

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ ИМЕНИ И.М. ФРАНКА

На правах рукописи



БЕЛОЗЕРОВА НАДЕЖДА МАХМУДОВНА

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ И
МАГНИТНУЮ СТРУКТУРУ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ МАРГАНЦА И
ЖЕЛЕЗА**

Специальность: 01.04.07 — физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Дубна – 2021

Работа выполнена в Лаборатории Нейтронной Физики имени И.М. Франка
Объединенного института ядерных исследований

Научный руководитель: – **Козленко Денис Петрович,**
доктор физико-математических наук

**Официальные
оппоненты** – **Набережнов Александр Алексеевич,**
доктор физико-математических наук,
доцент, старший научный сотрудник,
ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-
Петербург

Садыков Равиль Асхатович,
кандидат физико-математических наук,
исполняющий обязанности заведующего
сектором конденсированных сред,
ведущий научный сотрудник, «Институт
ядерных исследований» РАН, Москва,
Троицк

С электронной версией диссертации можно ознакомиться на официальном сайте
Объединенного института ядерных исследований в информационно-
телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу: <https://dissertations.jinr.ru/>. С
печатной версией диссертации можно ознакомиться в Научно-технической
библиотеке ОИЯИ (г. Дубна, Московская область, ул. Жолио-Кюри, д. 6).

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Т. И. Иванкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Прогресс в современной физике конденсированного состояния неразрывно связан с поиском и исследованием новых материалов, обладающими теми или иными функциональными свойствами. Важные в прикладном аспекте физические явления, такие как высокотемпературная сверхпроводимость, сегнетоэлектричество, различные типы магнитного упорядочения, структурные и магнитные фазовые переходы и др. - были обнаружены в оксидных материалах.

Среди множества сложных оксидов переходных металлов особый интерес на протяжении многих лет представляют сложные оксиды марганца: $R_{1-x}A_xMnO_3$, где R – редкоземельный, A – щелочноземельный элементы. Такое внимание научного сообщества обусловлено большим разнообразием физических явлений: богатыми структурными и магнитными фазовыми диаграммами, зарядовыми, орбитальными, структурными и магнитными упорядочениями, проявляющимися в этих соединениях в зависимости от типа элементов R и A или при вариации термодинамических параметров: давления и температуры. Сильная корреляция магнитных, электронных и транспортных свойств манганитов приводит не только к их высокой чувствительности к изменению внешних условий: температуры, внешнего магнитного и электрического поля, высокого давления [1–5], но и к возникновению новых физических явлений. Так, обнаруженный в манганитах эффект колоссального магнетосопротивления (КМС) делает манганиты перспективными материалами для создания нового поколения записывающих и считывающих устройств для хранения информации и чувствительных датчиков магнитного поля и температуры [6].

Подобные сложные корреляции между различными типами упорядочений наблюдается в сложных оксидах железа со структурой шпинели – ферритах. В этих соединениях также наблюдается широкий спектр физических явлений: значительная намагниченность насыщения, высокое удельное электрическое сопротивление, низкие электрические потери и высокая химическая стабильность. Формирование магнитных свойств ферритов типа AFe_2O_4 обычно вызвано перераспределением железа между двумя неэквивалентными кристаллографическими позициями в их гранецентрированной кубической (ГЦК) структуре с пространственной группой $Fd\bar{3}m$: кристаллографической позицией A с тетрагональным кислородным окружением, и позицией B с октаэдрически координированным окружением [7]. Ферриты являются перспективными материалами для применения в системах хранения информации [8], магнитных сердечниках, магнитных жидкостях [9], поглотителях микроволн и медицинской диагностике [8; 9].

В последние годы были разработаны технологии получения манганитов и ферритов в виде наночастиц [4; 10]. Известно, что в наноразмерном состоянии свойства вещества могут существенно отличаться от обычного объемного состояния. Кристаллическая, магнитная структура и физические свойства наноразмерных оксидов железа и марганца остаются малоизученными. При уменьшении размера зерна или наночастицы до сравнимого или меньшего, чем критический размер однодоменной частицы, следует ожидать не свойственных объемным соединениям физических явлений и эффектов [11; 12]. Квантовые размерные эффекты и большая площадь поверхности магнитных наночастиц резко меняют магнитные свойства, в связи с чем наночастицы демонстрируют суперпарамагнитные свойства и квантовое туннелирование намагниченности,

поскольку каждую частицу можно рассматривать как единый магнитный домен. Потенциал использования таких материалов с зависящими от размера магнитными свойствами в новых технологических приложениях был продемонстрирован во многих новых и традиционных областях, таких как хранение магнитных данных сверхвысокой плотности [13; 14], магнитооптические носители информации [14], магнитные зонды для магнитно-силовой микроскопии [14], датчик гигантского магнитосопротивления (GMR) [15], магнитокалорический холодильник [9], магнитоэлектрики [16], контрастно-усиливающие агенты в магнитно-резонансной томографии (МРТ) [9], системы доставки лекарственных препаратов с магнитным наведением [17], доставки ДНК и генов [17], а также феррожидкости [9]. Для дальнейшего развития технологических применений магнитных наночастиц требуются детальные исследования как кристаллической, так и магнитной структуры наноструктурированных манганитов и ферритов, что позволит проанализировать характер изменения физических свойств при переходе от объемного к наноразмерному состоянию вещества, установить микроскопические механизмы формирования физических свойств на уровне атомного строения.

Считается, что все наблюдаемые магнитные явления как в манганитах, так и в ферритах, можно рассматривать с точки зрения баланса магнитных взаимодействий: двойного обмена, связанного с выигрышем в кинетической энергии за счет переноса делокализованных e_g электронов в кислородных цепочках, и способствующего ферромагнитному (ФМ) упорядочению магнитных моментов ионов железа и марганца; и антиферромагнитного (АФМ) сверхобмена между магнитными моментами Mn или Fe, сформированными спинами локализованных электронов [6; 18].

Исследования при высоких давлениях являются единственным прямым методом контролируемого изменения магнитных свойств за счет вариации структурных параметров, таких как межатомные расстояния и валентные углы, что необходимо для понимания природы механизмов физических явлений, наблюдаемых в этих соединениях.

Целью является исследование кристаллической и магнитной структуры объемных и наноструктурированных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и ферритов со структурой шпинели $\text{Zn}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_4$ и $\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_{2.53}\text{O}_4$ в широком диапазоне давлений и температур.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

- Исследовать особенности кристаллической и магнитной структуры, а также структурные аспекты магнитного фазового расслоения в наноструктурированных оксидах марганца $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$ при высоких давлениях в широком диапазоне температур.
- Исследовать изменения в кристаллической и магнитной структуре сложного оксида железа $\text{Zn}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_4$ в широком диапазоне температур.
- Проанализировать влияние высокого давления на температуру магнитного перехода T_c в феррите $\text{Zn}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_4$.
- Изучить особенности структуры и характер магнитного упорядочения наноструктурированного феррита $\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_{2.53}\text{O}_4$ в широком диапазоне температур.

Положения, выносимые на защиту:

1. Выявление сосуществования ферромагнитной и антиферромагнитной фазы А-типа в наноструктурированных манганитах $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$ с размером частиц 50 нм, а в случае наноструктурированного манганита

$\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$ с размером частиц 200 нм существование только ферромагнитной фазы при нормальном давлении и низких температурах.

2. Обнаружение дополнительной антиферромагнитной фазы А-типа в наноструктурированном манганите $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$ при высоких давлениях $P \geq 2.1$ ГПа.

3. Эффект изменения объемного соотношения долей ферромагнитных и антиферромагнитных фаз в сторону подавления ферромагнитной составляющей при приложении высокого давления в структуре наноструктурированных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (для $x=0.28, 0.37, 0.47$).

4. Модель «ядро-оболочка», объясняющая фазовое расслоение в магнитной структуре наноструктурированных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (для $x=0.28, 0.37, 0.47$) при нормальном и высоком давлении.

5. Особенности ферромагнитного упорядочения в наноструктурированном феррите $\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_{2.53}\text{O}_4$ в диапазоне температур 5-300 К и их взаимосвязь с доминированием вакансий в октаэдрических позициях этого феррита.

Новизна научных и практических результатов

В нанокристаллических манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ было обнаружено сходство кристаллической структуры с родственными микрокристаллическими соединениями. В противоположность магнитной структуре микрокристаллических лантан-стронциевых манганитов, представленной при нормальных условиях металлическим ферромагнитным состоянием, в магнитной структуре нанокристаллических манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.28, 0.37$) сосуществуют две фазы: ферромагнитная и антиферромагнитная А-типа. В то же время в наноманганитах $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$, которые имеют больший размер частиц, антиферромагнитной фазы А-типа при нормальном давлении не обнаружено.

Было установлено, что воздействие высокого давления приводило к подавлению основного ферромагнитного состояния и стабилизации антиферромагнитного состояния в наноструктурированных манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.28, 0.37, 0.47$).

В исследованных наночастицах феррита $\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_{2.53}\text{O}_4$ обнаружено преобладание вакансии в октаэдрических позициях структуры шпинели. Впервые установлено, что коэффициент теплового расширения для наноструктурированного соединения $\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_{2.53}\text{O}_4$, значительно меньше, чем для соответствующих объемных материалов. Ферромагнитное состояние исследованного наноструктурированного феррита стабильно во всем диапазоне температур 5-300 К.

