle \Delta_{2,3} \rangle \approx 0.99(2)$  мм/с соответственно (рис. 52), для которых сами значения дисторсий можно также разделить на две основные группы:  $\Delta_d(Mn1) \approx \Delta_d(Mn4) \gg \Delta_d(Mn2) \approx \Delta_d(Mn3)$ .

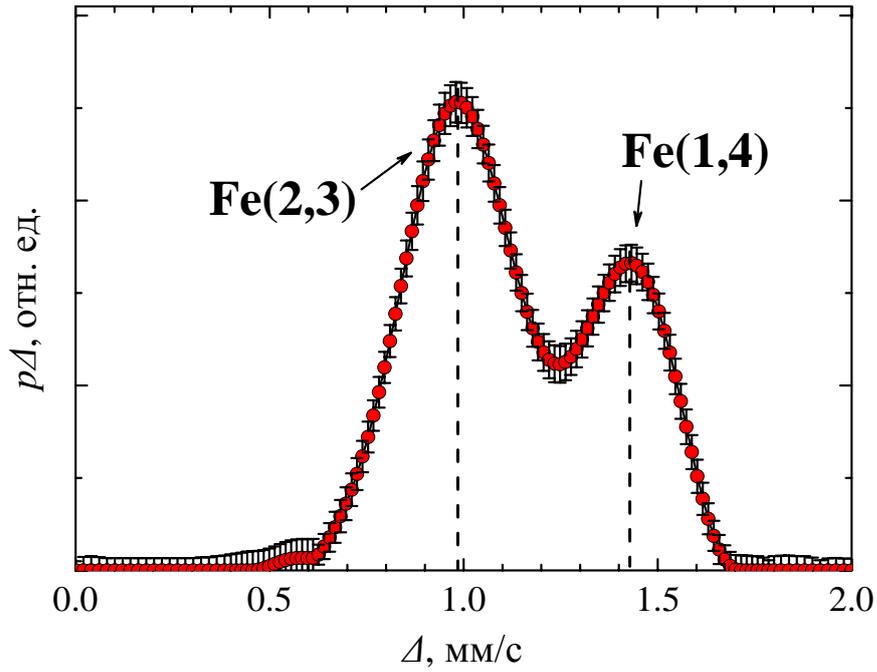
Принимая во внимание факт, что катионы  $Fe^{3+}$  могут предпочтительно занимать неискаженные октаэдрические кислородные октаэдры ввиду собственной изотропной электронной конфигурации ( $^6S$ ), а также соотношение между величинами квадрупольных расщеплений ( $\Delta_{1,4} > \Delta_{2,3}$ ),



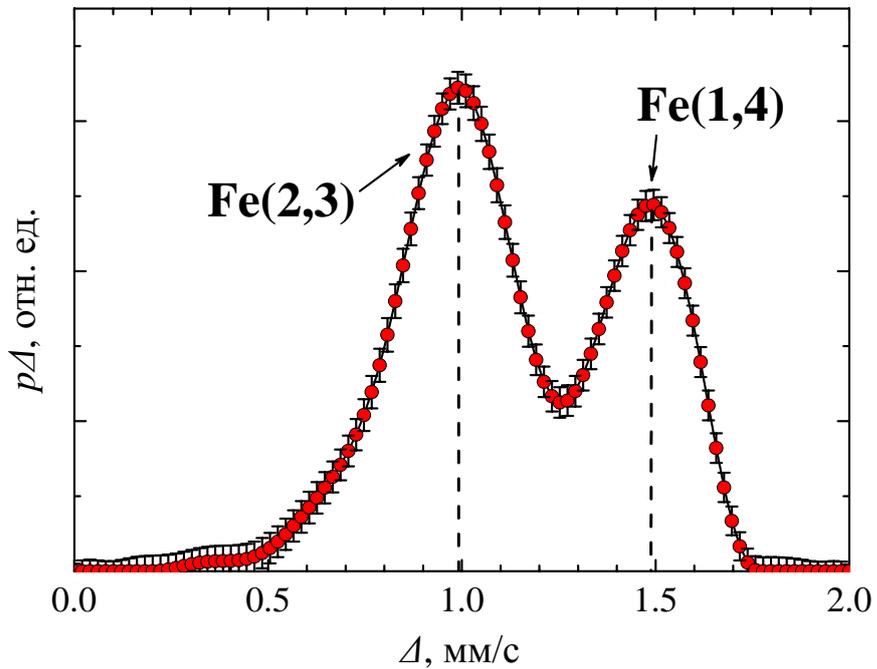
**Рис. 50.** Мессбауэровский спектр образца  $\text{TlMn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ : аппроксимация распределением квадрупольных расщеплений.



**Рис. 51.** Мессбауэровский спектр образца  $\text{TlMn}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ : аппроксимация распределением квадрупольных расщеплений.



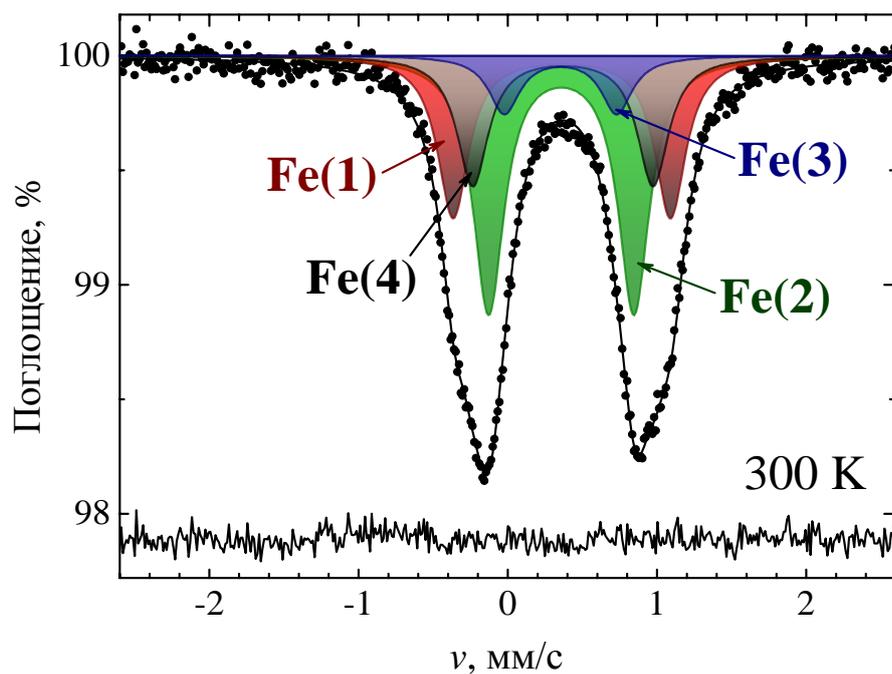
**Рис. 52.** Восстановленная функция распределения  $p(\Delta)$  квадрупольных расщеплений ( $\Delta$ ), полученная при анализе мессбауэровского спектра манганита  $\text{TlMn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ , измеренного при  $T = 300$  К.



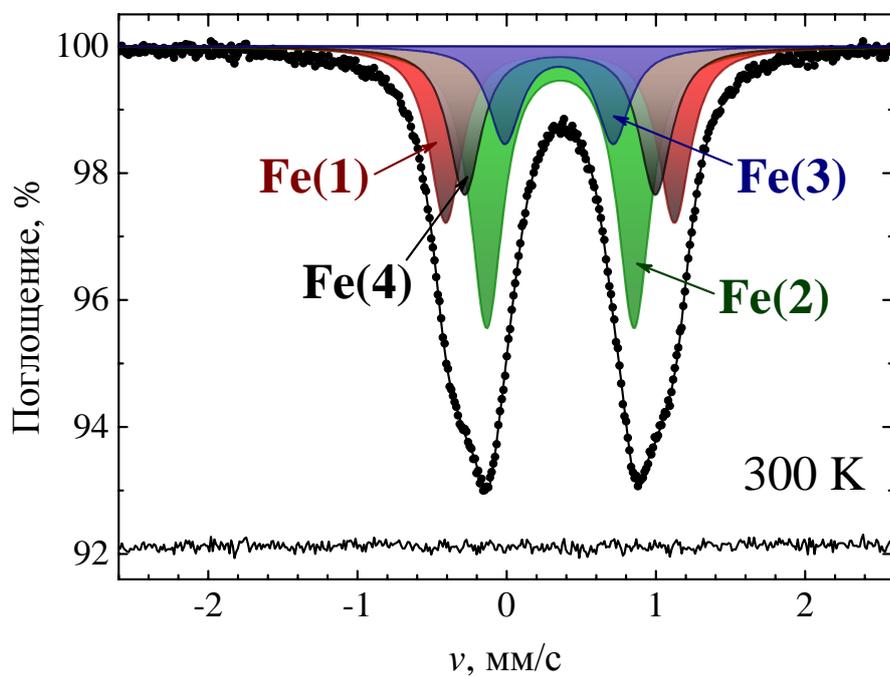
**Рис. 53.** Восстановленная функция распределения  $p(\Delta)$  квадрупольных расщеплений ( $\Delta$ ), полученная при анализе мессбауэровского спектра манганита  $\text{TlMn}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ , измеренного при  $T = 300$  К.

следует предположить, что компонента Fe(1,4) с большим квадрупольным расщеплением соответствует катионам  $\text{Fe}^{3+}$ , локализованным в позициях Mn1 и Mn4, а компонента Fe(2,3) с меньшим квадрупольным расщеплением соответствует катионам  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающим марганец в позициях Mn2 и Mn3. Таким образом, на второй стадии анализа мессбауэровские спектры  $^{57}\text{Fe}$  образцов  $\text{TlMn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  и  $\text{TlMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  были расшифрованы, как суперпозиция четырех квадрупольных дублетов с различной интенсивностью  $I$  и одинаковыми значениями ширин  $\Gamma_{1/2}$  резонансных линий на полувысоте (рис. 54, 55, табл. 9, 10). Необходимо отметить, что полученное соотношение интенсивностей парциальных спектров ( $I_{1,4} / I_{2,3}$ ) не соответствует статистическому распределению катионов  $\text{Fe}^{3+}$  между четырьмя позициями атомов марганца. Возможно, это указывает на то, что сферически симметричные катионы  $\text{Fe}^{3+}$  в высокоспиновом состоянии ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ) предпочитают занимать менее искаженные октаэдры  $\text{Mn}_2\text{O}_6$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_6$ . Аналогичное поведение наблюдается и для других манганитов (см. раздел 3.1), изученных в настоящей работе. Следует также отметить, что соотношения интенсивностей парциальных спектров, а также значения сверхтонких параметров, соответствующих катионам железа, занимающим кристаллографически неэквивалентные позиции, практически не изменяются для обоих образцов  $\text{TlMn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  и  $\text{TlMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ , что свидетельствует о воспроизводимости полученных результатов, и не является случайным артефактом.

Чтобы подтвердить соответствие парциальных спектров  $\text{Fe}(i)$  указанным кристаллографическим позициям, были рассчитаны решёточные вклады ( $V_{ij}$ ) в тензор градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . Вычисления параметров тензора ГЭП проводились в рамках ионной модели с учётом монополярных вкладов от ионов, занимающих кристаллографически неэквивалентные позиции [110]. При расчётах использовались структурные



**Рис. 54.** Мессбауэровский спектр образца  $\text{TiMn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ , представленный в виде суперпозиции четырёх квадрупольных дублетов.



**Рис. 55.** Мессбауэровский спектр образца  $\text{TiMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ , представленный в виде суперпозиции четырёх квадрупольных дублетов.

данные для недопированного  $\text{TlMnO}_3$ , а также величины эффективных зарядов ионов [87] (см. таблицу 11).

Таблица 9. Сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра образца  $\text{TlMn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ , измеренного при  $T = 300$  К.

Парциальный спектр	$\delta$ , мм/с	$\Delta^{\text{эксп}}$ , мм/с	$\Delta^{\text{теор}}$ , мм/с	$\Gamma_{1/2}$ , мм/с	$I$ , %
Fe(1)→ Mn1	0.37(1)	1.46(1)	1.0700	0.25(1)*	27(3)
Fe(2)→ Mn2	0.37(1)	0.98(2)	0.8330	0.25(1)*	42(3)
Fe(3)→ Mn3	0.36(1)	0.75(4)	0.8085	0.25(1)*	10(3)
Fe(4)→ Mn4	0.38(1)	1.21(3)	1.0174	0.25(1)*	21(3)

\* параметры принимались равными для соответствующих парциальных спектров.

Таблица 10. Сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра образца  $\text{TlMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ , измеренного при  $T = 300$  К.

Парциальный спектр	$\delta$ , мм/с	$\Delta^{\text{эксп}}$ , мм/с	$\Delta^{\text{теор}}$ , мм/с	$\Gamma_{1/2}$ , мм/с	$I$ , %
Fe(1)→ Mn1	0.37(1)	1.54(1)	1.0700	0.26(1)*	25(1)
Fe(2)→ Mn2	0.37(1)	0.99(1)	0.8330	0.26(1)*	40(1)
Fe(3)→ Mn3	0.36(1)	0.73(1)	0.8085	0.26(1)*	14(1)
Fe(4)→ Mn4	0.37(1)	1.28(1)	1.0174	0.26(1)*	21(1)

\* параметры принимались равными для соответствующих парциальных спектров.

Рассчитанные по формуле (29-30) значения квадрупольных расщеплений для четырёх кристаллографических позиций марганца представлены в таблицах 9 и 10. Их можно разделить на две группы: (Mn1, Mn4) и (Mn2, Mn3). Внутри каждой группы величины  $\Delta^{\text{теор}}$  настолько близки, что это не позволяет разрешить их в мессбауэровских спектрах  $^{57}\text{Fe}$ . Основной причиной некоторого расхождения между экспериментальными ( $\Delta^{\text{эксп}}$ ) и расчетными ( $\Delta^{\text{теор}}$ ) величинами квадрупольных расщеплений может

являться неопределенность в выборе величин эффективных зарядов ионов (Тl, Мn, О), а также квадрупольного момента ядра  $eQ$  для  $^{57}\text{Fe}$ . Тем не менее, расчеты корректно показывают соотношение величин  $\Delta_i$ :  $\Delta_{1,4}^{\text{теор}} / \Delta_{2,3}^{\text{теор}} \approx 1.3$ , что хорошо согласуется с  $\Delta_{1,4}^{\text{эксп}} / \Delta_{2,3}^{\text{эксп}} \approx 1.5(1)$ .

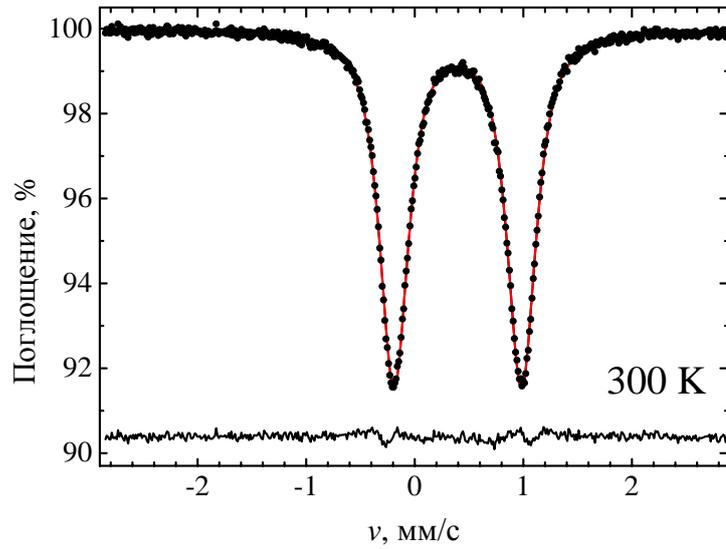
Таблица 11. Значения эффективных зарядов ионов таллия, марганца и кислорода в  $\text{TlMnO}_3$ .

Катион	BVS*	Анион	BVS
Tl1	3.10	O1	-2.09
Tl2	3.04	O2	-2.02
Mn1	3.09	O3	-2.07
Mn2	3.13	O4	-2.08
Mn3	3.09	O5	-2.03
Mn4	3.11	O6	-2.06

\* в расчетах BVS [87] использовали параметры  $B = 0.37 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Mn(III)}} = 1.760$ ,  $R_{\text{Tl(III)}} = 2.172$ .

\* \* \*

Мессбауэровский спектр  $^{57}\text{Fe}$  образца  $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ , измеренный при комнатной температуре ( $T = 300 \text{ K}$ ) представляет собой уширенный квадрупольный дублет (рис. 56), по своим параметрам соответствующий катионам  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом кислородном окружении. Появление в спектре лишь одного дублета может свидетельствовать либо о том, что катионы железа избирательно замещают катионы марганца только в одной позиции (что маловероятно – см. раздел 3.1 - тем более, что для орторомбических манганитов, например,  $\text{YbMn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  [135], всегда наблюдается лишь один парциальный спектр), либо о структурной близости этих двух позиций марганца. Таким образом, примесные катионы железа, замещая катионы марганца в любом случае, имеют очень близкие по величине как химические сдвиги ( $\delta$ ), так и квадрупольные расщепления ( $\Delta$ ).



**Рис. 56.** Мессбауэровский спектр манганита  $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ , представленный как один уширенный квадрупольный дублет.

Для объяснения или опровержения этого результата нами были проведены расчеты, в которых учитывались как монопольные ( $V_{zz}^m$ ), так и дипольные ( $V_{zz}^d$ ) вклады в главную компоненту тензора ГЭП ( $V_{ZZ}$ ) [126]:

$$V_{ij}^m = \sum_k Z_k (3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2)r_k^{-5}, \quad (39)$$

$$V_{ij}^d = \sum_k -3 \cdot [(x_{ik}p_{ik})(5x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2)r_k^{-7} - (p_{ik}x_{ik} + p_{jk}x_{jk})r_k^{-5}], \quad (40)$$

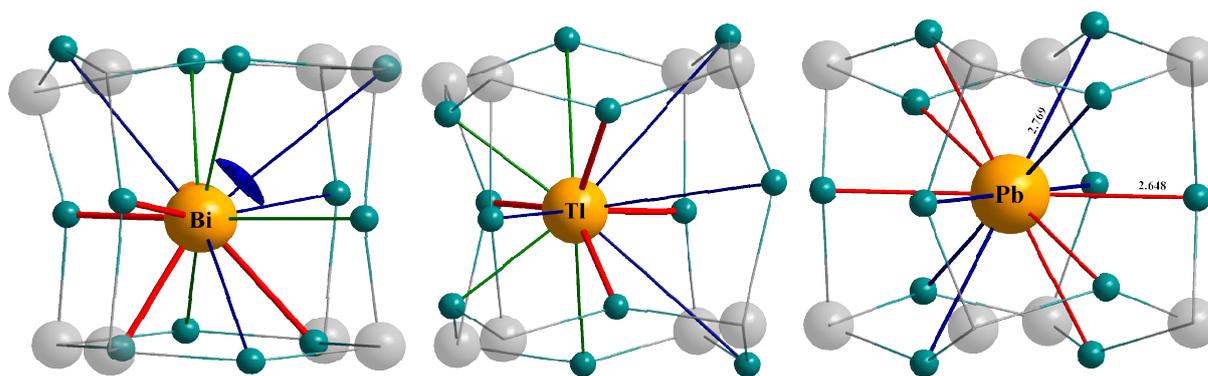
где  $Z_k$  - эффективные заряды,  $x_{ik}$  и  $x_{jk}$  - декартовы координаты  $k$ -го иона, находящегося на расстоянии  $r_k$  от начала координат,  $\delta_{ij}$  - символ Кронекера. Значение  $i$ -ой компоненты индуцированного дипольного момента  $k$ -го иона ( $p_{ik}$ ) вычислялось методом последовательных итераций по формуле:

$$p_{ik} = \sum_j \alpha_{ij}^k E_j^k, \quad (41)$$

где  $\alpha_{ij}^k$  и  $E_j^k$  - компоненты тензора поляризуемости и вектора напряжённости электрического поля, соответственно.