Впервые экспериментально установлено, что воздействие высокого давления приводит к дестабилизации ферромагнитного состояния в феррите $\text{Zn}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_4$, а температура Кюри уменьшается с барическим коэффициентом $dT_c/dP \approx -19$ К/ГПа.

Научная и практическая значимость работы

Полученные в диссертационной работе экспериментальные результаты важны для развития представлений о структурных механизмах формирования магнитных явлений, наблюдаемых в сложных оксидах марганца, железа и родственных материалов.

Научная значимость таких исследований обусловлена большим разнообразием физических явлений, проявляющихся в сложных оксидах переходных металлов: богатыми структурными и магнитными фазовыми диаграммами, зарядовыми, орбитальными, структурными и магнитными упорядочениями, меняющимися в

зависимости от химического состава или при вариации термодинамических параметров: давления и температуры.

Исследования сложных магнитных оксидов марганца и железа важны с практической точки зрения, поскольку имеют перспективные технологические применения в качестве магнитных носителей для хранения информации, магниторезистивных головок для считывания информации, сверхчувствительных датчиков магнитного поля и температуры, постоянных магнитов, элементов полупроводниковых электронных приборов.

Полученные экспериментальные результаты позволят сформулировать научные основы для синтеза новых оксидных магнитных материалов с возможностью контролируемого управления их свойствами.

Апробация диссертации

Результаты, представленные в диссертационной работе, докладывались на международных и российских конференциях, на семинарах в отделе Нейтронных исследований конденсированных сред Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка, заседаниях программно – консультативного комитета по физике конденсированных сред ОИЯИ и на сессии ученого совета ОИЯИ.

Результаты были апробированы на следующих конференциях: «XIX и XXI научная конференция молодых ученых и специалистов», ОИЯИ, Дубна, 2015 и 2017; «International Conference Condensed Matter Research at the IBR-2», Дубна, 2015; «Совещание и молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах», Петергоф, 2014; «Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, ФКС», Зеленогорск, 2015; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Москва, 2015; 7th International Student Summer School on Nuclear Physics – Science and applications (NUCPHYS-SC&APPL), Poznań, Poland, 2015; «Первый Российский кристаллографический конгресс от конвергенции наук к природоподобным технологиям», ВДНХ, Москва 2016; «17th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science», Constanta, Romania, 2017; «Workshop on Condensed matter research by means of neutron scattering methods», Constanta, Romania, 2017; Joint Seminar IFA, Bucharest, Romania, 2018; «18th International Seminar on Neutron Scattering Investigation in Condensed Matter», Poznań, Poland, 2016; 41, 42, 47 и 49 сессии программно-консультативного комитета по физике конденсированных сред ОИЯИ, Дубна, 2014, 2015, 2018 и 2019; 118 сессия ученого совета ОИЯИ, Дубна, 2015.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в научных рецензируемых журналах, и 16 тезисов докладов на различных научных мероприятиях. Список основных публикаций приводится в конце автореферата.

Структура диссертации

Диссертация состоит из Введения, пяти глав, Заключение и списка литературы; содержит 114 страниц текста, в том числе 52 рисунков и 13 таблиц. Список литературы включает 126 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы ее цель и задачи. Показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, также кратко рассмотрена структура диссертации.

В **первой главе** содержится обзор литературы по теме диссертации. Представлены сведения о кристаллической и магнитной структуре сложных нанокристаллических и микрокристаллических лантан-стронциевых манганитов и ферритов. Рассматривается влияние высокого давления и низких температур на их свойства.

Вторая глава посвящена описанию условий синтеза выбранных образцов, экспериментальной методики и приборной базы. Особое внимание в диссертационной работе уделяется специализированным нейтронным дифрактометрам для исследования микрообразцов при высоких давлениях ДН-6 и ДН-12 импульсного высокопоточного реактора ИБР-2, ЛНФ ОИЯИ (г. Дубна). Для создания высокого давления применялись камеры высокого давления с сапфировыми наковальнями.

В **третьей главе** представлены результаты исследования сложных оксидов марганца: $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$.

Участки нейтронных дифракционных спектров $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$ представлены на рис. 1а, рис. 1б и рис. 1в, соответственно.

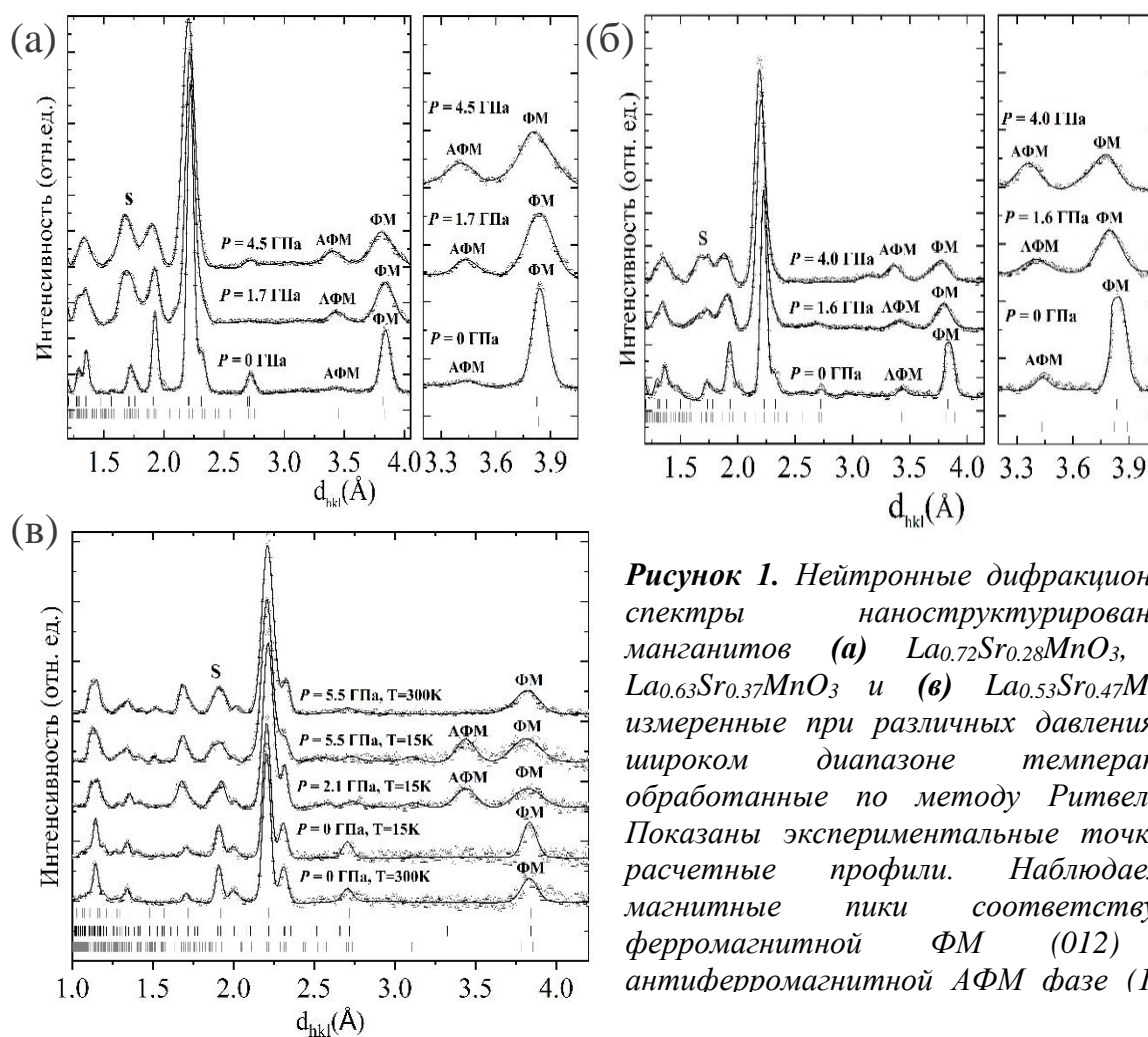


Рисунок 1. Нейтронные дифракционные спектры наноструктурированных манганитов (а) $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$, (б) $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ и (в) $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$, измеренные при различных давлениях в широком диапазоне температур, обработанные по методу Ритвелда. Показаны экспериментальные точки и расчетные профили. Наблюдаемые магнитные пики соответствуют ферромагнитной ФМ (012) и антиферромагнитной АФМ фазе (111).

Во всём исследуемом диапазоне давлений ($0 \leq P \leq 5.5$ ГПа) и температур ($10 \leq T \leq 330$ К) сохраняется исходная ромбоэдрическая кристаллическая структура с пространственной группой $R\bar{3}c$.

Параметры элементарной ячейки и длины связей Mn-O уменьшаются линейно при повышении давления. Их коэффициенты линейной сжимаемости $k_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)_T$ при комнатной температуре составили $k_a = 1.21(3) \cdot 10^{-2}$ ГПа⁻¹, $k_c = 0.45(4) \cdot 10^{-2}$ ГПа⁻¹ для $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$, $k_a = 1.148(7) \cdot 10^{-2}$ ГПа⁻¹, $k_c = 0.386 \cdot 10^{-2}$ (2) ГПа⁻¹ для $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$, $k_a = 1.97(3) \cdot 10^{-3}$ ГПа⁻¹, $k_c = 0.77(2) \cdot 10^{-3}$ ГПа⁻¹ для $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$.

Коэффициент линейной сжимаемости длины связи Mn-O в исследованных наноманганитах составил $k_{\text{Mn-O}} = 0.91(2) \cdot 10^{-2}$ ГПа⁻¹ для $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$, $k_{\text{Mn-O}} = 0.97(1) \cdot 10^{-2}$ ГПа⁻¹ для $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$, $k_{\text{Mn-O}} = 0.135(2) \cdot 10^{-2}$ ГПа⁻¹ для $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$. Модуль всестороннего сжатия был рассчитан уравнением состояния Бёрча-Мурнагана третьей степени [19]: $P = 3/2B_0(x^{-7/3} - x^{-5/3}) [1 + 3/4(B' - 4)(x^{-2/3} - 1)]$, где $x = V/V_0$ – относительное изменение объема элементарной ячейки, V_0 – объем элементарной ячейки при $P = 0$, а B_0 – модуль всестороннего сжатия ($B_0 = -V(\partial P/\partial V)_T$) и его производная B' по давлению: $B' = (\partial B_0/\partial P)_T$. Для $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$ модуль всестороннего сжатия составил $B_0 = 156(5)$ ГПа, для $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ $B_0 = 127(5)$ ГПа, для $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$ $B_0 = 187(4)$ ГПа.

При нормальном давлении обнаружен дополнительный вклад в интегральную интенсивность структурного пика $d_{hkl} \sim 3.8$ Å наноструктурированных манганитов $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$ при низких температурах. Поскольку эффект наблюдается в сравнительно узком диапазоне межплоскостных расстояний и относительно узком температурном диапазоне ниже температуры Кюри, где влияние фактора Дебая-Валлера на интенсивность дифракционных пиков незначительно, наблюдаемый эффект указывает на вклад ФМ в магнитной структуре образцов. Магнитные моменты Mn ФМ фазы рассчитаны из дифракционных данных по методу Ритвельда. При температуре 10 К $M_{\text{FM}} = 2.2(2)$ μв для образца $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$, $M_{\text{FM}} = 2.3(4)$ μв для образца $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$, $M_{\text{FM}} = 1.8(2)$ μв для образца $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$. Эти значения согласуются с представленными ранее в [2].

В то же время, в образцах $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ при нормальном давлении и низкой температуре был обнаружен дополнительный слабый сверхструктурный пик $d_{hkl} \sim 3.5$ Å. Основываясь на данных нейтронной дифракции, можно описать данный магнитный пик как антиферромагнитное (АФМ) упорядочение А-типа. В наноманганите $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$ при нормальном давлении и низкой температуре сверхструктурный пик $d_{hkl} \sim 3.5$ Å не был обнаружен. При давлениях выше 2.1 ГПа и низких температурах ниже $T_N \sim 250$ К на нейтронных дифрактограммах появляется дополнительный сверхструктурный пик при $d_{hkl} \sim 3.5$ Å (Рис. 1в), что соответствует формированию состояния АФМ А-типа. Рассчитанный магнитный момент для фазы АФМ при 10 К составляет $M_{\text{AFM}} = 2.8(2)$ μв.

Магнитный момент Mn АФМ фазы при температуре 10 К составил: $M_{\text{AFM}} = 0.3(3)$ μв для $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$ (при $P=0$ ГПа), $M_{\text{AFM}} = 1.6(3)$ μв для $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ (при $P=0$ ГПа) и $M_{\text{AFM}} = 2.8(2)$ μв для $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$ (при $P=2.1$ ГПа).

При увеличении давления интенсивности АФМ пиков увеличиваются, в то же время эффект ФМ фазы подавляется (Рис. 1а, 1б).

В интервале давлений 0 - 4.5 ГПа, величина ФМ упорядоченных магнитных моментов Mn при температуре 10 К уменьшается с 2.2(2) до 1.3(4) μ_B для $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$, с 2.3(3) до 1.4(4) μ_B для $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ и с 1.8(2) до 0.3(4) μ_B для $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$.

В то же время магнитные моменты АФМ компоненты А-типа увеличиваются с 0.3(3) до 2.3(5) μ_B в $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$, с 1.6(2) до 2.9(2) μ_B для $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ и с 2.8(2) до 3.6(3) μ_B для $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$. Это объясняется увеличением объемной доли АФМ А-типа и уменьшением ФМ доли.

Было рассчитано объемное соотношение ФМ и АФМ. Так, соотношение долей ФМ и АФМ для наноструктурированного манганита $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$ при нормальном давлении 88(8)%:12(6)%, при $P=4.5$ ГПа 36(8)%:64(9)%, для наноманганита $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ при нормальном давлении 59(7)%:41(5)% при $P=4$ ГПа 33(9)%:67(5)%, для манганита $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$ при $P=2.1$ ГПа 26(9)%:74(5)% при $P=5.5$ ГПа 8(10)%:92(8)%. Температурные зависимости магнитных моментов ионов марганца Mn^{3+} для наноманганитов при различных давлениях показаны на рис. 2, рис. 3, рис. 4, соответственно.

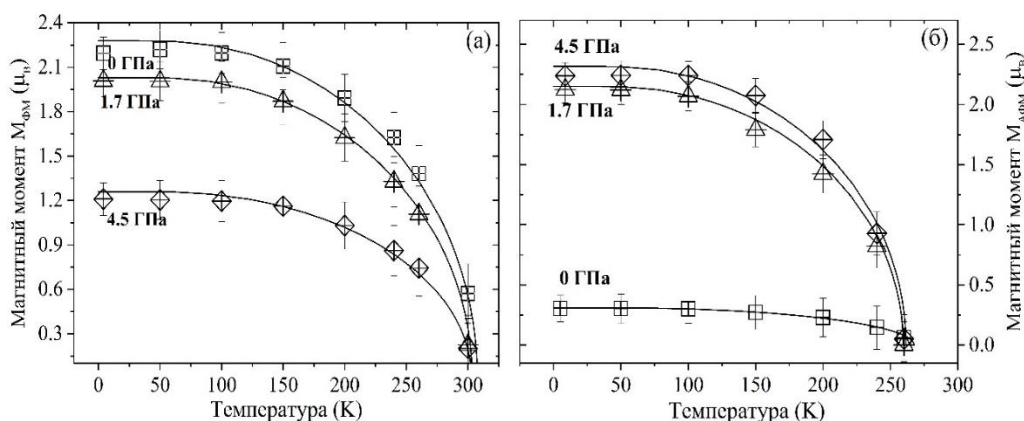


Рисунок 2. Температурные зависимости магнитных моментов Mn для ФМ-фазы (а) и АФМ-фазы (б) в $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$ при различных давлениях (0 - 4.5 ГПа). Сплошная линия – аппроксимация экспериментальных данных. Ошибки не превышают размеров символов.

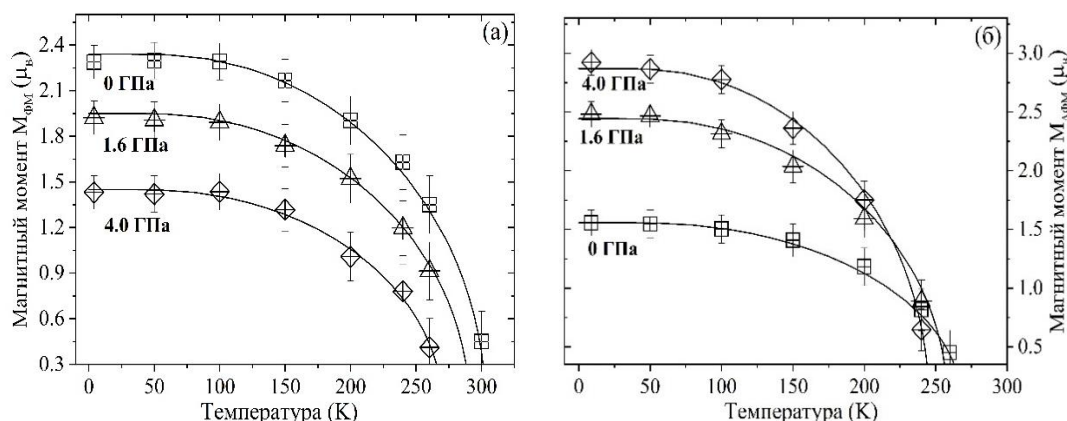


Рисунок 3. Температурные зависимости магнитных моментов Mn для ФМ-фазы (а) и АФМ-фазы (б) в $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ при различных давлениях (0 – 4 ГПа). Сплошная линия – аппроксимация экспериментальных данных. Ошибки не превышают размеров символов.