Вычисления проводились при использовании значений поляризуемости  $\alpha_{\text{Bi}} \approx 8.5 \text{ \AA}^3$ . Предполагается, что высокое значение  $\alpha_{\text{Bi}}$  связано с проявлением стереохимической активности неподеленной  $6s^2$ -электронной пары катионов  $\text{Bi}^{3+}$ , которая может быть одной из основных причин низкой симметрии рассматриваемого манганита (два типа позиций

Mn<sup>3+</sup>). Примечательно, что проведение аналогичных расчетов ГЭП в случае двойного манганита PbMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub>, содержащего катионы Pb<sup>2+</sup> с неподеленной *bsp<sup>n</sup>*-электронной парой, показали отсутствие дипольного момента катионов свинца ( $\alpha_{Pb} \approx 0$ ). 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<sup>2+</sup> и Bi<sup>3+</sup> в рассматриваемых манганитах (рис. 57). Кроме того, высокое значение поляризуемости ионов висмута ранее использовалась для объяснения аномально высокого квадрупольного расщепления в феррите BiFeO<sub>3</sub> [136]. Результаты таких расчетов в случае BiMnO<sub>3</sub> показали (табл. 12), что теоретические значения параметров ГЭП на ядрах <sup>57</sup>Fe для позиций Mn1 и Mn2 при комнатной температуре очень близки, так что в спектре могут быть практически не различимы. Так, использование в обработке спектров модель двух неуширенных квадрупольных дублетов дает результат, представленный на рис. 58. Следует отметить, что стандартное отклонение в оценке интенсивностей является весьма существенным ввиду близости значений квадрупольных расщеплений и не позволяет однозначно судить о



**Рис. 57.** Искажение локального кристаллографического окружения катионов *A* в манганитах BiMnO<sub>3</sub>, TlMnO<sub>3</sub> и PbMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub>. Катионы *A*, катионы марганца и анионы кислорода изображены жёлтыми, серыми и голубыми сферами соответственно. Группы коротких, средних и длинных связей А-О обозначены красным, зелёным и синим соответственно. Сегмент шара синего цвета схематично изображает стереохимически активную неподелённую электронную пару катиона Bi<sup>3+</sup>.

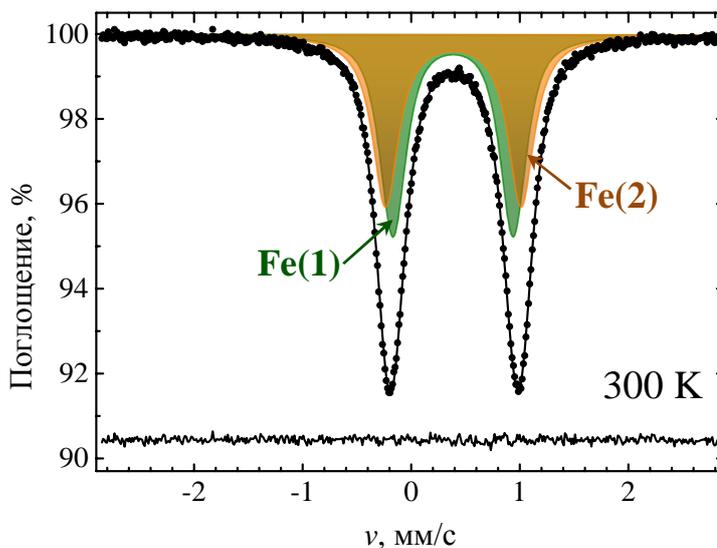
соотношении катионов железа в различных позициях, поэтому в дальнейшем при интерпретации результатов мессбауэровской спектроскопии в парамагнитной области температур мы остановились на использовании модели обработки с одним дублетом, чтобы не вносить неопределенность в получаемые параметры и, тем самым, не “испортить” наглядность результатов эксперимента.

Таблица 12. Сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра манганита  $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ , измеренного при  $T = 300$  К.

Парциальный спектр	$\delta$ , мм/с	$\Delta^{\text{эксп}}$ , мм/с	$\Delta^{\text{теор}}$ , мм/с	$\Gamma_{1/2}$ , мм/с	$I$ , %	$\chi^2$
Fe(1) $\rightarrow$ Mn1	0.40(1)	1.07(1)	1.0096	0.29(1)*	52(10)	1.18(6)
Fe(2) $\rightarrow$ Mn2	0.40(1)	1.27(1)	1.2976	0.29(1)*	48(10)	
Fe $\rightarrow$ “Mn <sup>eq</sup> ”	0.40(1)	1.18(1)	-	0.32(1)	-	1.63(6)

\* параметры принимались равными для соответствующих парциальных спектров.

Далее мессбауэровские спектры  $^{57}\text{Fe}$  образца  $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$  были измерены в области температур вблизи точки орбитального упорядочения



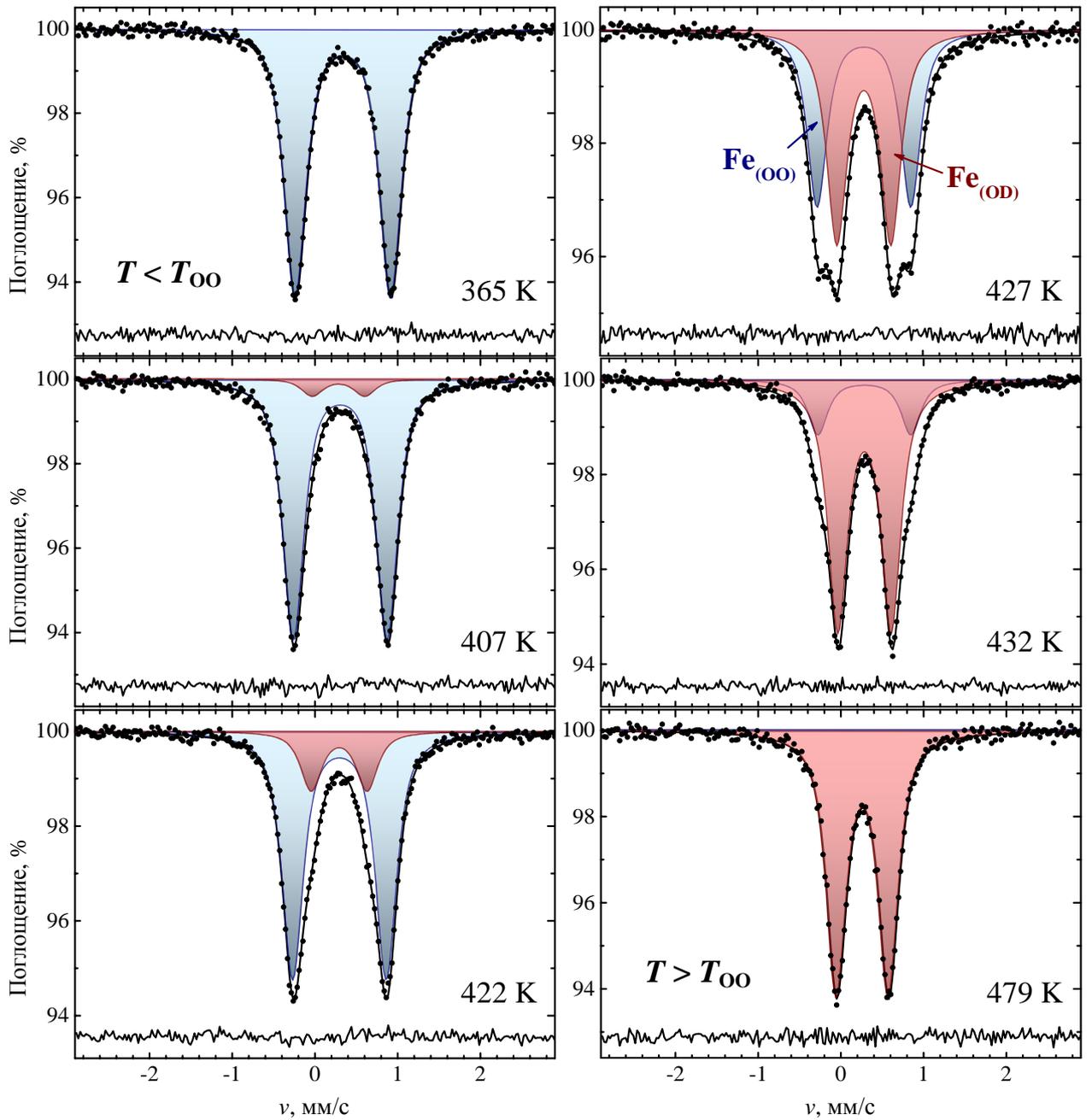
**Рис. 58.** Мессбауэровский спектр манганита  $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ , представленный в виде двух неуширенных квадрупольных дублетов.

$T_{OO}$ . Исходя из кристаллографических данных, в моноклинной ячейке  $\text{BiMnO}_3$  атомы марганца занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции, как в орбитально-упорядоченной фазе, так и в орбитально-разупорядоченной фазе. Однако ввиду малых различий этих позиций в режимах нагревания и охлаждения, мессбауэровские спектры были аппроксимированы единственным дублетом, характеризующим орбитально-упорядоченную фазу (OO) и единственным дублетом, соответствующим орбитально-разупорядоченной фазе (OD).

На рис. 59 приведены некоторые типичные спектры при  $T > T_C$ , измеренные в режиме “нагревания” вблизи температуры орбитального упорядочения ( $T_{OO} = 413$  К). Спектры при пониженных температурах (от 324 К до 386 К) удовлетворительно описываются одной компонентой – дублетом  $\text{Fe}_{(OO)}$  (квадрупольное расщепление  $\Delta^{OO} \approx 1.16$  мм/с), который соответствует  $3d$ -орбитально-упорядоченной (OO) фазе манганита  $\text{BiMnO}_3$ . Начиная с температуры измерения  $T = 386$  К, в спектре появляется вторая компонента, дублет  $\text{Fe}_{(OD)}$ , с существенно меньшим квадрупольным расщеплением, очевидно относящийся к  $3d$ -орбитально-разупорядоченной фазе (OD) ( $\Delta^{OD} \approx 0.65$  мм/с). При дальнейшем повышении температуры площадь подспектра  $\text{Fe}_{(OO)}$  резко уменьшается, и выше  $T = 425$  К спектр содержит только дублет  $\text{Fe}_{(OD)}$ . Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров, измеренных при  $T = 323$  К и  $T = 479$  К, представлены в таблице 13.

На основании анализа интенсивностей парциальных спектров была определена область температур (от 390 К до 440 К), в которой  $3d$ -орбитально-упорядоченная и  $3d$ -орбитально-разупорядоченная фазы  $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$  сосуществуют. Исследование температурной зависимости относительных интенсивностей OO и OD фаз выявило гистерезис (шириной приблизительно 10 К), характерный для фазовых переходов первого рода (рис. 60).

Следует отметить удовлетворительную самосогласованность сверхтонких параметров, полученных при обработке мессбауэровских



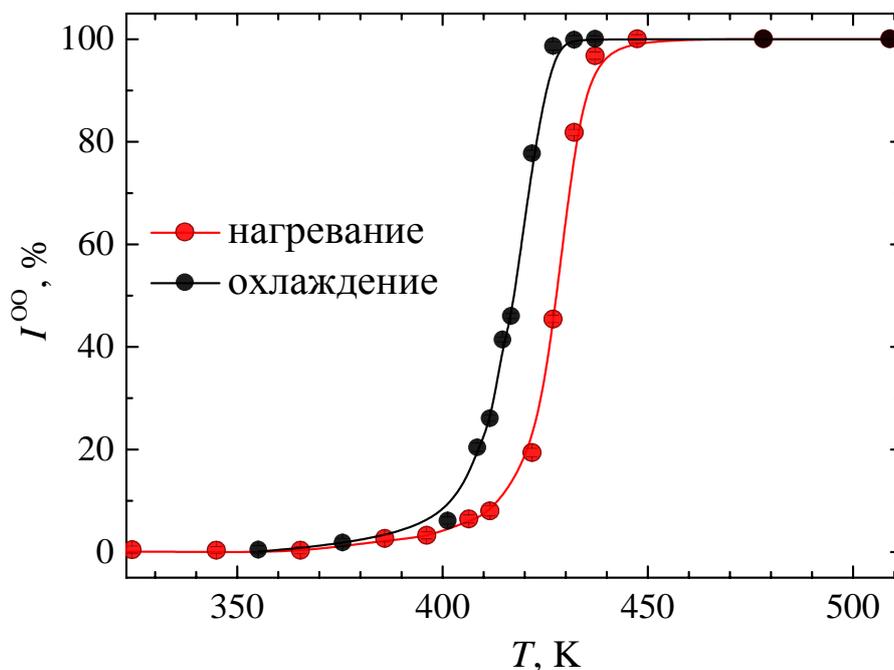
**Рис. 59.** Мессбауэровские спектры образца  $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ , измеренные в режиме “нагрева” вблизи температуры орбитального упорядочения  $T_{00} = 413\text{ K}$ .

Таблица 13. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров манганита  $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ , измеренных при  $T = 323\text{ K}$  и  $T = 503\text{ K}$ .

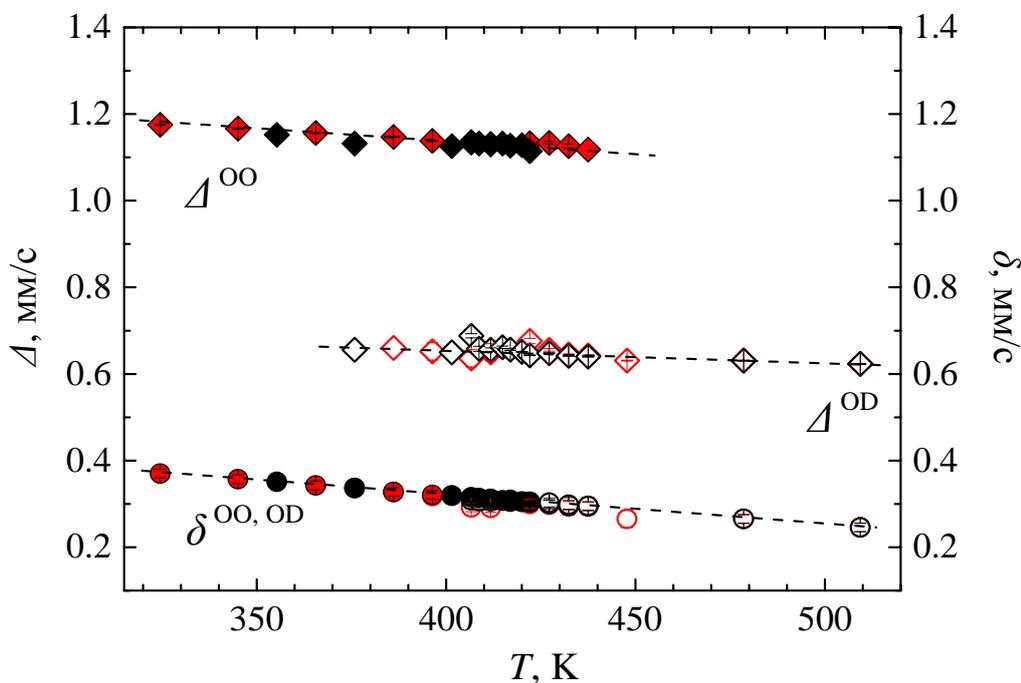
$T, \text{ K}$	$\delta, \text{ мм/с}$	$\Delta, \text{ мм/с}$	$\Gamma_{1/2}, \text{ мм/с}$	$\alpha$
323	0.37(1)	1.18(1)	0.32(1)	0.264(22)
503	0.25(1)	0.62(1)	0.28(1)	0.083(29)

спектров: с ростом температуры величины химических сдвигов и квадрупольных расщеплений в обеих фазах монотонно уменьшаются (рис. 61). Величины квадрупольных расщеплений в орбитально-упорядоченной и орбитально-разупорядоченной фазах различаются в два раза, тогда как величины химических сдвигов практически одинаковы. Такое поведение сверхтонких параметров означает, что во время фазового перехода  $OO \rightleftharpoons OD$  средние длины связей Fe-O (и, соответственно, Mn-O) практически не изменяются. Этот результат согласуется с результатами уточнения параметров кристаллической структуры (см. табл. П1, П2 в Приложении).

Таким образом, представленные результаты показывают, что параметры электрических сверхтонких взаимодействий зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  оказываются “чувствительными” не только к структурным изменениям, связанным с проявлением в манганитах  $A\text{MnO}_3$  кооперативного эффекта Яна-Теллера, но и также к специфике электронного строения катионов  $A$ -подрешетки ( $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Vl}^{3+}$ ). Во многих случаях именно эти катионы могут оказывать решающее влияние на характер орбитального упорядочения и, как следствие, связанные с ним физические свойства манганитов.



**Рис. 60.** Температурная зависимость частичного вклада  $I^{OO}$  подспектра, соответствующего орбитально-упорядоченной фазе  $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ , при измерениях мессбауэровских спектров в режимах “нагревания” и “охлаждения”.



**Рис. 61.** Температурные зависимости сверхтонких параметров мессбауэровских спектров образца  $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ , измеренных в режимах “нагревания” и “охлаждения”.