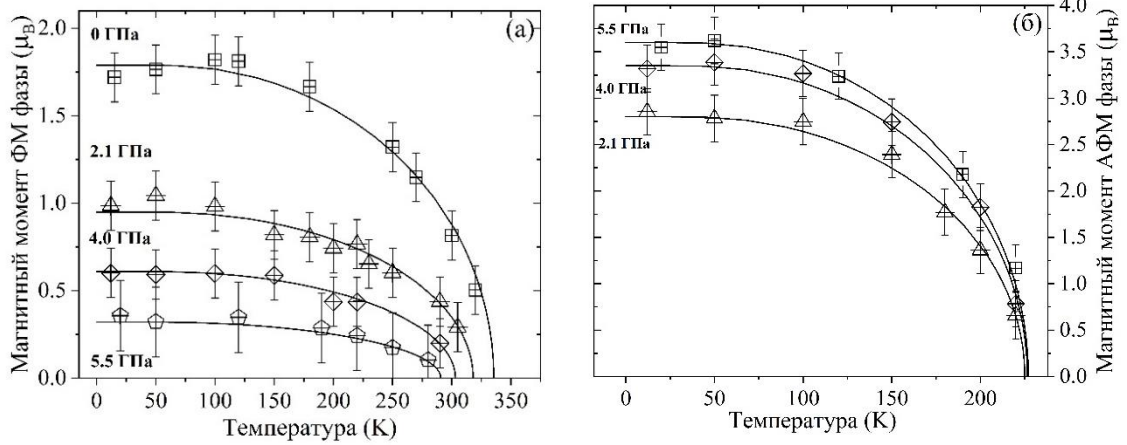


Рисунок 4. Температурные зависимости магнитного момента M_p ферромагнитной ФМ-фазы (а) и антиферромагнитной АФМ-фазы (б) наноструктурированного манганита $La_{0.53}Sr_{0.47}MnO_3$ при различных давлениях (0 – 5.5 ГПа). Сплошная линия – аппроксимация экспериментальных данных функцией (16). Ошибки не превышают размеров символов.

Для того, чтобы получить зависимость температуры Кюри T_C для ФМ фазы и температуры Нееля T_N для АФМ фазы от давления, данные были аппроксимированы в рамках модели молекулярного поля [20]: $\frac{M}{M_0} = B_S\left(\frac{3S}{S+1} \frac{M}{M_0} \frac{T_c}{T}\right)$, где B_S – функция

Бриллюэна, S – спин системы ($S = 3/2$) и M_0 магнитный момент при $T=0$.

Рассчитанные значения T_C и T_N построены на рис. 5, рис. 6, рис. 7 в зависимости от давления.

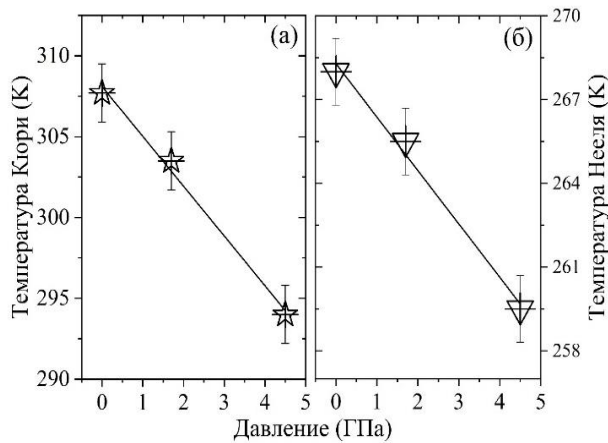


Рисунок 5. Барические зависимости температур Кюри (а) и температур Нееля (б) в манганите $La_{0.72}Sr_{0.28}MnO_3$. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных линейными функциями. Ошибки не превышают размеров символов.

Рисунок 6. Барические зависимости температур Кюри (а) и температур Нееля (б) в манганите $La_{0.63}Sr_{0.37}MnO_3$. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных линейными функциями. Ошибки не превышают размеров символов.

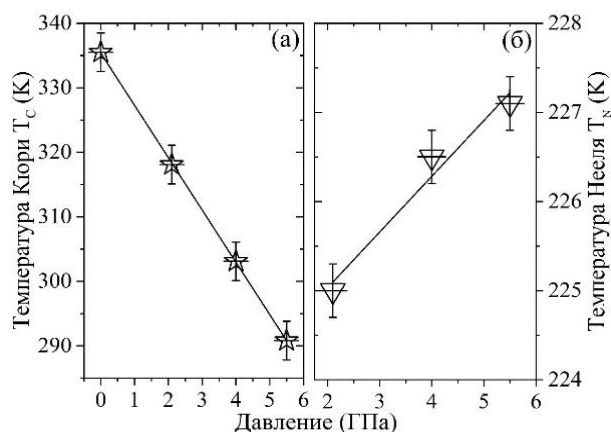
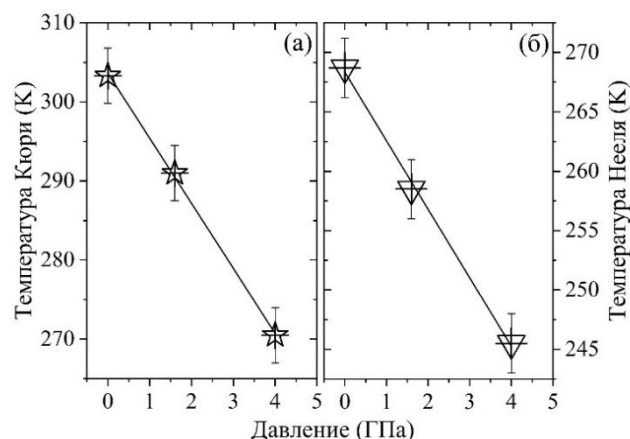


Рисунок 7. Барические зависимости температур Кюри (а) и температур Нееля (б) в манганите $La_{0.53}Sr_{0.47}MnO_3$. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных линейными функциями. Ошибки не превышают размеров символов.

Температура Кюри уменьшается практически линейно для всех исследованных образцов с барическими коэффициентами $dT_C/dP = -2.1(1) \text{ K} \cdot \text{ГПа}^{-1}$ для $La_{0.72}Sr_{0.28}MnO_3$, $dT_C/dP = -8.2(3) \text{ K} \cdot \text{ГПа}^{-1}$ для $La_{0.63}Sr_{0.37}MnO_3$, $dT_C/dP = -8.1(2) \text{ K} \cdot \text{ГПа}^{-1}$ для $La_{0.53}Sr_{0.47}MnO_3$. Интересно отметить, что для объемных манганитов температура Кюри обычно повышается при высоком давлении с типичными значениями $dT_C/dP = 2.1 \text{ K} \cdot \text{ГПа}^{-1}$ [21].

Температура Нееля T_N перехода в АФМ состояние при повышении давления уменьшается с барическими коэффициентами $dT_N/dP = -1.9(1) \text{ K} \cdot \text{ГПа}^{-1}$ для $La_{0.72}Sr_{0.28}MnO_3$, $dT_N/dP = -5.6(3) \text{ K} \cdot \text{ГПа}^{-1}$ для $La_{0.63}Sr_{0.37}MnO_3$.

Температура Нееля T_N фазы АФМ А-типа для изученного манганита $La_{0.53}Sr_{0.47}MnO_3$ незначительно возрастает с барическим коэффициентом $dT_N/dP = 0.6(3) \text{ K} \cdot \text{ГПа}^{-1}$.

Аномальное поведение ферромагнитной температуры Кюри и сильный рост антиферромагнитной фазы при увеличении давления являются признаками постепенных структурных модификаций в образце, более подробно обсуждаемых ниже.

Природа и механизм магнитного фазового расслоения в наноструктурированных манганитах, в том числе $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, ранее обсуждались в [4; 22]. Так, в наноструктурированных манганитах, синтезированных в расплаве соли, эффекты переокисления вызывают сдвиг в химическом составе на пути к "полу-легированным" манганитам $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ [23] с антиферромагнитной структурой А-типа. Тем не менее, на данный момент не существует прямых доказательств, как возникает избыток кислорода в наночастицах, полученных в расплаве соли [24]. Как косвенное подтверждение модели кислородной

нестехиометрии был проведен дополнительный отжиг, результатом которого стало увеличение спонтанного ФМ момента и небольшое уменьшение АФМ момента [4].

Предложим, что кислородная нестехиометрия на поверхности наночастиц манганитов [4] может быть причиной возникновения дополнительной структурной фазы, кристаллическая структура которой имеет более низкую симметрию по сравнению с соответствующими ромбоэдрическими порошковыми манганитами. Разница между значениями коэффициентов сжимаемости наноструктурированных манганитов, о которой заявлялось ранее, и соответствующих порошковых манганитов может быть косвенным свидетельством присутствия такой неупорядоченной фазы низкой симметрии. Тем не менее, прямое обнаружение структурного разделения фаз не представляется возможным из-за недостаточной разрешающей способности дифрактометра и уширения пиков из-за изменения давления.

В соответствии со структурной фазовой диаграммой $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ манганитов [1; 2], мы можем предложить структурную модель, в которой начальная ромбоэдрическая структура деформирована тетрагональной фазой с пространственной группой $I4/mcm$ [1], которая может далее преобразовываться в орторомбическую с пр. гр. $Fmmm$.

Существование этой дополнительной орторомбической фазы, косвенно подтверждается тем, что положение АФМ пиков не совпадают с параметрами структуры ромбоэдрической ячейки для обоих исследуемых соединений. В этом случае, преобладающим магнитным состоянием для этой структуры должна быть АФМ фаза А-типа. На основании полученных нейтронографических данных, а также результатов предыдущих исследований [4; 11; 25], предложена слоистая структурная модель «ядро-оболочка» [25] магнитного разделения фаз в наноструктурированных манганитах. Внутри наночастиц находится ферромагнитное ядро, часто окруженное антиферромагнитным слоем. Самая верхняя часть очень тонкая, так называемый немагнитный «мертвый слой» [25], который по своей природе присутствует из-за подавления двойных обменных взаимодействий на поверхности частиц и частично также связан с особенностями синтеза наночастиц манганита. Для наноструктурированного манганита $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$ при атмосферном давлении наблюдается только ферромагнитный компонент, в то время как предполагаемый антиферромагнитный компонент, вероятно, присутствует в таком небольшом количестве, что он не обнаруживается на нейтронных спектрах, полученных при атмосферном давлении.

Приложение высокого давления приводит к постепенному увеличению доли поверхностного региона, представляемого орторомбической фазой и соответствующего АФМ фазе А-типа и подавлению начальной ФМ фазы. Этот мезоскопический структурный аспект преобладает над микроскопическими эффектами модели двойного обмена [1], и мы наблюдаем неожиданные существенные изменения магнитных свойств наноструктурированных манганитов. Следует отметить, что в объемном манганите $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ магнитные фазы как ФМ, так и АФМ А-типа могут сосуществовать в диапазоне давлений до 20-30 ГПа из-за структурных деформаций [26]. Этот диапазон давлений уменьшается только до нескольких ГПа для наноструктурированного манганита $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$, поскольку размер ферромагнитного ядра сравним с длинами магнитных доменов [27]. В заключение, приложение давления может использоваться для переключения

исходного ферромагнитного металлического состояния в антиферромагнитное изолирующее.

В четвертой главе представлены результаты исследования сложного оксида железа $Zn_{0.3}Cu_{0.7}Fe_{1.5}Ga_{0.5}O_4$ при высоких давлениях в широком диапазоне температур. Фрагменты нейтронных дифракционных спектров феррита $Zn_{0.3}Cu_{0.7}Fe_{1.5}Ga_{0.5}O_4$, полученные при различных температурах и давлениях, представлены на Рис.8.

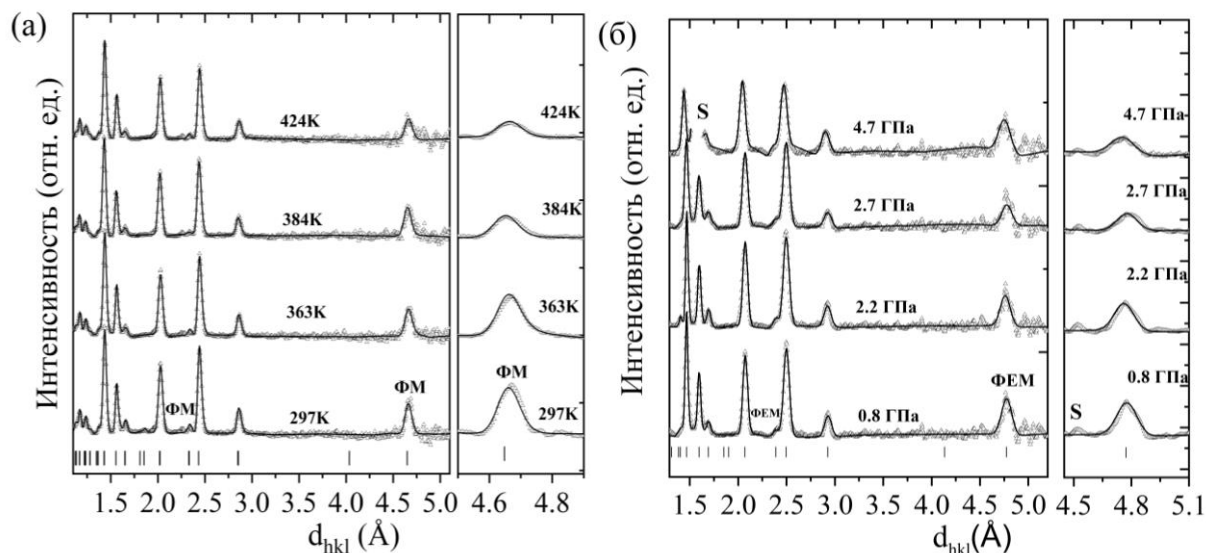


Рисунок 8. Нейтронные дифракционные спектры феррита $Zn_{0.3}Cu_{0.7}Fe_{1.5}Ga_{0.5}O_4$ (а) при различных температурах до 424 К и нормальном давлении, (б) при различных давлениях до 4.7 ГПа и при комнатной температуре. Показаны экспериментальные точки, рассчитанные методом Ритвельда профили и положения брэгговских пиков при комнатной температуре. "ФЕМ" обозначает дифракционные пики (222) и (111) с ферримагнитным вкладом. Буква "S" обозначала удаленные дополнительные пики из материала ячейки высокого давления.

Во всем исследованном диапазоне температур и давлений исследуемое соединение сохраняет кубическую структуру с пространственной группой $Fd\bar{3}m$, в которой атомы Fe распределяются между тетрагонально координированными А позициями и октаэдрически координированными В позициями.

Полученные параметры кристаллической структуры феррита $Zn_{0.3}Cu_{0.7}Fe_{1.5}Ga_{0.5}O_4$ в условиях окружающей среды приведены в Таблице 1. Температурные зависимости основных параметров кристаллической и магнитной структуры феррита были проанализированы. Коэффициент теплового объемного расширения рассчитан по формуле $\alpha = 1/V \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$ для исследованного соединения составил $\alpha = 2.58(1) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Рассчитанный коэффициент линейной сжимаемости параметра кубической элементарной ячейки составил $k_a = 0.0032(2) \text{ ГПа}^{-1}$. Данные всестороннего сжатия были рассчитаны в соответствии с уравнением состояния Берча-Мурнагана [19]. Рассчитанное значение $B_0 = 96.2(4) \text{ ГПа}$, хорошо согласуется с полученным ранее для соединения $CoFe_2O_4$ [28].

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры феррита $Zn_{0.3}Cu_{0.7}Fe_{1.5}Ga_{0.5}O_4$, полученные при нормальном давлении и комнатной температуре. В кубической структуре шпинельного типа с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ атомы Zn занимают тетраэдрическое положение A ($1/8; 1/8; 1/8$) - позиция $8(a)$, атомы Cu и Ga располагаются в октаэдрическом положении B ($1/2; 1/2; 1/2$) - позиция $16(d)$. Ионы железа распределяются между положениями A и B . Атомы кислорода O находятся в положении $(x; x; x)$ -позиция $32(e)$.

Параметры элементарной ячейки		
$a, \text{Å}$		8.331(3)
Атомные заселенности		
А позиция:	Zn	0.30(1)
	Fe	0.68(3)
В позиция:	Cu	0.70(1)
	Fe	0.82(2)
	Ga	0.50(1)
Рассчитанные атомные координаты		
O: x		0.260(1)

При повышении температуры длина связи Fe_A-O , характеризующая координату кислорода вокруг тетраэдрического позиции A , линейно уменьшается. В противоположность этому, связь Fe_B-O , характеризующая распределение кислорода в октаэдрическом положении B , увеличивается (Рис. 9). Коэффициенты линейного удлинения связей Fe_A-O и Fe_B-O рассчитанные из $k_{Fe-O} = \left(\frac{1}{l_{Fe-O}}\right)\left(\frac{dl_{Fe-O}}{dT}\right)|_{P=0 \text{ GPa}}$ для феррита $Zn_{0.3}Cu_{0.7}Fe_{1.5}Ga_{0.5}O_4$ при атмосферном давлении составили $k_{Fe_A-O} = -0.000271(3)$ и $k_{Fe_B-O} = 0.000234(2) \text{ K}^{-1}$. Угол связи Fe_A-O-Fe_B линейно увеличивается с увеличением температуры (Рис. 9б).

При повышении давления длины связей Fe_A-O и Fe_B-O соединения $Zn_{0.3}Cu_{0.7}Fe_{1.5}Ga_{0.5}O_4$ линейно уменьшаются (Рисунок 10а). Коэффициенты линейной сжимаемости межатомных связей рассчитанные при комнатной температуре составили $k_{Fe_A-O} = 0.00038(2)$ и $k_{Fe_B-O} = 0.0067(4) \text{ ГПа}^{-1}$. Угол связи Fe_A-O-Fe_B линейно уменьшается по мере увеличения давления (Рисунок 10б).