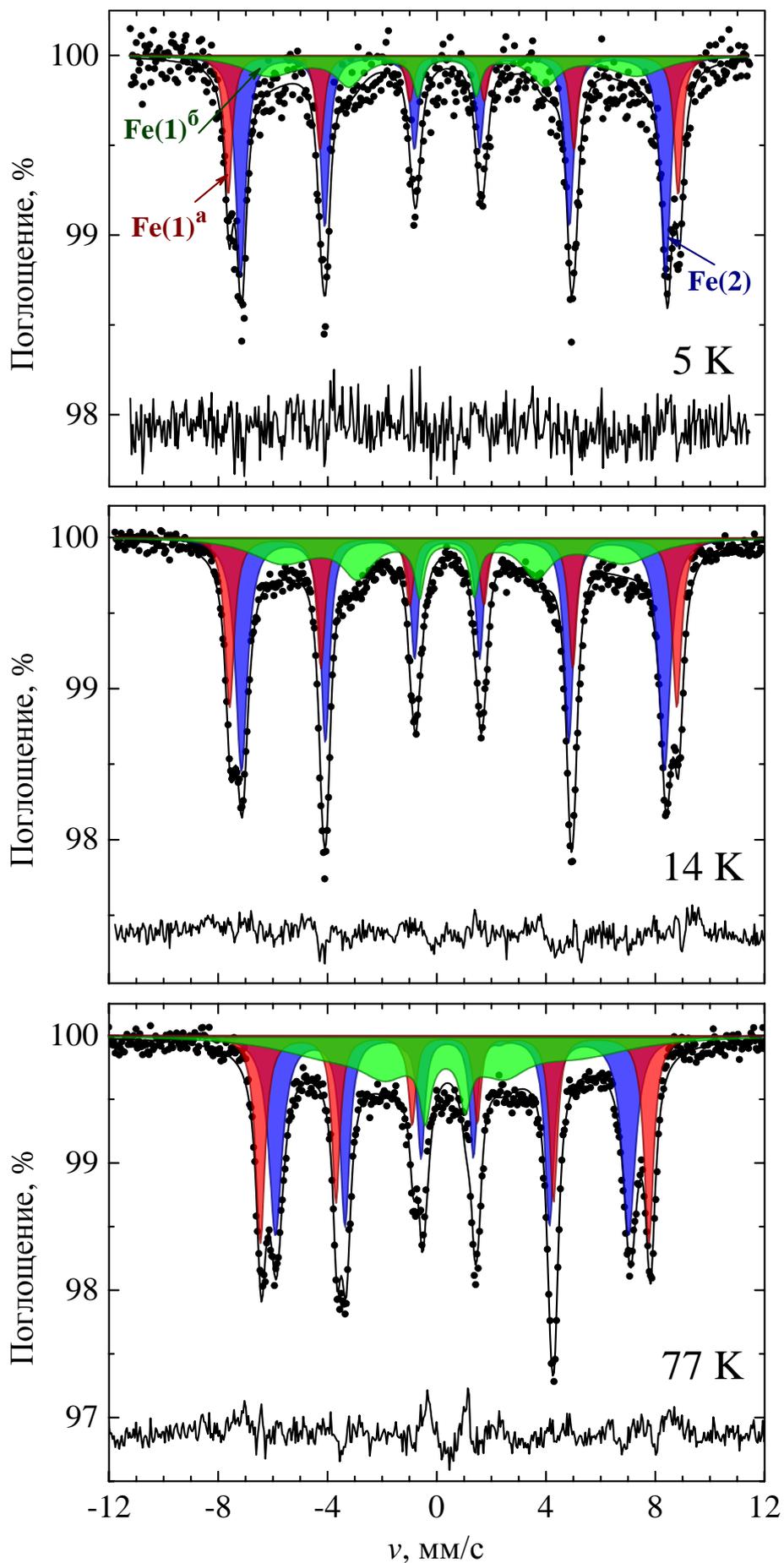
## Глава IV. МАГНИТНЫЕ СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДОВЫХ ЯДЕР $^{57}\text{Fe}$ В МАНГАНИТАХ $A\text{MnO}_3$ ( $A = \text{Tl, Bi}$ ) И $A\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ ( $A = \text{Ca, Sr, Cd}$ )

В настоящей главе изложены результаты мессбауэровских исследований на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  особенностей локальной магнитной структуры манганитов, связанных с наличием неэквивалентных магнитных состояний ионов железа в структурах представленных соединений. Рассматриваются механизмы возникновения “динамических” (релаксационных) спектров, обусловленных фрустрированными магнитными взаимодействиями ионов железа в окружении ян-теллеровских ионов марганца.

### 4.1. Магнитные сверхтонкие взаимодействия зондовых атомов $^{57}\text{Fe}$ в манганитах $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ и $\text{TlMn}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$

При низких температурах  $T < T_C$  мессбауэровские спектры образца  $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$  демонстрируют сложную магнитную структуру, которая характеризуется несколькими магнитными уширенными подспектрами (рис. 62). Для интерпретации такого необычного поведения примесных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре манганита  $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ , в котором катионы марганца занимают лишь два типа катионных позиций, нами была рассмотрена магнитная структура манганита висмута  $\text{BiMnO}_3$  в соответствии с результатами работы [137]. Элементарная магнитная ячейка манганита висмута изображена на рис. 63.

При переходе в магнитоупорядоченное состояние две неэквивалентные кристаллографические позиции марганца “расщепляются” на четыре магнитнонеэквивалентные так, что элементарная магнитная ячейка в три раза превосходит по объему кристаллическую элементарную ячейку (рис. 62): типы 1 и 2 относятся к позициям Mn1 ( $4e$ ), типы 3 и 4 - к позициям Mn2 ( $4d$ ). Магнитные моменты в такой структуре располагаются вдоль кристаллической оси  $b$  и сонаправлены друг другу, т.е. каждый катион  $\text{Mn}^{3+}$  связан со своими ближайшими соседями шестью ферромагнитными ( $F$ ) обменными связями  $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$ .



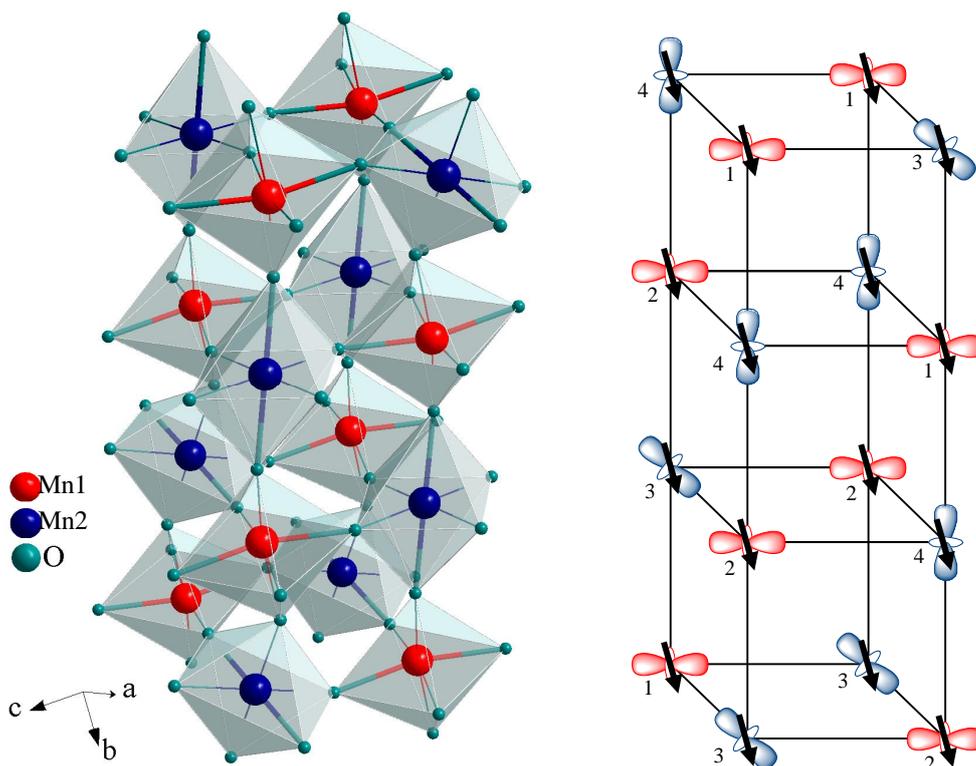
**Рис. 62.** Мессбауэровские спектры манганита  $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ , измеренные при  $T < T_C$ .

Для объяснения полученных спектров были привлечены данные о топологии орбитального и связанного с ним спинового упорядочений ян-теллеровских катионов  $Mn^{3+}$  в недопированном железом манганите  $BiMnO_3$ .

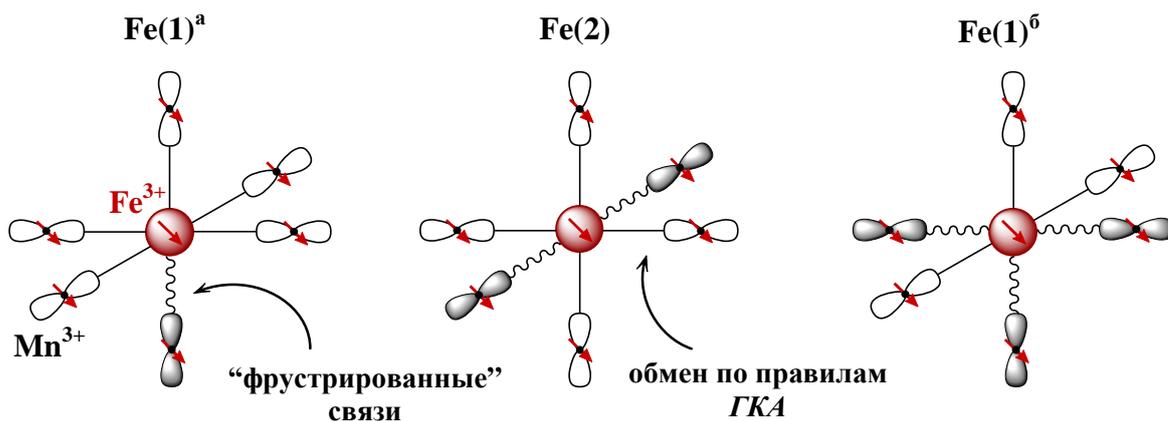
Электронная структура сферически-симметричных катионов  $Fe^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ) принципиально отличается от структуры ян-теллеровских катионов  $Mn^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ), поэтому стабилизация примесных катионов железа в любой из позиций марганца будет в той или иной степени сопровождаться локальными возмущениями их магнитного окружения. 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 взаимным расположением наполовину заполненных и пустых  $d$ -орбиталей окружающих их катионов  $Mn^{3+}$ . Характер этих возмущений можно представить следующим образом. В случае, когда зондовые катионы железа  $Fe^{3+}$  занимают позиции катионов марганца с тем же направлением спина, и знак их магнитных косвенных взаимодействий  $Fe^{3+} - O - Mn^{3+}$  с соседними катионами марганца согласуется с правилами Гуденафа-Канамори-Андерсона (*ГКА*) (перекрывание наполовину заполненных орбиталей – антиферромагнитное, *AF*; перекрывание наполовину заполненной и пустой орбиталей – ферромагнитное, *F*), то связь  $Fe^{3+} - O - Mn^{3+}$  остаётся “нормальной”. Если же знак противоречит предсказываемому правилами *ГКА*, то такие взаимодействия катионов  $Fe^{3+}$  с катионами марганца оказываются ослабленными с точки зрения магнитного обмена, т.е. “фрустрированными”. При рассмотрении всех шестнадцати возможных вариантов расположения зондового катиона  $^{57}Fe^{3+}$  в элементарной магнитной ячейке (рис. 63) были выделены три конфигурации (рис. 64):

(1) катионы  $^{57}Fe^{3+}(1)^a$  находятся в позициях марганца **1** ( $Mn1$ ) и образуют одну “фрустрированную” связь и пять “нормальных”;

(2) катионы  $^{57}Fe^{3+}(2)$  находятся в позициях **3** и **4** ( $Mn2$ ) и образуют две “фрустрированные” связи и четыре “нормальные”;



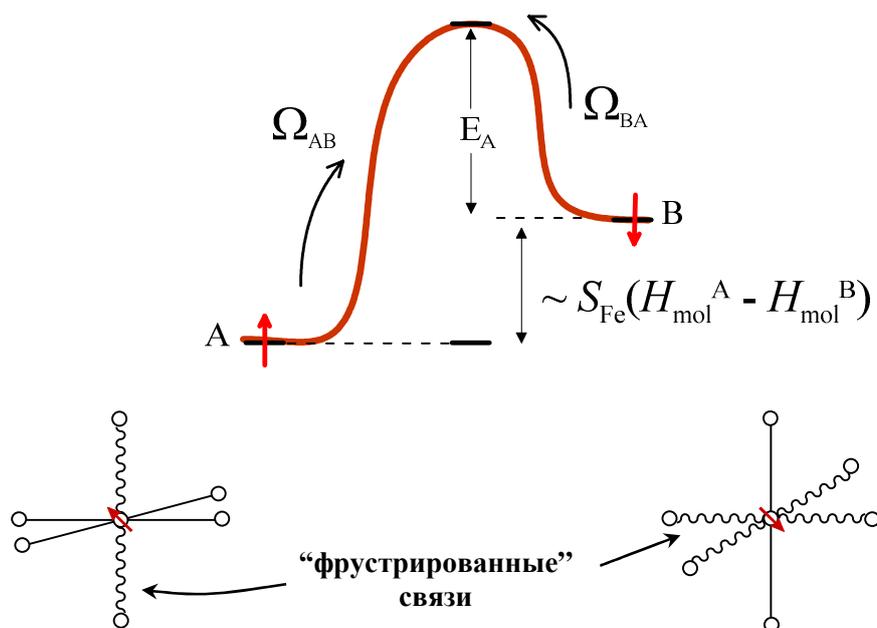
**Рис. 63.** Схематичное изображение элементарной магнитной ячейки манганита  $\text{ViMnO}_3$ . Указанное направление  $d_z^2$ -орбиталей совпадает с направлением длинных связей Mn1-O и Mn2-O в октаэдрах  $\text{Mn1O}_6$  и  $\text{Mn2O}_6$  соответственно (выделены жирным).



**Рис. 64.** Схематичное изображение локального магнитного окружения зондовых катионов  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  в структуре манганита  $\text{ViMnO}_3$ .

(3) катионы  $^{57}\text{Fe}^{3+}(1)^{\delta}$  находятся в позициях марганца **2** (Mn1) и образуют три “фрустрированные” связи и три “нормальные”.

Таким образом, появление в спектрах  $^{57}\text{Fe}$  нескольких магнитных структур было проанализировано в рамках предложенной в работе стохастической “двухуровневой модели” [138, 139], в которой, помимо статических сверхтонких параметров ( $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $H_{\text{hf}}$ ) парциальных спектров, использовались заселенности ( $n_A$ ,  $n_B$ ) основного “A” и возбужденного “B” состояний, а также частоты релаксации  $\Omega_{AB}$  ( $A \rightarrow B$ ) и  $\Omega_{BA}$  ( $B \rightarrow A$ ) между этими состояниями. Спектры, измеренные в области ниже температуры магнитного упорядочения  $T_C$ , были таким образом аппроксимированы как суперпозиция трёх релаксационных парциальных спектров (рис. 62), сверхтонкое поле которых флуктуирует с некоторой частотой  $\Omega$  между двумя максимальными значениями проекции суммарного электронного спина  $S$  катиона  $\text{Fe}^{3+}$  (при замороженном орбитальном моменте ( $L = 0$ ):  $S_z = 5/2$  и  $-5/2$  (состояния A и B на рис. 65). Соотношение площадей под спектров  $I$ , а также значения констант квадрупольного взаимодействия  $e^2qQ$ , соответствующих катионам железа  $\text{Fe}^{3+}$  в магнитных позициях марганца **1** и **2** приняты



**Рис. 65.** Схема релаксации суммарного электронного спина  $S$  между двумя дискретными состояниями A ( $5/2$ ) и B ( $-5/2$ ).

равными (в соответствии с данными о кристаллической структуре), кроме того, суммарное значение интенсивностей для парциальных спектров  $\text{Fe}(1)^a$  и  $\text{Fe}(1)^b$  несколько превышает соответствующую величину для  $\text{Fe}(2)$ . Соотношения интенсивностей, констант квадрупольных взаимодействий, а также полярных углов  $\{\theta, \varphi\}$ , определяющих направление сверхтонкого поля  $H_{\text{hf}}$  относительно собственных осей  $\{V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}\}$  тензора ГЭП (рис. 66), сохраняются для всех измеренных температур на уровне доверительного интервала. Полученные в рамках данной модели сверхтонкие и релаксационные параметры представлены в табл. 14 и 15.

Таблица 14. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров манганита  $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ , измеренных при температурах  $T = 5$  К,  $T = 14$  К и  $T = 77$  К.

$T$ , К	Парциальный спектр	$\delta$ , мм/с	$\varepsilon$ , мм/с	$H_{\text{hf}}$ , кЭ	$I$ , %
5	$\text{Fe}(1)^a$	0.52(1)*	-0.57(4)*	540(5)*	25(5)
	$\text{Fe}(1)^b$	0.52(1)*	-0.57(4)*	540(5)*	25(5)
	$\text{Fe}(2)$	0.52(1)*	-0.68(4)	540(5)*	50(5)
14	$\text{Fe}(1)^a$	0.53(1)*	-0.59(3)*	540(3)*	27(2)
	$\text{Fe}(1)^b$	0.53(1)*	-0.59(3)*	540(3)*	27(2)
	$\text{Fe}(2)$	0.53(1)*	-0.66(3)	540(3)*	46(2)
77	$\text{Fe}(1)^a$	0.52(1)*	-0.57(3)*	544(4)*	29(4)
	$\text{Fe}(1)^b$	0.52(1)*	-0.57(3)*	544(4)*	29(4)
	$\text{Fe}(2)$	0.52(1)*	-0.65(3)	544(4)*	42(4)

\* параметры принимались равными для соответствующих парциальных спектров.