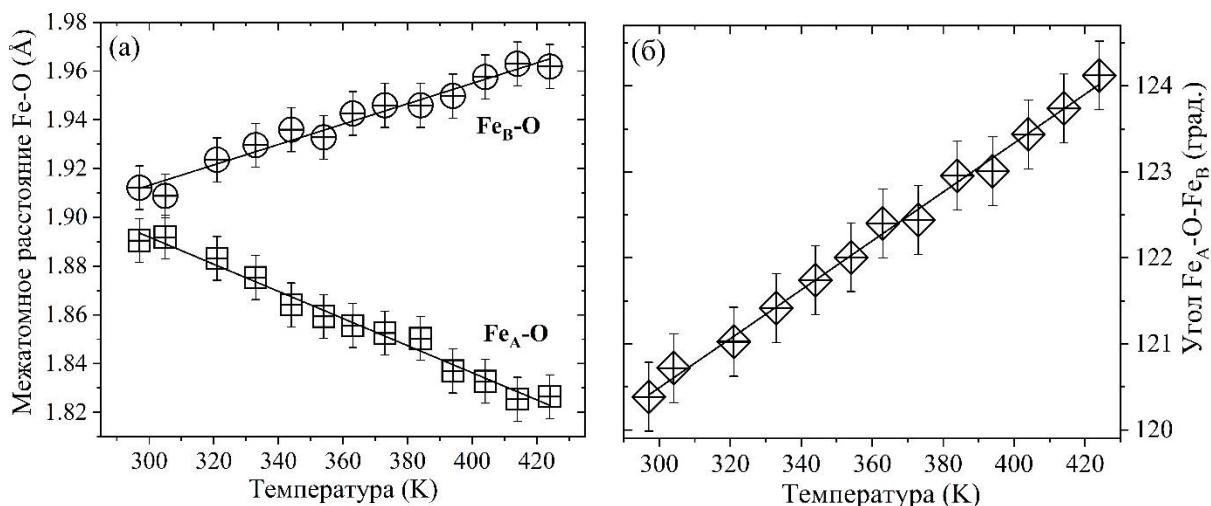


Рисунок 9. Длины связей Fe_A-O и Fe_B-O (а) и угол Fe_A-O-Fe_B (б) шпинели $Zn_{0.3}Cu_{0.7}Fe_{1.5}Ga_{0.5}O_4$ в зависимости от температуры. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных линейными функциями. Ошибки не превышают размеров символов.

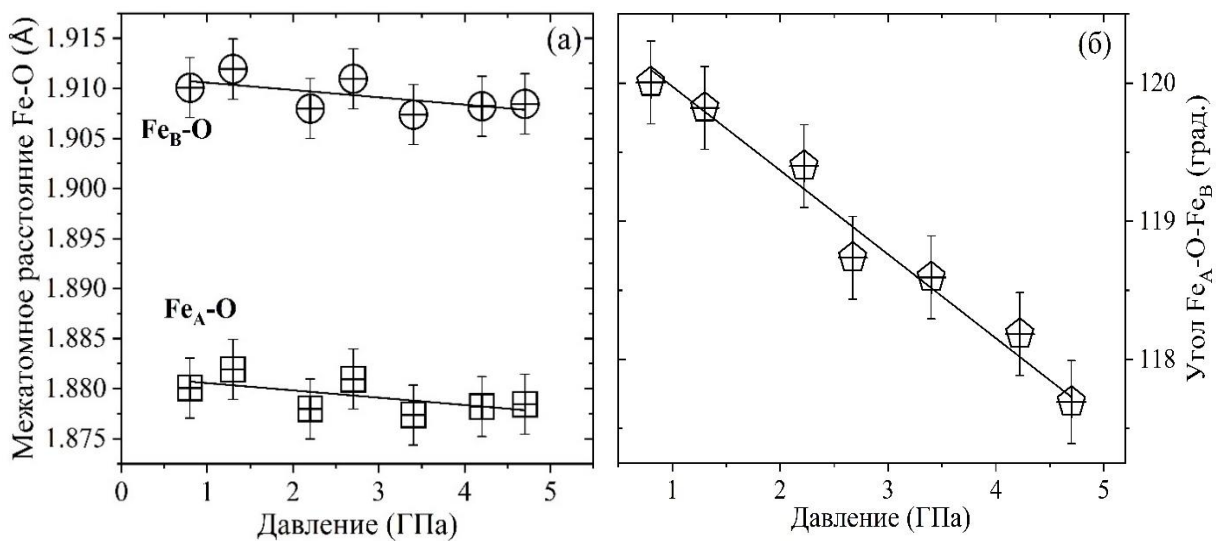


Рисунок 10. Барические зависимости длин связей $Fe-O$ (а) и углов Fe_A-O-Fe_B (б) в $Zn_{0.3}Cu_{0.7}Fe_{1.5}Ga_{0.5}O_4$, измеренные при комнатной температуре, в диапазоне давлений до 4.7 ГПа. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных линейными функциями. Ошибки не превышают размеров символов.

Из анализа данных нейтронной дифракции при различных температурах и давлениях были определены значения магнитных моментов железа. Температурные и барические зависимости магнитных моментов Fe в обоих кристаллографических позициях показаны на Рис.11.

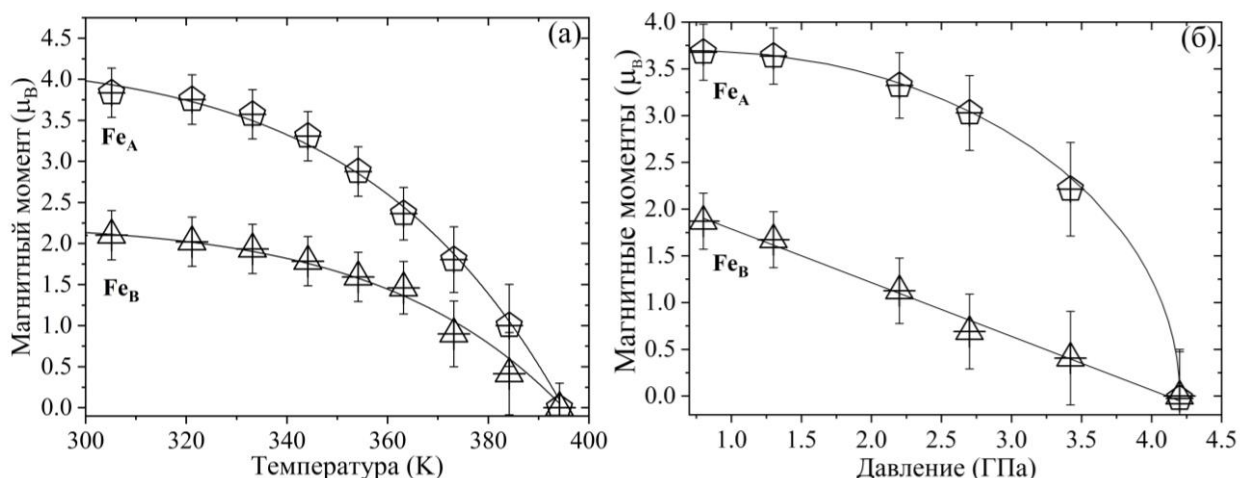


Рисунок 11. Температурные (а) и барические (б) зависимости магнитных моментов ионов железа Fe_A и Fe_B, расположенных в позициях А и В, шпинели Zn_{0.3}Cu_{0.7}Fe_{1.5}Ga_{0.5}O₄. Ошибки не превышают размеров символов.

Магнитные моменты ионов Fe в подрешетках А и В упорядочены антипараллельно. При нормальном давлении и комнатной температуре величина магнитных моментов составила: $M_A=3.9(4)\mu_B$ для ионов Fe, расположенных в позициях А, и $M_B=2.1(4)\mu_B$ для ионов, распределенных в положения В.

При более высоких температурах наблюдалось постепенное снижение интенсивностей дифракционных пиков (111) при $d_{hkl} \approx 4.83 \text{ \AA}$ и (222) при $d_{hkl} \approx 2.41 \text{ \AA}$ (Рис.11а), что свидетельствует о магнитном фазовом переходе из ферромагнитного состояния в парамагнитное.

Расчитанное значение температуры перехода $T_C \approx 395 \text{ K}$, что хорошо согласуется с ранее полученными данными [30].

Как показано на Рис. 11б, при увеличении давления интенсивность магнитных пиков постепенно уменьшается. Сплошная линия на экспериментальных данных для Fe_B представляет линейную аппроксимацию с коэффициентом: $dM/dPdP \approx -1.118(3) \mu_B/GPa$ и экспериментальные данные для Fe_A были аппроксимированы полиномом: $M(p) = A_0 + A_1p + A_2p^2$, где $A_0=3.106(1) \mu_B$, $A_1 = 0.984(3) \mu_B/GPa$, $A_2 = -0.393(2) \mu_B/GPa^2$. При $P=3.8 \text{ GPa}$, магнитный вклад в дифракционные пики полностью исчезает. Этот факт свидетельствует о том, что увеличение приложенного давления снижает температуру перехода T_C ниже комнатной, примерно на 95 K. Это позволяет оценить коэффициент давления $dT_C/dP \approx -19 \text{ K/GPa}$ для Zn_{0.3}Cu_{0.7}Fe_{1.5}Ga_{0.5}O₄.

В исследованном диапазоне давлений, угол Fe_A-O-Fe_B, соответствующий межрешеточным взаимодействиям, имеющий важное значение в формировании магнитной структуры феррита, уменьшается заметно примерно на 3 градуса (рис. 36б), в то время, как углы связи Fe_A-O-Fe_A и Fe_B-O-Fe_B, соответствующие внутрирешеточным магнитным взаимодействиям, незначительно изменяются. Согласно предыдущим работам [31], уменьшение угла Fe_A-O-Fe_B, путем увеличения приложенного давления, приведет к ослаблению сверхобменных взаимодействий

$\text{Fe}_A\text{-O-Fe}_B$. При определенном давлении, $\text{Fe}_A\text{-O-Fe}_B$ сверхобменные взаимодействия могут стать сопоставимыми с $\text{Fe}_A\text{-O-Fe}_A$ и $\text{Fe}_B\text{-O-Fe}_B$ взаимодействиями, что усилит магнитную фрустрацию в исследуемом соединении и способствует резкому снижению температуры магнитного упорядочения [32].

Пятая глава посвящена исследованию кристаллической и магнитной структуры нанокристаллического феррита $\text{Zn}_{0.36}\text{Fe}_{2.53}\text{O}_4$.

Кристаллическая и магнитная структура сложного наноструктурированного оксида железа $\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_{2.53}\square_{0.13}\text{O}_4$ была исследована методом нейтронной дифракции в широком диапазоне температур. Измерения образца были выполнены в широком диапазоне температур от 15 К до 300 К. Во всем исследованном диапазоне температур исследуемое соединение сохраняет кубическую структуру с пространственной группой $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, в которой атомы Fe распределяются между тетрагонально координированными А позициями и октаэдрически координированными В позициями.

Заполнение А и В положений исследуемой шпинели подробно описывается формулой $(\text{Fe}^{3+}_{0.82}\text{Zn}^{2+}_{0.18})[\text{Fe}^{3+}_{1.44}\text{Fe}^{2+}_{0.27}\text{Zn}^{2+}_{0.16}\square_{0.13}]\text{O}_4$, где \square обозначает вакансию в В позиции, подтвержденную методом рентгеновской дифракции [33; 34].

Участки нейтронных дифракционных спектров наноструктурированного феррита $\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_{2.53}\square_{0.13}\text{O}_4$, полученные при нормальном давлении и различных температурах от 15 К, представлены на рисунке 12.

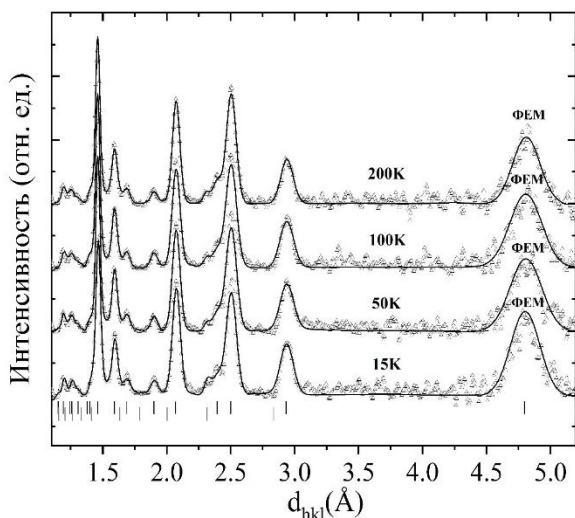


Рисунок 12. Нейтронные дифракционные спектры наночастиц $\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_{2.53}\square_{0.13}\text{O}_4$ полученные при различных температурах. Показаны экспериментальные точки, рассчитанные методом Ритвельда профили и положения брэгговских пиков. “ФЕМ” обозначает дифракционный пик (111) с самым сильным магнитным вкладом. Слабые пики, обозначенные серыми штрихами обусловлены алюминиевым держателем.

Температурная зависимость параметров элементарной ячейки показана на Рисунке 13. Коэффициент термического расширения для исследованного образца составил $\alpha = 1.26(2) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

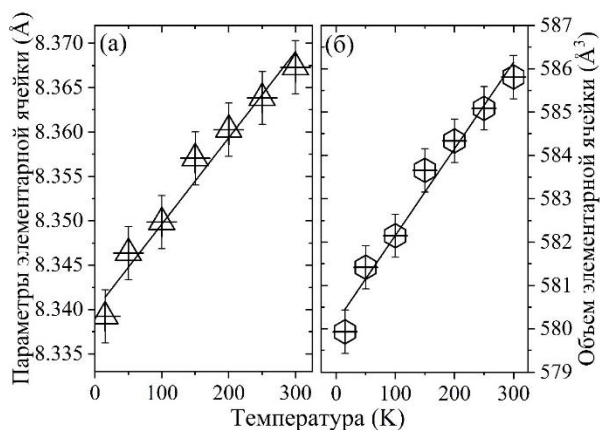


Рисунок 13. Температурные зависимости параметра (а) и объема (б) кубической элементарной ячейки решетки феррита $Zn_{0.34}Fe_{2.53}\square_{0.13}O_4$ при нормальном давлении, аппроксимированные линейными функциями. Ошибки не превышают размеров символов.

В кубической структуре типа шпинели с симметрией $Fd\bar{3}m$ элементарная ячейка содержит восемь формульных единиц. Атомы цинка и железа распределены между тетраэдрически координированным положением А (1/8; 1/8; 1/8) - позиция 8(a) и октаэдрически координированным положением В (1/2; 1/2; 1/2) - позиция 16(d), в то время как атомы кислорода О занимают положение (x; x; x) - позиция 32(e). Рассчитанные атомные заселенности показаны в Таблице 2.

Таблица 2. Параметры кристаллической структуры наночастиц феррита $Zn_{0.34}Fe_{2.53}\square_{0.13}O_4$ при нормальном давлении и комнатной температуре.

Атомные заселенности		
A site:	Zn	0.18
	Fe	0.82
B site:	Zn	0.16
	Fe	1.71
	vacancy	0.13(2)
Рассчитанные атомные координаты		
O: x		0.257(2)

Длины и углы межатомных связей для тетрагональной и октаэдрической координации кислорода в зависимости от температуры представлены на рисунке 14. При увеличении температуры длина связи FeA-O, характеризующая тетраэдрическую кислородную координацию позиции А, и длина связи FeB-O кислородной координации положения В линейно увеличиваются (рис.14а). Рассчитанные коэффициенты линейного расширения для FeA-O и FeB-O межатомных связей, при нормальном давлении и комнатной температуре составили $k_{FeA-O} = 0.566(3) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ and $k_{FeB-O} = 0.328(2) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, соответственно. Межатомный угол FeA-O-FeB линейно увеличивается с увеличением температуры (Рисунок 14б).

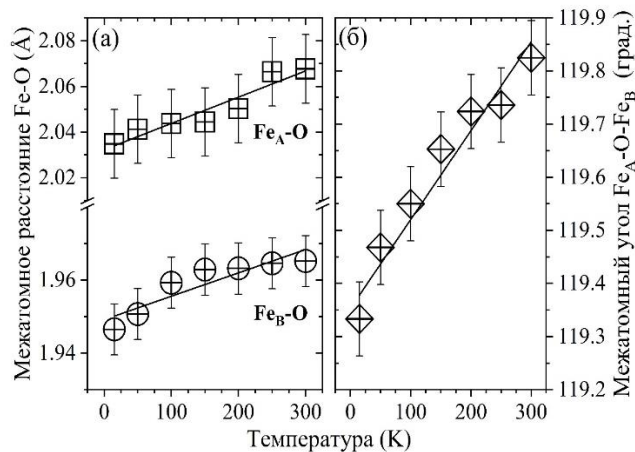


Рисунок 14. Температурные зависимости длин связей Fe-O (а) и углов Fe_A-O-Fe_B (б) в наночастицах $Zn_{0.34}Fe_{2.53}\square_{0.13}O_4$ при нормальном давлении. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных линейными функциями. Ошибки не превышают размеров символов.

Из анализа данных нейтронной дифракции при 15 К, установлено, что значения магнитных моментов железа в двух различных положениях составляют $M_A = 3.1(4)$ μ_B для А позиции и $M_B = 3.9(4)$ μ_B для В позиции. Магнитные моменты в двух различных позициях упорядочены антипараллельно, что приводит к общему моменту $2M_B - M_A = 4.7(9)$ μ_B , неопределенность которого, однако, велика. Следует отметить, что величина спонтанной намагниченности, определенная методом магнитометрии – 4.22 μ_B при 5 К, оказалась значительно ниже [33].

Для более высоких температур наблюдается незначительное снижение магнитных интенсивностей, как это видно на примере дифракционного пика (111) при $d_{hkl} \approx 4.82$ Å на рисунке 12. При комнатной температуре значения упорядоченных магнитных моментов составляют $M_A = 2.7(4)$ μ_B и $M_B = 3.6(4)$ μ_B . Такое малое уменьшение магнитных моментов в широком диапазоне температур от 15 К до 300 К соответствует относительно высокому значению температуры Кюри исследуемого образца.

В **заключении** изложены основные результаты работы и приведен список основных публикаций по теме диссертации.