Значения химических сдвигов ( $\delta_i$ ) всех трёх компонент  $\text{Fe}(1)^a$ ,  $\text{Fe}(1)^b$  и  $\text{Fe}(2)$  очень близки, а их величина  $\delta_i \approx 0.52$  мм/с согласуется с экспериментальными данными, полученными в области температур выше точки магнитного упорядочения ( $T_C < T < T_{00}$ ). Чтобы подтвердить предложенную кристаллографическую идентификацию магнитной

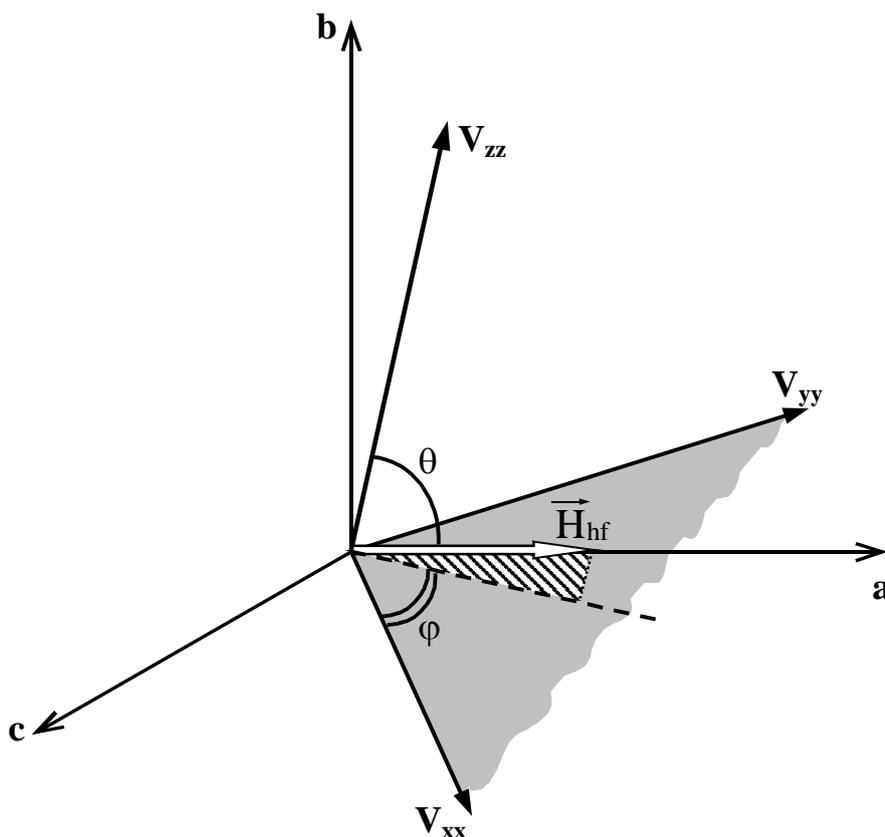
структуры спектров  $^{57}\text{Fe}$ , были проведены полуэмпирические расчёты параметров тензора ГЭП на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , а именно полярных углов  $\theta$  и  $\varphi$ . Полученные значения полярных углов для всех компонент экспериментальных спектров (табл. 15) находятся в хорошем согласии с теоретически рассчитанными ( $\theta^{\text{Mn1}} \approx 45^\circ$ ,  $\varphi^{\text{Mn1}} \approx 63^\circ$  и  $\theta^{\text{Mn2}} \approx 90^\circ$ ,  $\varphi^{\text{Mn2}} \approx 0^\circ$ ) на основании анализа тензора ГЭП для манганита  $\text{BiMnO}_3$  (процедура теоретических расчетов подробно описана в разделе 3.1) и магнитной структуры этого соединения [137]. В результате была независимо подтверждена стабилизация примесных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и проведено соотнесение зеемановских секстетов  $\text{Fe}(1)^a$ ,  $\text{Fe}(1)^b$  и  $\text{Fe}(2)$  кристаллографическим позициям Mn1 и Mn2.

Таблица 15. Динамические сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров манганита  $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ , измеренных при температурах  $T = 5 \text{ К}$ ,  $T = 14 \text{ К}$  и  $T = 77 \text{ К}$ .

$T, \text{ К}$	Парциальный спектр	$\theta, ^\circ$	$\varphi, ^\circ$	$\langle \Omega \rangle, \text{ МГц}$	$p = \frac{\Omega_{BA}}{\Omega_{AB}}$
5	$\text{Fe}(1)^a$	55(5)*	71(17)*	700(500)	0.030(5)
	$\text{Fe}(1)^b$	55(5)*	71(17)*	270(50)	0.169(1)
	$\text{Fe}(2)$	71(13)	-18(30)	620(90)	0.059(3)
14	$\text{Fe}(1)^a$	55(3)*	82(8)*	780(170)	0.034(2)
	$\text{Fe}(1)^b$	55(3)*	82(8)*	360(20)	0.212(1)
	$\text{Fe}(2)$	71(4)	-18(20)	710(10)	0.062(1)
77	$\text{Fe}(1)^a$	57(4)*	90(13)*	900(200)	0.108(3)
	$\text{Fe}(1)^b$	57(4)*	90(13)*	400(30)	0.413(1)
	$\text{Fe}(2)$	76(9)	-12(20)	800(100)	0.156(2)

\* параметры принимались равными для соответствующих парциальных спектров.

Таким образом, в магнитоупорядоченной области температур все зондовые катионы железа находятся в эквивалентном валентном состоянии в двух искаженных кислородных полиэдрах, что согласуется с ранее



**Рис. 66.** Взаимная ориентация вектора магнитного поля  $H_{hf}$  относительно собственных осей ГЭП ( $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{zz}$ ) и кристаллографических осей ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ).

полученными результатами мессбауэровской спектроскопии выше точки магнитного упорядочения (см. раздел 3.3). Однако различие релаксационных параметров компонент  $Fe(1)^a$ ,  $Fe(1)^b$  и  $Fe(2)$ , а именно средних частот релаксации  $\langle \Omega \rangle = \Omega_{AB}\Omega_{BA}/(\Omega_{AB} + \Omega_{BA})$  электронного спина катионов  $Fe^{3+}$  между состояниями  $A$  и  $B$ , и соотношений частот релаксаций  $\Omega_{BA}/\Omega_{AB}$  (табл. 15), указывает на разное магнитное окружение зондовых катионов железа.

Следует отметить, что в парамагнитных веществах частота магнитной релаксации магнитных моментов ионов определяется вкладами как спин-спиновых, так и спин-решеточных релаксационных процессов. Частота спин-спиновой релаксации ( $\Omega_{ss}$ ) не зависит существенно от температуры, частота же спин-решеточной релаксации ( $\Omega_{sl}$ ) повышается с ростом температуры. При достаточно низких температурах частотой спин-решеточной релаксации,

как правило, можно пренебречь по сравнению с частотой спин-спиновой релаксации. Обычно спин-решеточная релаксация катионов  $\text{Fe}^{3+}$  оказывается незначительной даже при температурах жидкого азота, то есть появляется возможность проводить детальное исследование спин-спиновой релаксации при этой температуре.

Учитывая такое поведение частот релаксации, можно считать, что в случае манганита  $\text{ViMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$  появление в спектрах “размытой” магнитной структуры связано в первую очередь с проявлением именно спин-спиновой релаксации.

Следует отметить, что в отсутствие какой-либо фрустрации высокочастотная релаксация спина между состояниями  $A$  и  $B$  всё равно остается, но разница по энергии магнитных состояний  $A$  и  $B$  (рис. 65) достаточно велика, поэтому заселенность уровня с более низкой энергией ( $A$ ) существенно выше “возбужденного” состояния ( $B$ ), что приводит к появлению в спектрах “классического” практически неуширенного зеемановского секстета.

При увеличении доли “фрустрированных” связей (т.е. увеличении количества соседних атомов марганца, электронная и орбитальная структура которых “навязывает” заселение возбужденного состояния ( $B$ ), энергетические уровни состояний  $A$  и  $B$  сближаются, и предпочтение в выборе конкретного состояния становится менее явным. В этом случае в первую очередь соотношения частот релаксации  $p = \Omega_{BA}/\Omega_{AB}$  будут соизмеримы, т.е. значение параметра  $p$  значительно увеличится.

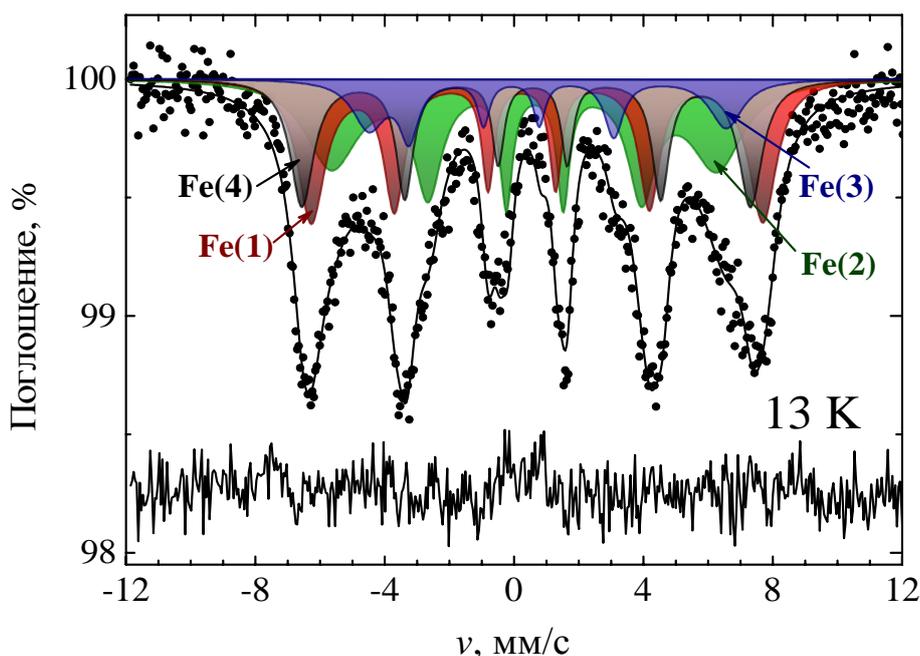
Полученные значения параметров соотношения частот релаксации  $p_i$  (табл. 15) качественно согласуются с результатами проведенного анализа локальной магнитной структуры примесных атомов железа в структуре манганита  $\text{ViMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ . Так, наименьшее соотношение  $p$  ( $T = 5$  К) соответствует поведению ионов железа, имеющих только одну фрустрированную связь и максимальную среднюю частоту релаксации ( $\langle \Omega \rangle = (\Omega_{AB} \cdot \Omega_{BA}) / (\Omega_{AB} + \Omega_{BA})$ ) (табл. 15). По мере увеличения числа таких

“фрустрированных” взаимодействий, соотношения частот растут, а сами значения средних частот для остальных компонентов спектра несколько уменьшаются, что связано с “обрывом” эффективных “каналов” обмена энергией магнитных взаимодействий.

С увеличением температуры заметно возрастают только величины параметров  $p$ , при этом соотношение  $p_1 : p_2 : p_3$  остаётся практически постоянным. Такое поведение соотношений частот релаксации  $p = \Omega_{BA}/\Omega_{AB}$  на фоне почти не зависящих от температуры величин частот  $\langle \Omega \rangle$ , свидетельствует о проявлении преимущественно спин-спинового характера релаксации.

\* \* \*

Мессбауэровский спектр образца манганита  $TlMn_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$ , измеренный при  $T = 13$  К, так же, как и в случае манганита висмута, представляет собой “размытую” магнитную структуру (рис. 67). Для его обработки и интерпретации мы применили аналогичный формализм, основанный на детальном анализе магнитной локальной структуры манганита  $TlMnO_3$ . Фрагмент магнитной структуры  $TlMnO_3$  представлен на

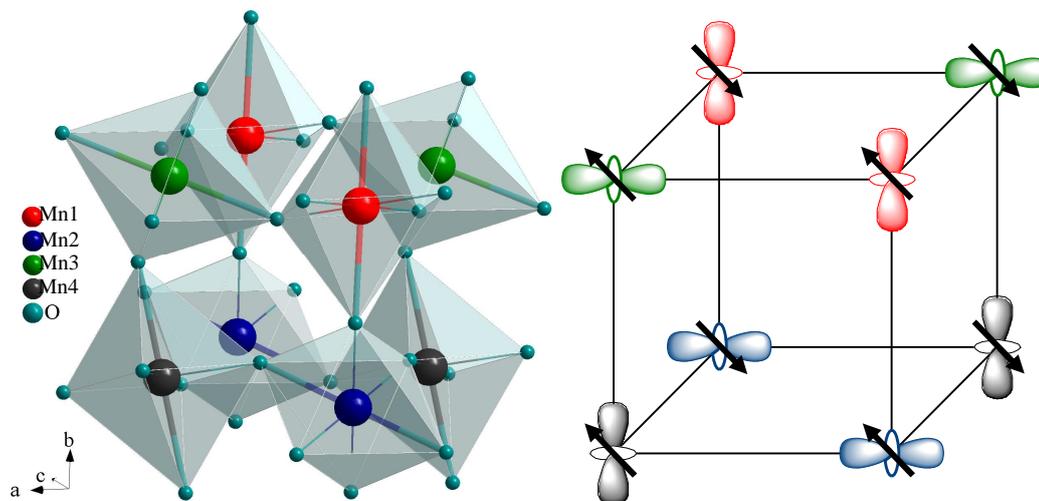


**Рис. 67.** Мессбауэровский спектр манганита  $TlMn_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$ , измеренный при  $T < T_C$ .

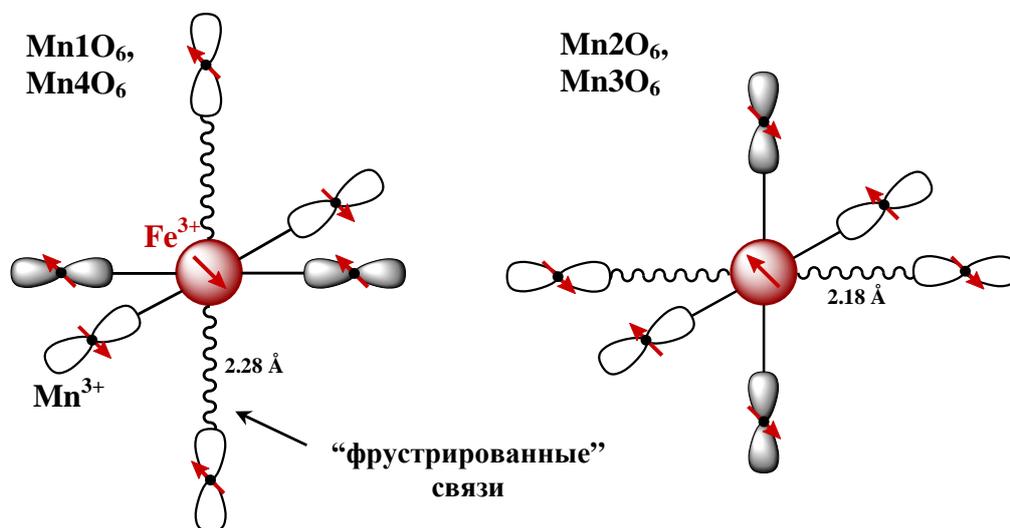
рисунке 68. Согласно результатам экспериментального исследования магнитной структуры этого манганита [140] магнитные моменты ионов  $Mn^{3+}$  лежат в плоскости (1, 0, -1), образуя угол  $\sim 48^\circ$  с кристаллографической осью  $b$ . Каждый катион  $Mn^{3+}$  связан со своими ближайшими соседями четырьмя ферромагнитными ( $F$ ) и двумя антиферромагнитными ( $AF$ ) обменными связями  $Mn^{3+} - O - Mn^{3+}$ . Поэтому при замещении катионов марганца зондовыми катионами  $^{57}Fe^{3+}$  в силу различия их электронных структур должны образоваться 4 “фрустрированные” и 2 “нормальные” связи (в соответствии с правилами  $ГКА$ ) (рис. 69). При этом можно предположить “переворот” магнитного момента катионов железа так, чтобы число связей, соответствующих правилам  $ГКА$ , составляло большинство на фоне “фрустрированных” обменных взаимодействий. Следует отметить, что для всех четырех кристаллографических позиций ионов марганца справедливо образование одинакового числа “нормальных” и “фрустрированных” обменных взаимодействий.

Аппроксимированный в рамках двухуровневой релаксационной модели спектр (рис. 67) позволил выявить четыре подспектра и оценить значения сверхтонких и динамических релаксационных параметров, которые представлены в табл. 16.

Парциальные спектры Fe(1), Fe(2), Fe(3) и Fe(4) соответствуют зондовым катионам  $^{57}Fe^{3+}$ , стабилизированным в четырёх неэквивалентных кристаллографических позициях марганца в структуре манганита  $TlMnO_3$ . Интенсивности компонент находятся в хорошем согласии с результатами измерений этого образца при комнатной температуре (рис. 55). Во время обработки предполагалось равенство химических сдвигов всех парциальных спектров ( $\delta_i = 0.52(1)$  мм/с) в соответствии с результатами, полученными в парамагнитной области температур (см. раздел 3.3). Кроме того, для всех компонент принимались равными величины сверхтонких полей  $H_{hf}$  на ядрах  $^{57}Fe$ , что характерно для однотипных кристаллографических позиций. Также, для уменьшения числа свободных параметров, при обработке принимались



**Рис. 68.** Схематичное изображение элементарной магнитной ячейки манганита  $\text{TlMnO}_3$ . Указанное направление  $d_z^2$ -орбиталей совпадает с направлением длинных связей  $\text{Mn}i\text{-O}$  в октаэдрах  $\text{Mn}i\text{O}_6$  (выделены жирным).



**Рис. 69.** Схематичное изображение локального магнитного окружения зондовых катионов  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  в структуре манганита  $\text{TlMnO}_3$ .

равными основные частоты релаксации ( $\langle \Omega \rangle = \Omega_{AB} \cdot \Omega_{BA} / (\Omega_{AB} + \Omega_{BA})$ ), так как они в данном случае в основном характеризуют спин-спиновую динамику системы, в которой катионы железа находятся в схожих магнитных локальных окружениях. Необходимо отметить, что наблюдаются принципиальные различия в величинах и знаках квадрупольных смещений  $\varepsilon_i$  (что ожидаемо для неэквивалентно искаженных октаэдров  $MnO_6$ ), а также существенные отличия в значениях соотношений частот релаксаций  $\Omega_{BA}/\Omega_{AB}$ . Ионы  $Fe^{3+}$  в манганите таллия занимают четыре типа кристаллографических позиций, поэтому в области температур ниже температуры магнитного упорядочения  $T_C$  в выражении для величины квадрупольного расщепления  $\varepsilon$  в рамках теории возмущения первого порядка появляется угловая зависимость в соответствии с [141]:

$$\varepsilon = e^2 q Q / 8 \cdot (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi), \quad (42)$$

где  $\{\theta, \varphi\}$  – полярные углы, определяющие взаимную ориентацию сверхтонкого поля  $H_{hf}$  и собственных осей  $\{V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}\}$  тензора ГЭП на ядрах  $^{57}Fe$  (рис. 66);  $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$  – параметр асимметрии;  $q = V_{zz} / |e|$  – главная компонента тензора ГЭП,  $Q = 0.15$  барн [125] – квадрупольный момент ядра  $^{57}Fe$  в первом возбужденном состоянии. Экспериментальные значения величин квадрупольных смещений (табл. 16), позволили независимо оценить значения полярных углов  $\theta$ , которые качественно согласуются с теоретически рассчитанными значениями на основании анализа параметров тензора ГЭП (подробнее см. раздел 3.1) и магнитной структуры манганита  $TlMnO_3$ , взятой из работы [140]. Значения полярных углов  $\varphi$  в данном случае, учитывая сложную магнитную структуру спектра при  $T = 13$  К, определить крайне затруднительно, так как значения параметров асимметрии ГЭП, полученных в результате расчетов (подробнее

см. раздел 3.1), принимают небольшие значения ( $\eta \leq 0.4$ ) и, тем самым, подчеркивают практически сферическую симметрию тензора ГЭП.

Таблица 16. Сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра манганита  $\text{TlMn}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ , измеренного при  $T = 13$  К.

Парциальный спектр	$\delta$ , мм/с	$\varepsilon$ , мм/с	$H_{\text{hf}}$ , кЭ	$\langle \Omega \rangle$ , МГц	$p = \frac{\Omega_{BA}}{\Omega_{AB}}$	$I$ , %
Fe(1)→ Mn1	0.52(1)*	0.24(2)	448(3)*	630(20)	0.045(5)	30(3)
Fe(2)→ Mn2	0.52(1)*	-0.17(2)	448(3)*	320(50)	0.130(5)	35(3)
Fe(3)→ Mn3	0.52(1)*	0.56(3)	448(3)*	280(60)	0.140(5)	12(1)
Fe(4)→ Mn4	0.52(1)*	-0.10(2)	448(3)*	650(70)	0.033(4)	23(3)

\* параметры принимались равными для соответствующих парциальных спектров.

Существенные различия состояний  $p = \Omega_{BA} / \Omega_{AB}$  парциальных спектров Fe(*i*) (табл. 16) можно связать с ярко выраженным различием длин связей Fe-O, по которым осуществляется обмен с катионами марганца. Так, если “фрустрированному” случаю соответствуют длинные связи искаженного октаэдра  $\text{MnO}_6$ , тогда обмен через эти связи может оказывать незначительное влияние на относительные энергии состояний *A* и *B* (рис. 65), так как через длинную, в существенной степени ионную связь Fe-O обмен практически не происходит. В то же время, при реализации конфигурации (рис. 69), когда “фрустрированная” связь становится короткой, состояния *A* и *B* уже в значительной степени способны конкурировать, как это было показано для перовскитоподобных никелатов  $R\text{Ni}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  [142], в которых аналогичным образом релаксационный вид спектров связан с различной локальной конфигурацией “фрустрированных” обменных взаимодействий катионов  $\text{Fe}^{3+}$ , а также для интерпретации сверхтонких полей  $H_{\text{hf}}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в твердых растворах  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_5$  [143].

Анализ средних длин связей в октаэдрах  $MnO_6$  (см. таблицу 17) позволил разделить их на две группы: для позиций Mn1 и Mn4 “фрустрированные” связи более длинные ( $d_{Mn1-O} \approx 2.27 \text{ \AA}$ ,  $d_{Mn4-O} \approx 2.28 \text{ \AA}$ ), а для позиций Mn2 и Mn3 – более короткие ( $d_{Mn2-O} \approx 2.16 \text{ \AA}$ ,  $d_{Mn3-O} \approx 2.20 \text{ \AA}$ ).

Таблица 17. Длины связей Mn-O в октаэдрах  $MnO_6$  в манганите  $TlMn_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$ .

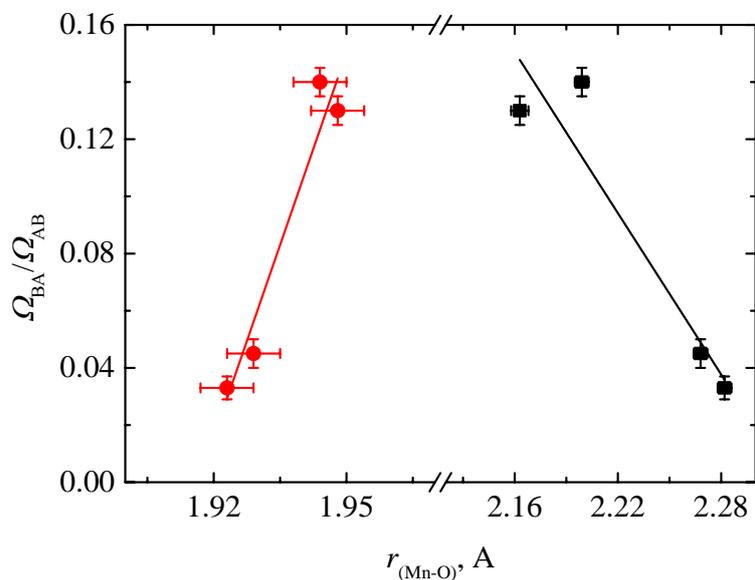
Позиция	Длины связей*, $\text{\AA}$			
	“нормальная” связь			“фрустрированная” связь
	(F)	(AF)	средняя	
Mn1	1.92	1.94	1.93	2.27
Mn2	1.92	1.98	1.95	2.16
Mn3	1.95	1.94	1.95	2.20
Mn4	1.91	1.94	1.925	2.28

\* см. табл. ПЗ, П4 в Приложении.

Таким образом, малые значения  $p_1 = 0.045(5)$  и  $p_4 = 0.033(4)$ , а также высокие значения  $p_2 = 0.130(5)$  и  $p_3 = 0.140(5)$  подтверждают кристаллографическую идентификацию, предложенную на основании соотношений интенсивностей соответствующих компонент: подспектры Fe(1) и Fe(4) следует отнести к катионам железа, замещающим катионы марганца в позициях Mn1 и Mn4 соответственно, а подспектры Fe(2) и Fe(3) – в позициях Mn2 и Mn3. Соотношения интенсивностей сравнивались с результатами анализа мессбауэровского спектра, измеренного при  $T = 300 \text{ K}$  (см. рис. 55 и табл. 10).

На основании анализа экспериментальных значений соотношений частот  $p = \Omega_{BA} / \Omega_{AB}$  была получена монотонная корреляция (рис. 70) между этими величинами и длинами связей Mn-O, соответствующими различным локальным магнитным конфигурациям ионов  $Fe^{3+}$  в структуре  $TlMn_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$  (рис. 69)

Таким образом, анализ магнитной и орбитальной структур манганитов  $\text{BiMnO}_3$  и  $\text{TlMnO}_3$  позволил объяснить диамическое поведение сверхтонких параметров примесных ионов  $^{57}\text{Fe}$ .

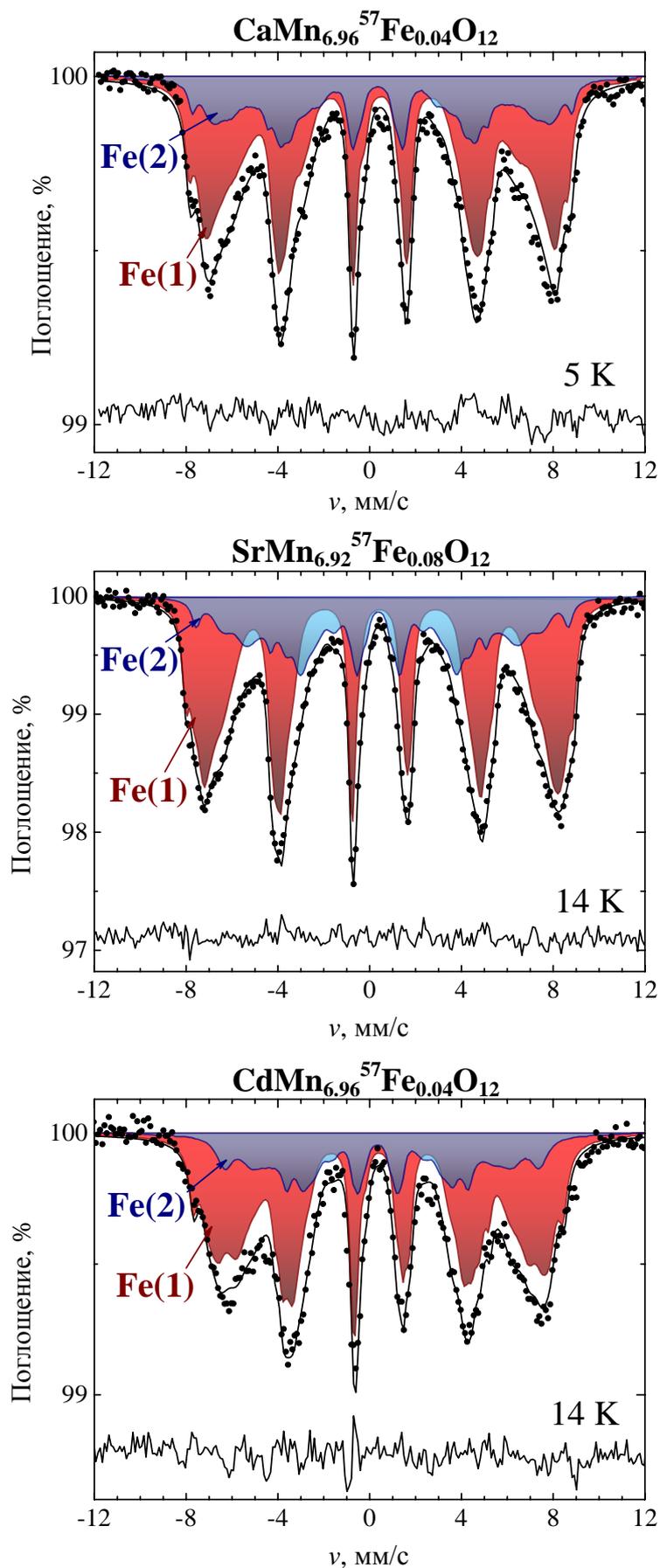


**Рис. 70.** Корреляция между соотношениями частот релаксации  $\Omega_{BA}/\Omega_{AB}$  и длинами связей Mn-O в структуре манганита  $\text{TlMnO}_3$ . Чёрным цветом нанесены данные для “фрустрированных” связей, красным – для связей, обмен по которым согласуется с правилами *ГКА*.

#### 4.2. Магнитные сверхтонкие взаимодействия зондовых атомов $^{57}\text{Fe}$ в двойных манганитах $A\text{Mn}_{7-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ( $A = \text{Ca, Cd, Sr}$ ; $x = 0.04, 0.08$ ).

Мессбауэровские спектры  $^{57}\text{Fe}$  образцов  $A\text{Mn}_7\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca, Cd, Sr}$ ), измеренные при низких температурах ( $T \ll T_N$ ), представляют собой сложную уширенную магнитную структуру (рис. 71), интерпретация которой невозможна с использованием физически разумного конечного числа компонент (например, соответствующих числу структурно-неэквивалентных позиций). Сильное уширение и асимметрия линий наблюдаемой магнитной структуры спектров указывают на непрерывное распределение статических или динамических сверхтонких параметров ядер  $^{57}\text{Fe}$ . Для модельной интерпретации мессбауэровских спектров нами были использованы априорные сведения об особенностях магнитной и кристаллической структур двойных манганитов на примере манганита  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ . Так, в работах [83-85] было показано, что при температурах ниже точки магнитного фазового перехода  $T_{N1}$  реализуется пространственно-модулированная несоразмерная магнитная структура, в которой магнитные моменты катионов марганца Mn1, Mn2 и Mn3 образуют магнитную несоразмерную геликоидальную структуру, вектор модуляции  $\mathbf{q}_m$  которой имеет только  $z$ -компоненту, т.е. сонаправлен с гексагональной осью кристаллической структуры манганита. Кроме того, ниже температуры 250 К в этом манганите возникает орбитальное упорядочение, особенности влияния на мессбауэровские спектры  $^{57}\text{Fe}$  которого подробно были обсуждены нами в разделе 3.2.

В случае двойных манганитов структурная модуляция приводит к появлению широкого распределения длин связей  $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-}$  (от 1.94 до 2.15 Å) [118], что связано с орбитальным упорядочением, обусловленным электронным состоянием ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . В то же время, изменение длин связей  $\text{Mn}^{4+} - \text{O}^{2-}$  уже “навязано” изменением длин связей  $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-}$  и, в свою очередь, не столь существенно (от 1.89 до 1.95 Å) [118].



**Рис. 71.** Мессбауэровские спектры двойных манганитов  $\text{CaMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ ,  $\text{SrMn}_{6.92}^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$  и  $\text{CdMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  при  $T \ll T_N$ .

Изменения орбитальной системы в манганите схематично представлены на рис. 72 и рис. 73.

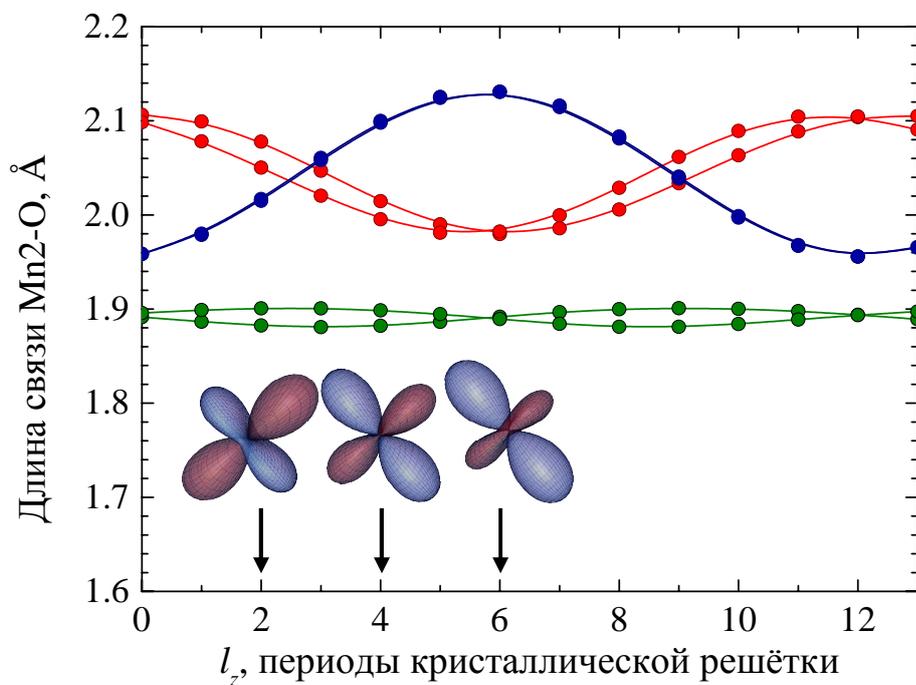
Таким образом, перераспределение плотности  $3d$ -электронов катионов  $Mn^{3+}$ , заселяющих  $e_g$ -орбиталь основного состояния связано с искажениями ближайшего окружения ионов марганца следующим образом:

$$\Psi(\theta) = \cos(\theta/2) |z^2 - r^2\rangle + \sin(\theta/2) |x^2 - y^2\rangle, \quad (43)$$

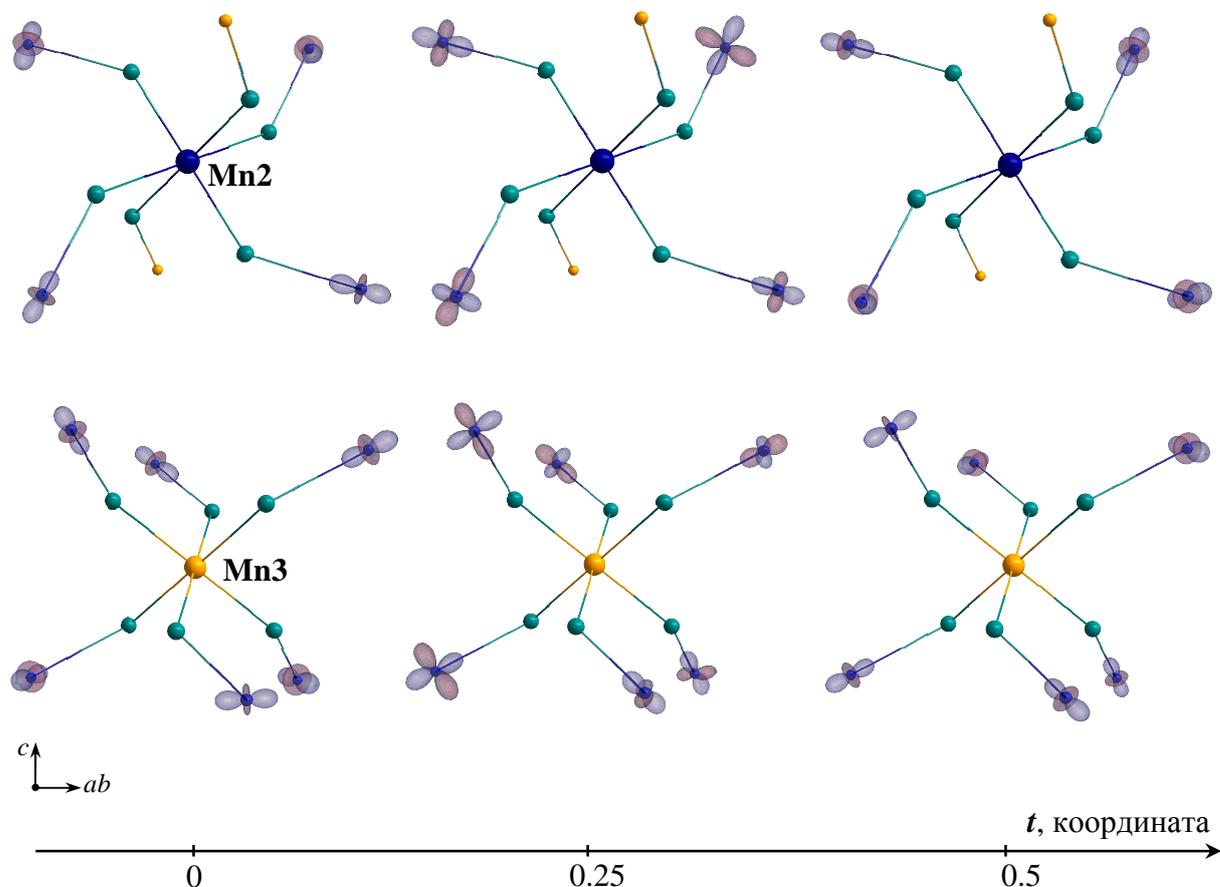
где величина  $\theta$ , определяющая степень смешивания  $|z^2 - r^2\rangle$  и  $|x^2 - y^2\rangle$  орбиталей, зависит от степени искажения полиэдров ( $MnO_6$ ):  $\tan(\theta) = \sqrt{3}(x-y)/(2z-x-y)$ ,  $x, y, z$  - длины связей ( $Mn-O$ ) вдоль соответствующих направлений. Периодическое изменение угла  $\theta$  вдоль направления распространения магнитной геликоиды ( $Q \parallel c$ ) вызывает изменение степени гибридизации орбиталей катионов  $Mn^{3+}$  (рис. 72) и, тем самым, влияет на эффективность их перекрывания с  $e_g$ -орбиталями ближайших с марганцем катионов железа.

Также нами было показано в разделе 4.1 на примере манганита таллия  $TlMnO_3$ , что в случае возникновения фрустрированных магнитных обменных взаимодействий (т.е. взаимодействий, противоречащих правилам ГКА [71], при перекрывании наполовину заполненных орбиталей ионов  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{3+}$ ) в ближайшем окружении катионов железа, их динамические параметры –  $p = \Omega_{BA}/\Omega_{AB}$ , – в существенной степени зависят от длин связей  $Mn-O$  в октаэдрах  $MnO_6$ .

Мессбауэровские исследования на ядрах  $^{57}Fe$  магнитоупорядоченных систем с пространственно-модулированной магнитной структурой были выполнены для некоторых собственных оксидных соединений железа, например,  $BiFeO_3$  [144],  $AgFeO_2$  [145], а также в зондовом варианте для  $CuCrO_2$  [146]. В результате проделанной работы авторами было показано, что наиболее существенно в результате появления длинноволновой (когда длина волны модуляции много больше параметра кристаллической решетки, вдоль которого происходит распространение такой волны) пространственно-



**Рис. 72.** Схематичное изображение изменения длин связей Mn2-O и формы  $3d$ -орбиталей в манганите  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  вдоль направления распространения магнитной геликоиды ( $1/q_C \approx 13.51l_z$ ).



**Рис. 73.** Изменение локального орбитального окружения позиций Mn2 и Mn3 в манганите  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  вдоль направления распространения структурной и магнитной модуляции.

модулированной магнитной структуры изменяется квадрупольное смещение  $\varepsilon$ , которое в рамках теории возмущения первого порядка выражается как (42).

Таким образом, для обработки мессбауэровских спектров  $^{57}\text{Fe}$  двойных манганитов была выбрана модель, в которой основными варьируемыми параметрами, в существенной степени зависящими как от структурной, так и от магнитной модуляции (для образцов  $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}$ )), были выбраны:

а) соотношение частот релаксации  $p = \Omega_{\text{BA}}/\Omega_{\text{AB}}$ , зависимость которого от вектора структурной модуляции описывается выражением, связанным с периодическими изменениями длин связей  $\text{Mn}^{3+/4+} - \text{O}^{2-}$  как:

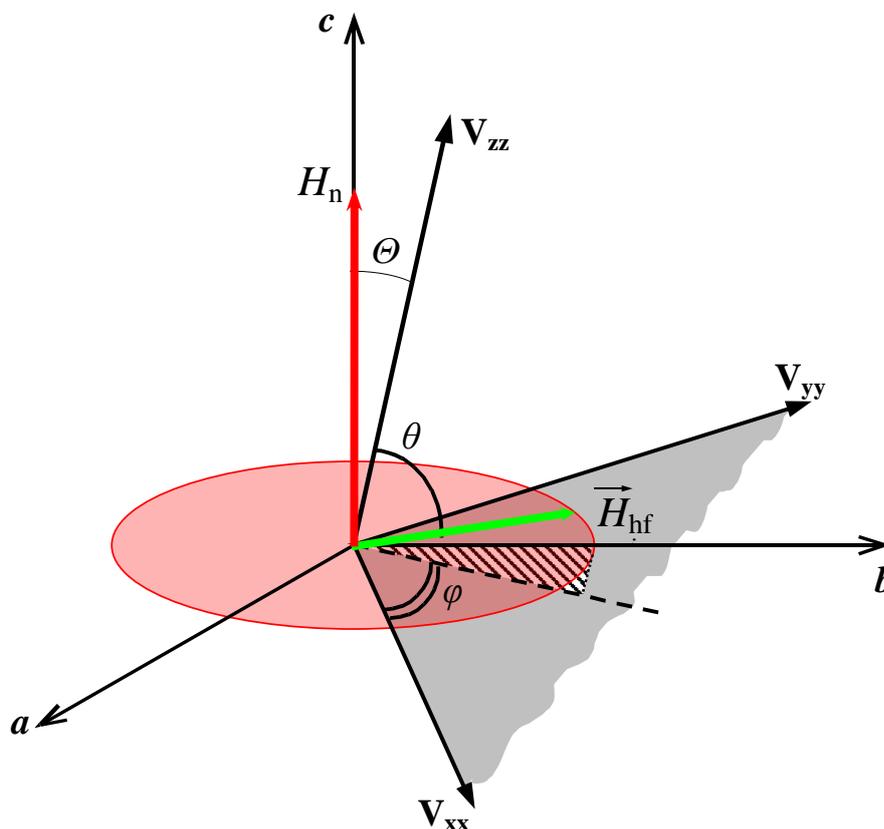
$$p_i = p_{i,0} + A_i^{(2)} \sin(2\pi t) + B_i^{(2)} \cos(2\pi t) + A_i^{(4)} \sin(4\pi t) + B_i^{(4)} \cos(4\pi t), \quad (44)$$

где  $i = 1, 2$  – соответствует катионам  $\text{Fe}^{3+}$ , стабилизированным в позициях Mn(2) и Mn(3), соответственно;  $p_{i,0}$  – соотношение частот  $\Omega_{\text{BA}}/\Omega_{\text{AB}}$ , соответствующее случаю “немодулированной” периодической кристаллической структуры;  $A^{(2,4)}$ ,  $B^{(2,4)}$  – гармоники Фурье-разложения модуляции длин связей  $\text{Mn}^{3+/4+} - \text{O}^{2-}$  (см. подробнее раздел 3.2);  $t$  – вектор структурной модуляции  $\mathbf{q}_\text{с}$ , длина волны которой в два раза короче длины волны магнитной модуляции  $\mathbf{q}_\text{м}$ , согласно [83, 118];

б) значения квадрупольных смещений  $\varepsilon$ , которые зависят не только от полярных углов  $\{\theta, \varphi\}$  взаимных ориентаций сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{hf}}$ , которое в неколлинеарной магнитной структуре двойного манганита  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  вращается (см. рис. 74) “вслед” за магнитным моментом катионов  $\text{Mn}^{3+/4+}$ , и главных осей тензора ГЭП  $\{V_{\text{xx}}, V_{\text{yy}}, V_{\text{zz}}\}$ , но и от модуляций координат атомов (подробно см. раздел 3.2), так что для практически аксиально-симметричного ГЭП:

$$\varepsilon_i = \{eV_{\text{zz},i} Q/2 + A_i^{(2)} \sin(2\pi t) + B_i^{(2)} \cos(2\pi t) + A_i^{(4)} \sin(4\pi t) + B_i^{(4)} \cos(4\pi t)\} \times \\ \times \{3(\sin\Theta_i \cos\alpha_i)^2 - 1\}/4, \quad (45)$$

где  $i = 1, 2$  – соответствует катионам  $\text{Fe}^{3+}$ , стабилизированным в позициях Mn(2) и Mn(3), соответственно;  $A^{(2,4)}$ ,  $B^{(2,4)}$  – гармоники Фурье-разложения



**Рис. 74.** Схематичное изображение взаимной ориентации вектора магнитного поля ( $H_{hf}$ ) относительно собственных осей ГЭП ( $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{zz}$ ) и кристаллографических осей ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) для геликоидальной магнитной структуры.

модуляции квадрупольных расщеплений (см. подробнее раздел 3.2);  $\Theta$  - угол между нормалью к плоскости вращения сверхтонкого магнитного поля  $H_{hf}$  и осью  $V_{zz}$  тензора ГЭП;  $\alpha$  - угол поворота сверхтонкого магнитного поля в плоскости вращения;  $Q$  ( $= 0.15$  барн [125]) - квадрупольный момент ядра  $^{57}\text{Fe}$  в первом возбужденном состоянии;

в) соотношение площадей компонент спектра  $I_2/I_1$ , разница химических сдвигов  $\Delta\delta = \delta_1 - \delta_2$ , значения ширин на полувысоте  $\Gamma_{1/2}$  были зафиксированы как в парамагнитной области температур для соответствующих образцов.

Экспериментальные спектры аппроксимировались в виде суперпозиции большого количества ( $N$ ) зеемановских секстетов, каждый из которых имеет свой набор параметров  $\varepsilon(\vartheta_i)$  и  $p(\vartheta_i)$  ( $p \equiv \Omega_{BA}/\Omega_{AB}$ ), 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

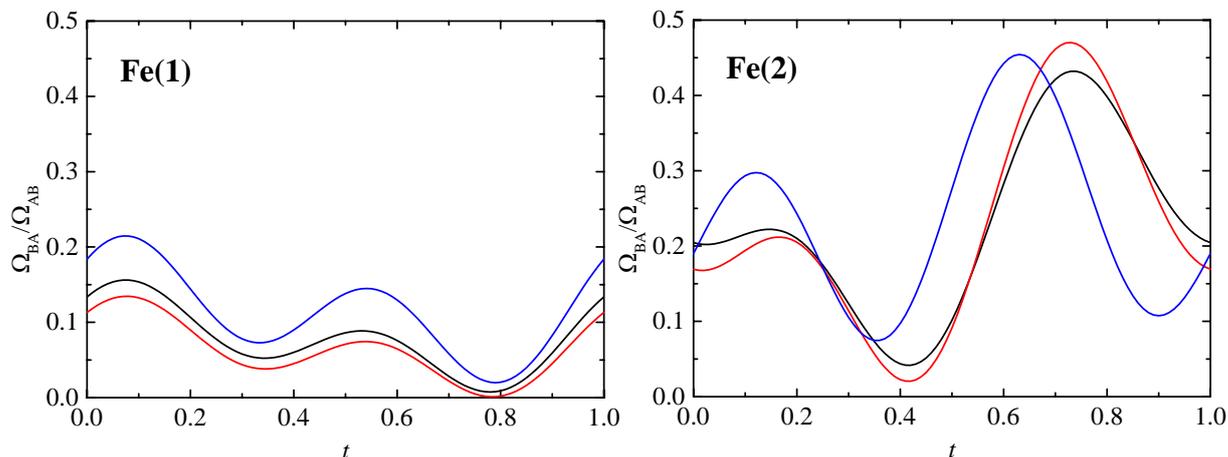
статических ( $\varepsilon$ ) сверхтонких параметров позволил добиться удовлетворительного описания всех экспериментальных спектров. В результате применения такой модели для обработки спектров  $^{57}\text{Fe}$  (рис. 71) ниже температуры магнитного упорядочения  $T_{N1}$  образцов  $\text{AMn}_7\text{O}_{12} \cdot ^{57}\text{Fe}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}$ ), были получены сверхтонкие параметры, приведенные в таблице 18. Кроме того, на рис. 75 представлены экспериментально полученные зависимости соотношения частот релаксации  $p = \Omega_{BA}/\Omega_{AB}$  как функции от координаты ( $t$ ) вдоль вектора распространения волн структурной и магнитной модуляции.

Таблица 18. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров образцов манганитов  $\text{AMn}_{7-x} \cdot ^{57}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ , ( $x = 0.04$  для  $A = \text{Ca}, \text{Cd}$ ,  $x = 0.08$  для  $A = \text{Sr}$ ), измеренные при  $T < T_N$  ( $T = 5$  К для  $\text{CaMn}_{6.96} \cdot ^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ ,  $T = 14$  К для  $\text{SrMn}_{6.92} \cdot ^{57}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$  и  $\text{CdMn}_{6.96} \cdot ^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ ).

A	Парциальный спектр	$\delta$ , мм/с	$\langle \varepsilon \rangle$ , мм/с	$\Gamma_{1/2}$ , мм/с	$H_{\text{hf}}$ , кЭ	$\theta$ , °	I, %
Ca	Fe(1) $\rightarrow$ Mn2	0.49(1)	-0.05(2)	0.31(1)*	523(4)*	48(1)	71(1)
	Fe(2) $\rightarrow$ Mn3	0.48(1)	0.10(2)	0.31(1)*	523(4)*	0(2)	29(1)
Sr	Fe(1) $\rightarrow$ Mn2	0.50(1)	-0.04(1)	0.31(1)*	527(3)*	48(1)	68(1)
	Fe(2) $\rightarrow$ Mn3	0.49(1)	0.08(1)	0.31(1)*	527(3)*	0(2)	32(1)
Cd	Fe(1) $\rightarrow$ Mn2	0.48(1)	-0.06(1)	0.31(1)*	521(7)*	48(3)	74(1)
	Fe(2) $\rightarrow$ Mn3	0.47(1)	0.10(2)	0.31(1)*	521(7)*	0(2)	26(1)

\* параметры принимались равными для соответствующих парциальных спектров.

Важно отметить, что визуальное сходство спектра  $\text{CdMn}_7\text{O}_{12} \cdot ^{57}\text{Fe}$  позволяет лишь предполагать наличие пространственно-модулированной магнитной структуры, как в случае  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ . Для образца  $\text{SrMn}_7\text{O}_{12} \cdot ^{57}\text{Fe}$  появление пространственно-модулированной магнитной структуры может быть лишь пока косвенно предположено на основании появления сверхструктурных сателлитных пиков на дифракционных кривых



**Рис. 75.** Экспериментальные зависимости соотношения частот релаксации  $p = \Omega_{BA}/\Omega_{AB}$  как функции от координаты ( $t$ ) вдоль вектора распространения волн структурной и магнитной модуляции в манганите  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ .

синхротронных измерений (см. главу II), связанных с несоразмерной кристаллической модулированной структурой, как и для  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ .

Необходимо констатировать, что специфика методов мессбауэровской спектроскопии (в частности, зондового варианта), а также крайне сложная структура спектров не позволяет использовать предложенный нами метод для установления истинной магнитной структуры, а лишь побуждает к исследованию двойных манганитов “классическими” методами, такими, как, например, нейтронография высокого разрешения при низких температурах, для прямого установления особенностей магнитной структуры двойных манганитов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы и охарактеризованы (кристаллическая структура, температуры структурных и магнитных фазовых переходов) новые фазы поликристаллических образцов манганитов  $T\text{MnO}_3$  и  $A\text{Mn}_7\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ). 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  $A\text{Mn}_{7-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ;  $x = 0.04, 0.08$ ) 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  $A\text{Mn}_{7-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ;  $x = 0.04, 0.08$ ) в области температуры структурного фазового перехода  $R\bar{3} \leftrightarrow Im\bar{3}$  сосуществуют ромбоэдрическая ( $R\bar{3}$ ) и кубическая ( $Im\bar{3}$ ) 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 электрического поля (ГЭП) в позициях  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , которые

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

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

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

8. Показано, что сложная магнитная структура мессбауэровских спектров манганитов  $\text{AMn}_{6.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Cd}$ ) и  $\text{SrMn}_{6.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$  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 зеемановской структуры спектров зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  указывает на общий для них механизм формирования неколлинеарной магнитной структуры, в котором существенную роль играет структурная модуляция обменных связей  $\text{Mn-O-Mn}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, and M. Hervieu. Colossal magnetoresistance manganite perovskites: relations between crystal chemistry and properties // *Chem. Mater.* 1998. V. 10 (10). P. 2641.
2. G. Zhang, S. Dong, Z. Yan, Y. Guo, Q. Zhang, S. Yunoki, E. Dagotto, and J.-M. Liu. Multiferroic properties of  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 174413.
3. F. Mezzadri, G. Calestani, M. Calicchio, E. Gilioli, F. Bolzoni, R. Cabassi, M. Marezio, and A. Migliori. Synthesis and characterization of multiferroic  $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$  // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. P. 100106(R).
4. G. Demazeau. High pressure in solid-state chemistry // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002. V. 14 (44). P. 11031.
5. R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg, and E. A. Rietman. Bulk superconductivity at 36 K in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$  // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 408.
6. R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer. Giant negative magnetoresistance in perovskite-like  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  ferromagnetic films // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 71. P. 2331.
7. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films // *Science.* 1994. V. 264. P. 413.
8. M. B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P. L. Redmond, E. C. Walter, R. Seshadri, L. E. Brus, and M. L. Steigerwald. Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale  $\text{BaTiO}_3$  // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 6955.
9. De-Chang Jia, Jia-Huan Xu, Hua Ke, Wen Wang, Yu Zhou. Structure and multiferroic properties of  $\text{BiFeO}_3$  powders // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. V. 29. P. 3099.

10. Liang-Jun Zhai Huai-Yu Wang. The magnetic and multiferroic properties in  $\text{BiMnO}_3$  // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 426, P. 188.
11. A. A. Belik and W. Yi. High-pressure synthesis, crystal chemistry and physics of perovskites with small cations at the A site // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2014. V. 26. P. 163201.
12. Крупичка С. // Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Москва, Мир. Т. 1. 1976. С. 1-353.
13. V. M. Goldschmidt. Die Gesetze der Krystallochemie // *Die Naturwissenschaften.* 1926. V. 21. P. 477.
14. R. D. Shannon. Effective ionic radii // *Acta Cryst. A.* 1976. V. 32. P. 751.
15. R. E. Eitel, C. A. Randall, T. R. Shrout, P. W. Rehrig, W. Hackenberger and S. E. Park. New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on  $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  ceramics // *Japan. J. Appl. Phys.* 2001. V. 40. P. 5999.
16. L. G. Tejuca and J. L. G. Fierro // *Properties and applications of perovskite-type oxides.* Marcel Dekker, New York. 1993. P. 1-400.
17. H. D. Megaw. Crystal structure of double oxides of the perovskite type // *Proc. Phys. Soc.* 1946. V. 58. P. 133.
18. M. R. Levy // *Crystal structure and defect property predictions in ceramic materials.* Department of Materials, Imperial College of Science, Technology and Medicine. 2005. P. 1-239.
19. L. S. Cavalcante, V. S. Marques, J. C. Sczancoski, M. T. Escote, M. R. Joya, J. A. Varela, M. R. M. C. Santos, P. S. Pizani and E. Longo. Synthesis, structural refinement and optical behavior of  $\text{CaTiO}_3$  powders: A comparative study of processing in different furnaces // *Chem. Eng. (New York).* 2008. V. 143. P. 299.
20. M. C. Knapp // *Investigations into the structure and properties of ordered perovskites, layered perovskites, and defect pyrochlores.* The Ohio State University. 2006. P. 1-179.

21. Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K. I. Kobayashi and Y. Tokura. Magnetic and electronic properties of a single crystal of ordered double perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61. P. 422.
22. M. W. Lufaso, P. W. Barnes and P. M. Woodward. Structure prediction of ordered and disordered multiple octahedral cation perovskites using SPuDS // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 2006. V. 62 P. 397.
23. M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor, and K. R. Poeppelmeier. B-cation arrangements in double perovskites // *Prog. Solid State Chem.* 1993. V. 22. P. 197.
24. B. Bochu, J. L. Buevoz, J. Chenavas, A. Collomb, J. C. Joubert, M. Marezio. Bond lengths in  $\text{CaMn}_3(\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$ : a new Jahn-Teller distortion of  $\text{Mn}^{3+}$  octahedral // *Solid State Commun.* 1980. V. 36. P. 133.
25. R. Przenioslo, I. Sosnowska, E. Suard, A. Hewat, A. N. Fitch. Phase coexistence in the charge ordering transition in  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002. V. 14. P. 5747.
26. G. Thornton and A. J. Jacobson. A neutron diffraction determination of the structures of  $\text{Ba}_2\text{Sb}^{\text{V}}\text{Bi}^{\text{III}}\text{O}_6$  and  $\text{Ba}_2\text{Bi}^{\text{V}}\text{Bi}^{\text{III}}\text{O}_6$  // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 1978. V. 34. P. 351.
27. M. A. Pena and J. L. G. Fierro. Chemical structures and performance of perovskite oxides // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 1981.
28. S. Fuentes, R. Zarate, E. Chavez, P. Muñoz, D. Díaz-Droguett and P. Leyton. Preparation of  $\text{SrTiO}_3$  nanomaterial by a sol-gel-hydrothermal method // *J. Mater. Sci.* 2010. V. 45. P. 1448.
29. E. A. Zhurova, Y. Ivanov, V. Zavodnik and V. Tsirelson. Electron density and atomic displacements in  $\text{KTaO}_3$  // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 2000. V. 56. P. 594.
30. A. S. Deepa, S. Vidya, P. C. Manu, S. Solomon, A. John and J. K. Thomas. // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 1830.

31. T. Wei, Q. J. Zhou, X. Yang, Q. G. Song, Z. P. Li, X. L. Qi and J. M. Liu. Competition between quantum fluctuation and ferroelectric order in  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. P. 4601.
32. X. Liu and R. C. Liebermann. X-ray powder diffraction study of  $\text{CaTiO}_3$  perovskite at high temperatures // *Phys. Chem. Miner.* 1993. V. 20. P. 171.
33. N. L. Ross. High pressure study of  $\text{ScAlO}_3$  perovskite // *Phys. Chem. Miner.* 1998. V. 25. P. 597.
34. M. Reehuis, C. Ulrich, P. Pattison, M. Miyasaka, Y. Tokura and B. Keimer. Crystal and magnetic structure of  $\text{CeVO}_3$  // *Eur. Phys. J. B.* 2008. V. 64. P. 27.
35. G. C. Kostoglou and C. H. Ftikos. Effect of Sr-doping on the structural and electrical properties of gadolinium manganite oxide // *J. Mater. Sci.* 1999. V. 34. P. 2169.
36. R. B. Macquart, M. D. Smith and H.-C. Zur Loye. Crystal growth and single-crystal structures of  $\text{RERhO}_3$  ( $\text{RE} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb}$ ) orthorhombites from a  $\text{K}_2\text{CO}_3$  flux // *Cryst. Growth Des.* 2006. V. 6. P. 1361.
37. Y. H. Zou, W. L. Li, S. L. Wang, H. W. Zhu, P. G. Li and W. H. Tang. Spin dependent electrical abnormal in  $\text{TbFeO}_3$  // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 519. P. 82.
38. F. Kubel and H. Schmid. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite  $\text{BiFeO}_3$  // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 1990. V. 46. P. 698.
39. H. Lehnert, H. Boysen, P. Dreier and Y. Yu. Room temperature structure of  $\text{LaAlO}_3$  // *Z. Kristallogr.* 2000. V. 215. P. 145.
40. G. Gou, I. Grinberg, A. M. Rappe and J. M. Rondinelli. Lattice normal modes and electronic properties of the correlated metal  $\text{LaNiO}_3$  // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 144101.
41. C. J. Howard, B. J. Kennedy and B. C. Chakoumakos. Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the

- rhombohedral to cubic phase transition // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2000. V. 12. P. 349.
42. S. M. Moussa, B. J. Kennedy, B. A. Hunter, C. J. Howard and T. Vogt. Low temperature structural studies on  $\text{PrAlO}_3$  // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2001. V. 13. L203.
43. A. Khalal and D. Khatib. Elastic and piezoelectric properties of  $\text{PbTiO}_3$  at room temperature // *Ferroelectr. Lett.* 1999. V. 26. P. 91.
44. D. S. Keeble and P. A. Thomas. On the tetragonality of the room-temperature ferroelectric phase of barium titanate,  $\text{BaTiO}_3$  // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 480.
45. W. T. Fu, D. Visser and D. J. W. Ijdo. On the crystal structure of  $\text{BaTbO}_3$  // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 165. P. 393.
46. W. T. Fu and D. J. W. Ijdo. The structure of  $\text{CeAlO}_3$  by Rietveld refinement of X-ray powder diffraction data // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. P. 2973.
47. S. Niitaka, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata. Crystal structure and dielectric and magnetic properties of  $\text{BiCrO}_3$  as a ferroelectromagnet // *Solid State Ionics*. 2004. V. 172. P. 557.
48. H. Yang, Z. H. Chi, J. L. Jiang, W. J. Feng, Z. E. Cao, T. Xian, C. Q. Jin and R. C. Yu. Centrosymmetric crystal structure of  $\text{BiMnO}_3$  studied by transmission electron microscopy and theoretical simulations // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 461. P. 1.
49. A. M. Glazer. The classification of tilted octahedral in perovskites // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 1972. V. 28. P. 3384.
50. C. J. Howard and H. T. Stokes. Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 1998. V. 54. P. 782.

51. M. W. Lufaso, P. M. Woodward. Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuD // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 2001. V. 57. P. 725.
52. R. Xu, W. Pang and Q. Huo // *Modern Inorganic Synthetic Chemistry.* Elsevier, Amsterdam, 2010. P. 1-610.
53. M. W. Lufaso and P. M. Woodward. Jahn-Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 2004. V. 60. P. 10.
54. J. S. Zhou and J. B. Goodenough. Intrinsic structural distortion in orthorhombic perovskite oxides // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P.132104.
55. I. Álvarez-Serrano, G. J. Cuello, M. L. López, A. Jiménez-López, C. Pico, E. Rodríguez-Castellón, E. Rodríguez and M. L. Veiga. Magnetic behaviour governed by Co spin transitions in  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) perovskite oxides // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. P. 195001.
56. N. C. Yeh, C. C. Fu, J. Y. T. Wei, R. P. Vasquez, J. Huynh, S. M. Maurer, G. Beach and D. A. Beam. Effects of lattice distortion on the physical properties and surface morphology of magnetoresistive perovskite epitaxial films // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81. P. 5499.
57. G. L. Miessler, P. J. Fischer, D. A. Tarr. // *Inorganic Chemistry.* Pearson Education. 2004. P. 1-702.
58. Y. Tokura, N. Nagaosa. Orbital physics in transition-metal oxides // *Science.* 2000. V. 288. P. 462.
59. E. Rodriguez, M. L. Lopez, J. Campo, M. L. Veiga, C. Pico. Crystal and magnetic structure of the perovskites  $\text{La}_2\text{MTiO}_6$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) // *J. Mater. Chem.* 2002. V. 12. P. 2798.
60. R. M. Pinacca, M. C. Viola, J. C. Pedregosa, M. J. Martinez-Lope, R. E. Carbonio, J. A. Alonso. Preparation, crystal structure and magnetic behavior of new double perovskites  $\text{Sr}_2\text{B}'\text{UO}_6$  with  $\text{B}' = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}$  // *J. Solid State Chem.* 2007. V. 180. P. 1582.

61. M. Azuma, S. Carlsson, J. Rodgers, M. G. Tucker, M. Tsujimoto, S. Ishiwata, S. Isoda, Y. Shimakawa, M. Takano, J. P. Attfield. Pressure-induced intermetallic valence transition in  $\text{BiNiO}_3$  // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 14433.
62. A. A. Belik, H. Yusa, N. Hirao, Y. Ohishi, E. Takayama-Muromachi. Peculiar high-pressure behavior of  $\text{BiMnO}_3$  // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 1000.
63. A. A. Belik, H. Yusa, N. Hirao, Y. Ohishi, E. Takayama-Muromachi. Structural properties of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  under hydrostatic pressure // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P. 3400.
64. Y. Ding, D. Haskel, S. G. Ovchinnikov, Y.-C. Tseng, Y. S. Orlov, J. C. Lang, H.-K. Mao. Novel pressure-induced magnetic transition in magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. P. 045508.
65. J. T. Vallin, G. D. Watkins. The Jahn-Teller effect for  $\text{Cr}^{2+}$  in II–VI crystals // *Solid State Commun.* 1971. V. 9. P. 953.
66. J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, M. T. Fernandez-Diaz. Evolution of the Jahn–Teller distortion of  $\text{MnO}_6$  octahedra in  $\text{RMnO}_3$  perovskites ( $R = \text{Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y}$ ): A neutron diffraction study // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. P. 917.
67. M. W. Lufaso, W. R. Gemmill, S. J. Mugavero III, S.-J. Kim, Y. Lee, T. Vogt, H.-C. zur Loye. Synthesis, structure, magnetic properties and structural distortion under high pressure of a new osmate,  $\text{Sr}_2\text{CuOsO}_6$  // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. P. 623.
68. J. B. Goodenough. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites  $[\text{La}, M(\text{II})]\text{MnO}_3$  // *Phys. Rev.* 1955. V. 100. P. 564.
69. P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, and S. W. Cheong. Charge, orbital, and magnetic ordering in  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 55. P. 3015.

70. J. P. Attfield. Charge ordering in transition metal oxides // *Solid State Sci.* 2006. V. 8. P. 861.
71. J. B. Goodenough // *Magnetism and the Chemical Bond.* John Wiley & Sons. 1963. P. 1-423.
72. E. J. W. Verwey and P. W. Haayman. Electronic conductivity and transition point of magnetite (“Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>”) // *Physica.* 1941. V. 8. P. 979.
73. I. Yamada, K. Takata, N. Hayashi, S. Shinohara, M. Azuma, S. Mori, S. Muranaka, Y. Shimakawa and M. Takano. A perovskite containing quadrivalent iron as a charge-disproportionated ferrimagnet // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 7032.
74. A. J. Williams and J. P. Attfield. Alternative charge-order polymorph for half-doped manganites in TbBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. P. 220405.
75. A. J. Williams and J. P. Attfield. Ferro-orbital order in the charge- and cation-ordered manganite YBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. P. 024436.
76. S. Blundell // *Magnetism in Condensed Matter.* Oxford University Press, Oxford. 2001. P. 1-256.
77. S. Elliott // *The Physics and Chemistry of Solids.* John Wiley & Sons. 1998. P. 1-794.
78. C. P. Poole, H. A. Farach. Magnetic phase diagram of spinel spin-glasses // *Z. Phys. B: Condens. Matter.* 1982. V. 47. P. 55.
79. J. K. Srivastava, K. Muraleedharan, R. Vijayaragharan. Anomalous mössbauer lineshapes in mixed spinel ferrite Ga<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>NiCrO<sub>4</sub> // *Phys. Status Solidi B.* 1987. V. 140. P. K137.
80. К. М. Хёрд. Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах // *Успехи физических наук.* 1984. Т. 142. С. 331.
81. S. N. Barilo, V. I. Gatal'skaya, S. V. Shiryaev, G. L. Bychkov, L. A. Kurochkin, S. N. Ustinovich, R. Szymczak, M. Baran, B. Krzysmańska. A

- study of magnetic ordering in  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  single crystals // *Physics of the Solid State*. 2003. V. 45 (1). P. 146.
82. Y. Tokura, N. Kida. Dynamical magnetoelectric effects in multiferroic oxides // *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2011. V. 369. P. 3679.
83. N. J. Perks, R. D. Johnson, C. Martin, L. C. Chapon and P. G. Radaelli. Magneto-orbital helices as a route to coupling magnetism and ferroelectricity in multiferroic  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  // *Nat. Commun.* 2012. V. 3. P. 1277.
84. R. D. Johnson, L. C. Chapon, D. D. Khalyavin, P. Manuel, P. G. Radaelli, and C. Martin. Giant improper ferroelectricity in the ferroaxial magnet  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. P. 067201.
85. R. D. Johnson, D. D. Khalyavin, P. Manuel, A. Bombardi, C. Martin, L. C. Chapon, and P. G. Radaelli. Modulated spin helicity stabilized by incommensurate orbital density waves in a quadruple perovskite manganite // *Phys. Rev. B*. 2016. V. 93. P. 180403(R).
86. Е. С. Ицкевич. Физика высоких давлений // *Соровский образовательный журнал*. 1997. № 9. С. 78.
87. N. E. Brese and M. O'Keeffe. Bond-valence parameters for solids // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 1991. V. 47. P. 192.
88. M. W. Lufaso, P. M. Woodward. Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPUDS // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 2001. V. 57. P. 725.
89. J. Zhao, N. L. Ross, R. J. Angel. Tilting and distortion of  $\text{CaSnO}_3$  perovskite to 7 GPa determined from single-crystal X-ray diffraction // *Phys. Chem. Miner.* 2004. V. 31. P. 299.
90. H. Drickamer. Revised calibration for high pressure electrical resistance cell // *Rev. Sci. Instrum.* 1970. V. 41. P. 1667.

91. N. L. Ross, J. Zhao, R. J. Angel. High-pressure structural behavior of  $\text{GdAlO}_3$  and  $\text{GdFeO}_3$  perovskites // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. P. 3768.
92. H. Y. Chen, T. Yu, P. Gao, J. M. Bai, J. Tao, T. A. Tyson, L. Wang and R. Lalancette. Synthesis and structure of perovskite  $\text{ScMnO}_3$  // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 9692.
93. A. A. Belik, Y. Matsushita, M. Tanaka and E. Takayama-Muromachi.  $(\text{In}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{MnO}_3$  ( $1/9 \leq y \leq 1/3$ ): Unusual perovskites with unusual properties // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 7723.
94. R. D. Shannon. Synthesis of some new perovskites containing indium and thallium // *Inorg. Chem.* 1967. V. 6. P. 1474.
95. A. A. Belik, Y. Matsushita, M. Tanaka and E. Takayama-Muromachi. High-pressure synthesis, crystal structures, and properties of  $\text{ScRhO}_3$  and  $\text{InRhO}_3$  perovskites // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 12005.
96. W. Yi, Q. Liang, Y. Matsushita, M. Tanaka and A. A. Belik. High-pressure synthesis, crystal structure, and properties of  $\text{In}_2\text{NiMnO}_6$  with antiferromagnetic order and field-induced phase transition // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 14108.
97. W. Yi, A. J. Princep, Y. Guo, R. D. Johnson, D. Khalyavin, P. Manuel, A. Senyshyn, I. A. Presniakov, A. V. Sobolev, Y. Matsushita, M. Tanaka, A. A. Belik, and A. T. Boothroyd.  $\text{Sc}_2\text{NiMnO}_6$ : A double-perovskite with a magnetodielectric response driven by multiple magnetic orders // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 8012.
98. J. H. Park and J. B. Parise. High pressure synthesis of a new chromite,  $\text{ScCrO}_3$  // *Mater. Res. Bull.* 1997. V. 32. P. 1617.
99. M.-R. Li, U. Adem, S. R. C. McMitchell, Z. Xu, C. I. Thomas, J. E. Warren, D. V. Giap, H. Niu, X. Wan, R. G. Palgrave, F. Schiffmann, F. Cora, B. Slater, T. L. Burnett, M. G. Cain, A. M. Abakumov, G. van Tendeloo, M. F. Thomas, M. J. Rosseinsky, and J. B. Claridge. A polar corundum oxide

- displaying weak ferromagnetism at room temperature // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. P. 3737.
100. E. Castillo-Martinez, M. Bieringer, S. P. Shafi, L. M. D. Cranswick and M. A. Alario-Franco. Highly stable cooperative distortion in a weak Jahn–Teller  $d^2$  cation: Perovskite-type  $\text{ScVO}_3$  obtained by high-pressure and high-temperature transformation from bixbyite // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 8552.
101. M. Markkula, A. M. Arevalo-Lopez, A. Kusmartseva, J. A. Rodgers, C. Ritter, H. Wu and J. P. Attfield. Incommensurate spin order in the metallic perovskite  $\text{MnVO}_3$  // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 094450.
102. S. V. Ovsyannikov, A. M. Abakumov, A. A. Tsirlin, W. Schnelle, R. Egoavil, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, K. V. Glazyrin, M. Hanfland and L. Dubrovinsky. Perovskite-like  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ : A path to new manganites // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 1494.
103. Y. Akizuki, I. Yamada, K. Fujita, N. Nishiyama, T. Irifune, T. Yajima, H. Kageyama and K. Tanaka. A-Site-ordered perovskite  $\text{MnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  with a 12-coordinated manganese(II) // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 11538.
104. И. А. Пресняков, С.-Ж. Ким, Ж. Демазо, К. В. Похолок, А. В. Баранов, А. В. Соболев, Д. А. Панкратов, Н. С. Ованесян. Орбитальное упорядочение и магнитная структура никелатов  $\text{ANi}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  ( $A = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) // *Ж. неорг. химии.* 2003. Т. 48. № 9. С. 1531.
105. S.-J. Kim, G. Demazeau, I. Presniakov, K. Pokholok, A. Baranov, A. Sobolev, D. Pankratov, and N. Ovanesyan. Mössbauer investigation of  $^{57}\text{Fe}$  doped Ni(III) perovskites  $\text{ANiO}_3$  ( $A = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{Tl}$ ) versus temperature // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 168. P. 126.
106. I. A. Presniakov, V. S. Rusakov, G. Demazeau, A. V. Sobolev, Y. S. Glazkova, T. V. Gubaidulina, A. M. Gapochka, O. S. Volkova, and A. N. Vasiliev. Magnetic exchange interactions and supertransferred hyperfine

- fields at  $^{119}\text{Sn}$  probe atoms in  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. P. 024406.
107. I. Presniakov, A. Baranov, G. Demazeau, V. Rusakov, J. Alonso, M. J. Martinez-Lope, K. Pokholok. Evidence through Mössbauer Spectroscopy of two different states for  $^{57}\text{Fe}$  probe atoms in  $R\text{NiO}_3$  perovskites with intermediate-size rare earth,  $R = \text{Sm, Eu, Gd, Dy}$  // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. V. 19. P. 036201.
  108. A. Simopoulos, M. Pissas, G. Kallias, E. Devlin, N. Moutis, I. Panagiotopoulos, D. Niarchos, C. Christides, R. Sonntag. Study of Fe-doped  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x \approx 1/3$ ) using Mössbauer spectroscopy and neutron diffraction // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. P. 1263.
  109. G. Kallias, M. Pissas, E. Devlin, A. Simopoulos. Mössbauer study of  $^{57}\text{Fe}$ -doped  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.5, 0.6$ ) // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. P. 144426.
  110. I. A. Presniakov, V. S. Rusakov, T. V. Gubaidulina, A. V. Sobolev, A. V. Baranov, G. Demazeau, O. S. Volkova, V. M. Cherepanov, E. A. Goodilin Investigation of the manganite  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  through  $^{57}\text{Fe}$  probe Mössbauer spectroscopy in two different temperature domains // *Solid State Commun.* 2007. V. 142. P. 509.
  111. I. A. Presniakov, V. S. Rusakov, T. V. Gubaidulina, A. V. Sobolev, A. V. Baranov, G. Demazeau, O. S. Volkova, V. M. Cherepanov, E. A. Goodilin, A. V. Knot'ko, M. Isobe. Hyperfine interactions and local environment of  $^{57}\text{Fe}$  probe atoms in perovskite-like manganite  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. P. 214407.
  112. W. Yi, Y. Matsushita, Y. Katsuya, K. Yamaura, Y. Tsujimoto, I. A. Presniakov, A. V. Sobolev, Y. S. Glazkova, Y. O. Lekina, N. Tsujii, S. Nimori, K. Takehana, Y. Imanaka and A. A. Belik. High-pressure synthesis, crystal structure and magnetic properties of  $\text{TlCrO}_3$  perovskite // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 10785.

113. K. Yamaura. Short review of high-pressure crystal growth and magnetic and electrical properties of solid-state osmium oxides // *J. Solid State Chem.* 2016. V. 236. P. 45.
114. F. Izumi, K. Momma. Three-dimensional visualization in powder diffraction // *Solid State Phenom.* 2007. V. 130. P. 15.
115. M. E. Matsnev, V. S. Rusakov. SpectrRelax: an application for Mössbauer spectra modeling and fitting // *AIP Conf. Proc.* 2012. V. 1489. P. 178.
116. A. A. Belik, S. Iikubo, T. Yokosawa, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, M. Azuma, M. Takano, K. Kimoto, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi. Origin of the monoclinic-to-monoclinic phase transition and evidence for the centrosymmetric crystal structure of  $\text{BiMnO}_3$  // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 971.
117. W. Yi, Y. Kumagai, N. A. Spaldin, Y. Matsushita, A. Sato, I. A. Presniakov, A. V. Sobolev, I. S. Glazkova, and A. A. Belik // *Perovskite-structure  $\text{TlMnO}_3$ : A new manganite with new properties* // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 9800.
118. W. Slawinski, R. Przenioslo, I. Sosnowska, M. Bieringer, I. Margiolaki, E. Suard. Modulation of atomic positions in  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$  ( $x \leq 0.1$ ) // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 2009. V. 65. P. 535.
119. W. Slawinski, R. Przenioslo, I. Sosnowska, M. Bieringer. Structural and magnetic modulations in  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$  // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2010. V. 22. P. 186001.
120. N. J. Perks, R. D. Johnson, C. Martin, L. C. Chapon, P. G. Radaelli. Magneto-orbital helices as a route to coupling magnetism and ferroelectricity in multiferroic  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  // *Nat. Commun.* 2012. V. 3. P. 1277.
121. J. S. Zhou, J. B. Goodenough. Paramagnetic phase in single-crystal  $\text{LaMnO}_3$  // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 60. P. 15002(R).

122. C. Ritter, M. R. Ibarra, J. M. De Teresa, P. A. Algarabel, C. Marguina, J. Blasco, J. Garcia, S. Oseroff, S. W. Cheong. Influence of oxygen content on the structural, magnetotransport, and magnetic properties of  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  // *Phys. Rev. B*. 1997. V. 56. P. 8902.
123. F. Menil. Covalency effects and chemical bonds in  $\text{A}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  // *J. Phys. Chem. Solids*. 1985. V. 46. № 47. P. 763.
124. R. M. Sternheimer. Quadrupole antishielding factors of ions // *Phys. Rev.* 1963. V. 130. P. 1423.
125. D. P. E. Dickson and F. J. Berry // *Mössbauer Spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge. 1986. P. 1-286.
126. Z. M. Stadnik. Electronic field gradient calculations in rare-earth iron garnets // *J. Phys. Chem. Solids*. 1984. V. 45. № 3. P. 311.
127. R. Przenioslo, W. Van Beek, I. Sosnowska. Phase coexistence in annealed  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  // *Solid State Commun.* 2003. V. 126. P. 485.
128. I. A. Presniakov, G. Demazeau, A. V. Baranov, A. V. Sobolev, T. V. Gubaidulina, V. S. Rusakov. Local environment and local structure of  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer probe in the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type  $\text{La}_2\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}_4$  matrix // *Z. Naturforsch.* 2008. V. 63, P. 244.
129. Ю. М. Каган, Я. А. Иосилевский. Особенности колебаний примесей в матрице // *ЖЭТФ*. 1961. Т. 42. С. 259.
130. H. C. Verma, G. N. Rao. Systematic study of the temperature dependence of the electric field gradients at probe nuclei in non-cubic metals // *Hyperfine Interact.* 1983. V. 15. P. 207.
131. W. Slawinski, R. Przeniosło, I. Sosnowska, V. Petríček. Helical screw type magnetic structure of the multiferroic  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  with low Cu-doping // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 2012. V. 68. P. 240.
132. A. K. Jasek, K. Komadera, A. Błachowski, K. Ruebenbauer, Z. Bukowski, J. G. Storey, et al. Electric field gradient wave (EFGW) in iron-based

- superconductor  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  studied by Mossbauer spectroscopy // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 609. P. 150.
133. I. A. Presniakov, A. V. Sobolev, A. V. Baranov, G. Demazeau and V. S. Rusakov. Local structure, chemical bond parameters and hyperfine magnetic interactions of  $^{57}\text{Fe}$  and doped  $^{119}\text{Sn}$  atoms in the orthoferrites  $\text{TlFeO}_3$  and  $\text{TlFe}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_3$  // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2006. V. 18 № 39. P. 8943.
134. S.-J. Kim and G. Demazeau.  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer investigation on doped nickelates  $\text{ANiO}_3$  ( $A = \text{Y, Lu, Tl}$ ) // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 8127.
135. G. A. Stewart, H. A. Salama, C. J. Voyer, D. H. Ryan, D. Scott, H. StC. O'Neill. A Mössbauer investigation of orthorhombic phase  $\text{YbMnO}_3$  // *Hyperfine Interact.* 2015. V. 230. P. 195.
136. Ю. А. Томашпольский, Ю. Н. Веневцев. Вычисления внутренних электрических полей и их градиентов в сегнетомагнетике  $\text{BiFeO}_3$  // *Кристаллография.* 1967. Т. 12. С. 24.
137. L. E. Gonchar and A. E. Nikiforov. Crucial role of orbital structure in formation of frustrated magnetic structure in  $\text{BiMnO}_3$  // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 88. P. 094401.
138. M. Blum, J. A. Tjon. Mossbauer spectra in a fluctuating environment // *Phys. Rev.* 1968. V. 165. P. 446.
139. M. Blum, J. A. Tjon. Mossbauer Spectra in a fluctuating environment II. Randomly varying electric field gradients // *Phys. Rev.* 1968. V. 165. P. 456.
140. D. D. Khalyavin, P. Manuel, W. Yi, and A. A. Belik. Spin and orbital ordering in  $\text{TlMnO}_3$ : Neutron diffraction study // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 94. P. 134412.
141. Б. Е. Винтайкин, В. П. Горьков, Р. Н. Кузьмин, Н. С. Медведева, А. А. Опаченко, Х. Х. Ройг Нуньес // *Практика эффекта Мессбауэра.* М.: Изд-во МГУ. 1987. С. 1-160.

142. S.-J. Kim, I. Presniakov, G. Demazeau, K. Pokholok, A. Baranov, A. Sobolev, D. Pankratov, N. Ovanesyan. Orbital ordering in NdNiO<sub>3</sub> and SmNiO<sub>3</sub> investigated by Mossbauer spectroscopy // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 014427.
143. G. Demazeau, I. Presniakov, A. Sobolev, K. Pokholok, A. Baranov. Local structure and hyperfine interactions of <sup>57</sup>Fe and <sup>119</sup>Sn atoms in brownmillerite-like ferrite Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.98</sub>Sn<sub>0.02</sub>O<sub>5+y</sub> // J. Solid. State Chem. 2004. V. 177. P. 3324.
144. A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, V. S. Rusakov, A. A. Belik, M. E. Matsnev, D. S. Gorchakov, and I. S. Glazkova. Mössbauer investigations of hyperfine interactions features of <sup>57</sup>Fe nuclei in BiFeO<sub>3</sub> ferrite // AIP Conference Proceedings. 2014. V. 1622. P. 104.
145. I. A. Presniakov, V. S. Rusakov, A. V. Sobolev, A. M. Gapochka, M. E. Matsnev, A. A. Belik. <sup>57</sup>Fe Mössbauer study of new multiferroic AgFeO<sub>2</sub> // Hyperfine Interact. 2014. V. 226. P. 41.
146. V. S. Rusakov, I. A. Presniakov, A. M. Gapochka, A. V. Sobolev, M. E. Matsnev, Yu. O. Lekina. Hyperfine interactions of <sup>57</sup>Fe impurity nuclei in multiferroic CuCrO<sub>2</sub> // Hyperfine Interact. 2015. V. 79. P. 971.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1. Структурные параметры манганита  $\text{BiMnO}_3$  при  $T = 300 \text{ K}$  и  $T = 550 \text{ K}$ .  
 Пространственная группа  $C2/c$  (№ 15). Для  $T = 300 \text{ K}$   $a = 9.5415(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.61263(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.8632(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.6584(12)^\circ$ ,  $V = 494.24(2) \text{ \AA}^3$ . Для  $T = 550 \text{ K}$   $a = 9.5866(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.59903(15) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.7427(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.601(2)^\circ$ ,  $V = 495.63(3) \text{ \AA}^3$  [116].

Атом	Позиция	$x$	$y$	$z$
<b><math>T = 300 \text{ K}</math></b>				
Bi	$8f$	0.13638(13)	0.21832(17)	0.12617(13)
Mn1	$4e$	0	0.2115(6)	0.75
Mn2	$4d$	0.25	0.25	0.5
O1	$8f$	0.09980(17)	0.1723(3)	0.58145(16)
O2	$8f$	0.14578(18)	0.5714(3)	0.36795(19)
O3	$8f$	0.35434(19)	0.5484(3)	0.16471(18)
<b><math>T = 550 \text{ K}</math></b>				
Bi	$8f$	0.133 87(18)	0.2160(3)	0.1279(2)
Mn1	$4e$	0	0.2326(8)	0.75
Mn2	$4d$	0.25	0.25	0.5
O1	$8f$	0.0892(3)	0.1865(5)	0.5886(3)
O2	$8f$	0.1572(3)	0.5510(5)	0.3744(3)
O3	$8f$	0.3529(3)	0.5487(4)	0.1586(3)

Таблица П2. Длины связей Mn-O и параметры дисторсии октаэдров MnO<sub>6</sub> в манганите BiMnO<sub>3</sub> при  $T = 300$  К и  $T = 550$  К [116].

Mn - O	$T = 300$ К		$T = 550$ К	
	$r_{\text{Mn-O}}, \text{Å}$	$d(\text{MnO}_6)$	$r_{\text{Mn-O}}, \text{Å}$	$d(\text{MnO}_6)$
Mn1 – O1 × 2	2.199(2)		2.032(3)	
Mn1 – O2 × 2	1.906(3)	$37.2 \cdot 10^{-4}$	2.011(4)	$4.5 \cdot 10^{-4}$
Mn1 – O3 × 2	1.986(3)		2.112(4)	
Mn2 – O1 × 2	1.924(2)		2.024(3)	
Mn2 – O2 × 2	2.242(2)	$51.3 \cdot 10^{-4}$	2.106(3)	$15.4 \cdot 10^{-4}$
Mn2 – O3 × 2	1.941(2)		1.913(3)	

Таблица П3. Координаты атомов в манганите  $\text{TlMnO}_3$  при  $T = 300$  К. Пространственная группа  $P\bar{1}$  (№ 2),  $a = 5.4248(2)$  Å,  $b = 7.9403(2)$  Å,  $c = 5.2865(1)$  Å,  $\alpha = 87.820(1)^\circ$ ,  $\beta = 86.944(1)^\circ$ ,  $\gamma = 89.313(1)^\circ$ ,  $V = 227.214(11)$  Å<sup>3</sup> [117].

Атом	Позиция	x	y	z
Tl1	2i	0.54745(4)	0.25794(3)	0.50994(4)
Tl2	2i	0.04935(4)	0.24233(3)	0.97513(4)
Mn1	1d	0.5	0	0
Mn2	1e	0.5	0.5	0
Mn3	1b	0	0	0.5
Mn4	1g	0	0.5	0.5
O1	2i	0.9423(8)	0.2309(5)	0.3799(8)
O2	2i	0.4450(7)	0.2708(5)	0.1147(8)
O3	2i	0.2056(8)	0.5732(6)	0.2055(9)
O4	2i	0.8053(8)	0.0511(6)	0.8070(8)
O5	2i	0.2824(8)	0.4406(6)	0.6847(9)
O6	2i	0.6839(8)	0.9275(6)	0.2855(8)

Таблица П4. Длины связей Mn-O и параметры дисторсии октаэдров  $\text{MnO}_6$  в манганите  $\text{TlMnO}_3$  при  $T = 300$  К [117].

Mn - O	$r_{\text{Mn-O}}$ , Å	$d(\text{MnO}_6)$	Mn - O	$r_{\text{Mn-O}}$ , Å	$d(\text{MnO}_6)$
Mn1 - O6 × 2	1.920(4)	61.6·10 <sup>-4</sup>	Mn2 - O2 × 2	1.918(4)	26.7·10 <sup>-4</sup>
Mn1 - O4 × 2	1.937(4)		Mn2 - O3 × 2	1.977(4)	
Mn1 - O2 × 2	2.268(4)		Mn2 - O5 × 2	2.163(4)	
Mn3 - O4 × 2	1.942(4)	35.3·10 <sup>-4</sup>	Mn4 - O5 × 2	1.905(4)	69.2·10 <sup>-4</sup>
Mn3 - O1 × 2	1.945(4)		Mn4 - O3 × 2	1.941(4)	
Mn3 - O6 × 2	2.199(4)		Mn4 - O1 × 2	2.282(4)	

Таблица П5. Структурные параметры, длины связей и параметры дисторсии октаэдров  $Mn_2O_6$  в двойных манганитах  $AMn_7O_{12}$  ( $A = Sr, Cd, Pb$ ) при  $T = 300$  К. Пространственная группа  $R\bar{3}$  (№148); катионы  $A$  занимают позиции  $3a$  (0, 0, 0);  $Mn1 - 9e$  ( $\frac{1}{2}, 0, 0$ );  $Mn2 - 9d$  ( $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ );  $Mn3 - 3b$  (0, 0,  $\frac{1}{2}$ );  $O1$  и  $O2 - 18f$  ( $x, y, z$ ).

$A^{2+}$	<b>SrMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub></b>	<b>CdMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub></b>	<b>PbMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub></b>	<b>PbMn<sub>6.92</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.08</sub>O<sub>12</sub></b>
$a, \text{Å}$	10.49807	10.45508(2)	10.52100(2)	10.51787(4)
$c, \text{Å}$	6.37985(1)	6.33131(1)	6.40946(1)	6.41041(2)
$V, \text{Å}^3$	608.920(1)	599.348(2)	614.4218(10)	614.1461(33)
$x(O1)$	0.2244(4)	0.2256(5)	0.2288(3)	0.2292(3)
$y(O1)$	0.2752(4)	0.2770(5)	0.2807(3)	0.2771(3)
$z(O1)$	0.0801(3)	0.0820(6)	0.0798(4)	0.0803(4)
$x(O2)$	0.3418(3)	0.3402(4)	0.3441(2)	0.3431(3)
$y(O2)$	0.5205(2)	0.5207(4)	0.5225(2)	0.5204(3)
$z(O2)$	0.3436(7)	0.3451(8)	0.3348(4)	0.3365(5)
$A-O2 \times 6, \text{Å}$	2.597(3)	2.567(5)	2.648(2)	2.649(2)
$A-O1 \times 6, \text{Å}$	2.712(4)	2.718(5)	2.769(3)	2.747(3)
$Mn1-O2 \times 2, \text{Å}$	1.906(2)	1.892(4)	1.932(2)	1.914(2)
$Mn1-O1 \times 2, \text{Å}$	1.929(2)	1.904(4)	1.933(2)	1.950(2)
$Mn1-O1 \times 2, \text{Å}$	2.715(4)	2.692(5)	2.672(3)	2.683(3)
$Mn1-O2 \times 2, \text{Å}$	2.823(3)	2.824(5)	2.782(2)	2.789(2)
$Mn2-O1 \times 2, \text{Å}$	1.894(2)	1.889(4)	1.895(3)	1.918(3)
$Mn2-O2 \times 2, \text{Å}$	2.039(2)	2.040(5)	2.068(3)	2.055(3)
$Mn2-O1 \times 2, \text{Å}$	2.053(2)	2.046(4)	2.063(2)	2.032(2)
$Mn3-O2 \times 6, \text{Å}$	1.942(4)	1.929(4)	1.909(2)	1.929(2)
$d(Mn_2O_6)$	$13.0 \cdot 10^{-4}$	$13.3 \cdot 10^{-4}$	$16.0 \cdot 10^{-4}$	$9.0 \cdot 10^{-4}$

Таблица Пб. Структурные параметры и длины связей двойных манганитов  $AMn_7O_{12}$  ( $A = Sr, Cd, Pb$ ) при  $T > T_{CO}$ . Пространственная группа  $Im\bar{3}$  (№204); катионы  $A$  занимают позиции  $2a$  (0, 0, 0);  $Mn1 - 6b$  (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ );  $Mn2 - 8c$  ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ );  $O - 24g$  (0,  $y$ ,  $z$ ).

$A^{2+}$	<b>SrMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub></b>	<b>CdMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub></b>	<b>PbMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub></b>
$T$ , К	430	540	420
$a$ , Å	7.41238(1)	7.37872(2)	7.43576(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	407.261(2)	401.738(2)	411.1278(6)
$y(O)$	0.3121(2)	0.3113(4)	0.3189(2)
$z(O)$	0.1772(3)	0.1753(5)	0.1829(2)
$A-O \times 12$ , Å	2.661(2)	2.636(3)	2.734(2)
$Mn1-O \times 4$ , Å	1.915(2)	1.900(3)	1.914(2)
$Mn1-O \times 4$ , Å	2.768(2)	2.771(3)	2.715(2)
$Mn2-O \times 6$ , Å	1.984(1)	1.978(1)	1.992(1)

\* \* \*

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 имени М.В. Ломоносова 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.