Основные выводы по работе:

1. Установлено, что магнитная структура наноструктурированных манганитов $La_{0.63}Sr_{0.37}MnO_3$ и $La_{0.72}Sr_{0.28}MnO_3$ с размером наночастиц 50 нм при нормальном давлении и низких температурах представляет собой суперпозицию двух фаз: ферромагнитной и антиферромагнитной фазы А-типа. При этом показано, что наночастицы манганита $La_{0.53}Sr_{0.47}MnO_3$ с размером 200 нм имеют ферромагнитную структуру при нормальном давлении.
2. Обнаружена дополнительная антиферромагнитная фаза А-типа в наноструктурированном манганите $La_{0.53}Sr_{0.47}MnO_3$ при высоких давлениях $P \geq 2.1$ ГПа.
3. Наблюдаемый эффект магнитного фазового расслоения в наноструктурированных манганитах $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (для $x = 0.28, 0.37, 0.47$) при нормальном и высоком давлении описан с помощью модели «ядро-оболочка».
4. Обнаружено значительное изменение объемного соотношения долей ферромагнитных и антиферромагнитных фаз в сторону подавления ферромагнитной составляющей при приложении высокого давления в наноструктурированных манганитах $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Для манганита $La_{0.72}Sr_{0.28}MnO_3$ соотношение ФМ:АФМ изменилось от 88%:12% при $P = 0$ ГПа до 36%:64% при $P = 4.5$ ГПа, для

$\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ от 59%:41% при $P=0$ ГПа до 33%:67% при 4 ГПа, для $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$ от 26%:74% при $P=2.1$ ГПа до 8%:92% при $P=5.5$ ГПа.

5. Установлено наличие вакансий в октаэдрических позициях кристаллической структуры наноструктурированного феррита цинка, в связи с чем его химическая формула была записана как $(\text{Fe}^{3+}_{0.82}\text{Zn}^{2+}_{0.18})[\text{Fe}^{3+}_{1.44}\text{Fe}^{2+}_{0.27}\text{Zn}^{2+}_{0.16}\square_{0.13}]\text{O}_4$. Определен средний размер частиц наноструктурированного феррита, который составил $d_{\text{ND}} = 14$ нм. Исследованный феррит имеет ферромагнитную структуру в диапазоне температур 5-300 К.

6. Обнаружено значительное уменьшение температуры Кюри при приложении высокого давления для феррита $\text{Zn}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_4$ с барическим коэффициентом $dT_c/dP \approx -19$ К/ГПа. Определены параметры кристаллической и магнитной структуры исследованного феррита в широком диапазоне давлений и температур.

Список публикаций по теме диссертации

1. High pressure effects on the crystal and magnetic structure of nanostructured manganites $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$ / N.M. Belozeroва, S.E. Kichanov, Z. Jiráček, D.P. Kozlenko, M. Kačenka, O. Kaman, E.V. Lukin, B.N. Savenko // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V.646.–P.998–1003.
2. Role of Surface on Magnetic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ Nanocrystallites/ Z. Jiráček, M. Kačenka, O. Kaman, M. Maryško, N. M. Belozeroва, S. E. Kichanov, and D. P. Kozlenko // IEEE Transactions on Magnetics. – 2015. – V. 51, №11. – P. 1000204 (1-4).
3. Core-Shell Magnetic Structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ Nanocrystallites / N. M. Belozeroва, S. E. Kichanov, D. P. Kozlenko, O. Kaman and Z. Jiráček // IEEE Transactions on magnetics. – 2017. – V. 53, №11. – P. 2300905 (1-5).
4. Neutron diffraction study of the pressure and temperature dependence of the crystal and magnetic structures of $\text{Zn}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_4$ polycrystalline ferrite / D.P. Kozlenko, N.M. Belozeroва, S.S. Ata-Allah, S.E. Kichanov, M. Yehia, A. Hashhash, E.V. Lukin, B.N. Savenko // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – V. 449. – P. 44 – 48.
5. Neutron diffraction study of the crystal and magnetic structures of nanostructured $\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_{2.53}\text{O}_4$ ferrite / N.M. Belozeroва, S.E. Kichanov, D.P. Kozlenko, O. Kaman, Z. Jiráček, E.V. Lukin, B.N. Savenko // Journal of Nanoparticle Research. – 2020. – V. 22, №5. – P. 121 (1-9).
6. The crystal and magnetic structure of nanostructured manganite $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$ at high pressure / N.M. Belozeroва, S.E. Kichanov, Z. Jiráček, D.P. Kozlenko, O. Kaman, E.V. Lukin, B.N. Savenko // Materials Chemistry and Physics. – 2021. – V. 262. – P. 124310.

Литература

1. Structural and magnetic phase diagrams of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ / O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J.D. Jorgensen, S. Short // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – 2003. – Vol. 67. – № 9. – P. 944311-9443113.
2. Kozlenko D.P. High-pressure effects on the crystal and magnetic structure of manganites / D.P. Kozlenko, B.N. Savenko // Physics of Particles and Nuclei. – 2006. – Vol. 37. – № 1. – P. S1-12.

3. Hole concentration induced transformation of the magnetic and orbital structure in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama, M. Ohashi // *Physical Review B*. – 2018. – Vol. 60. – № 13. – P. 9506.
4. The magnetic and neutron diffraction studies of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nanoparticles prepared via molten salt synthesis / M. Kačenka, O. Kaman, Z. Jiráček, M. Maryško, P. Veverka, M. Veverka, S. Vratislav // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2015. – Vol. 221. – P. 364-372.
5. Structure and magnetism in the $\text{Pr}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ perovskites ($0 < x < 0.2$) / Z. Jirak, J. Hejtmanek, K. Knizek, Z. Jir // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – Vol. 250. – P. 275-287.
6. Salamon M.B. The physics of manganites: Structure and transport/ M.B. Salamon, M. Jaime // *Reviews of Modern Physics*. – 2001. – Vol. 73. – № 3. – P. 583-628.
7. Crystal and Magnetic Structures of Granular Powder Spinel Mn – Zn and Ni – Zn Ferrites / B.K. Argymbek, S.E. Kichanov, D.P. Kozlenko, E.V. Lukin, A.T. Morchenko, S.G. Dzhabarov, B.N. Savenko // *Magnetism*. – 2018. – Vol. 60. – № 9. – P. 1726-1732.
8. Hocheplied J.F. Nonstoichiometric Zinc Ferrite Nanocrystals: Syntheses and Unusual Magnetic Properties / J.F. Hocheplied, P. Bonville, M.P. Pileni // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – Vol. 104. – № 5. – P. 905-912.
9. Chen Q. Size-dependent superparamagnetic properties of MgFe_2O_4 spinel ferrite nanocrystallites / Q. Chen, Z.J. Zhang // *Applied Physics Letters*. – 1998. – Vol. 73. – № 21. – P. 3156-3158.
10. The superspin glass transition in zinc ferrite nanoparticles / O. Kaman, T. Kořínková, Z. Jiráček, M. Maryško, M. Veverka // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – Vol. 117. – № 17. – P. 1-5.
11. High pressure effects on the crystal and magnetic structure of nanostructured manganites $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$ / N.M. Belozerova, S.E. Kichanov, Z. Jiráček, D.P. Kozlenko, M. Kačenka, O. Kaman, E.V. Lukin, B.N. Savenko // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 646. – P. 998-1003.
12. Distribution of cations in nanosize and bulk Co-Zn ferrites / M. Veverka, Z. Jiráček, O. Kaman, K. Knížek, M. Maryško, E. Pollert, K. Závěta, A. Lančok, M. Dlouhá, S. Vratislav // *Nanotechnology*. – 2011. – Vol. 22. – № 34. – P. 345701.
13. Moke Spectra and Ultrahigh Density Data Storage Perspective of FePt Nanomagnet Arrays / D. Weller, S. Sun, C. Murray, L. Folks, A. Moser // *IEEE transactions on magnetics*. – 2001. – Vol. 37. – № 4. – P. 2185-2187.
14. Enhancement of coercivity in nanometer-size CoPt crystallites / S.H. Liou, S. Huang, E. Klimek, R.D. Kirby // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 85. – № 8. – P. 4333-4336.
15. Knobel M. Giant magnetoimpedance: concepts and recent progress. / M. Knobel and K. R. Pirota. // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2002. – Vol. 242. – P. 33-40.
16. Advances in the Preparation of Magnetic Nanoparticles by the Microemulsion Method / J.A. Lopez Perez, M.A. Lopez Quintela, J. Mira, J. Rivas, S.W. Charles // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – Vol. 101. – № 41. – P. 4-6.
17. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine / Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2003. – Vol. 36. – P. R167-R181.
18. Anderson P.W. Considerations on double exchange / P.W. Anderson, H. Hasegawa // *Physical Review*. – 1955. – Vol. 100. – № 2. – P. 675-681.

19. Birch F. Equation of state and thermodynamic parameters of NaCl to 300 kbar in the high-temperature domain / F. Birch // *Journal of Geophysical Research*. – 1986. – Vol. 91. – № B5, P. 04949.
20. Magnetic and neutron diffraction study of $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ perovskite manganite / B. Beznosov, A. Desnenko, L. Fertman, C. Ritter, D. Khalyavin // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2003. – Vol. 68. – № 5, P. 054109.
21. Magnetic phase transition in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$ manganite under pressure / S.E. Kichanov, D.P. Kozlenko, L.H. Khiem, N.X. Nghia, N.T.T. Lieu, M.T. Vu, E.V. Lukin, D.T. Khan, N.Q. Tuan, B.N. Savenko, N.T. Dang // *Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 528. – P. 110541.
22. Controlled Phase Separation in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ / P. Levy, F. Parisi, G. Polla, D. Vega, G. Leyva, H. Lanza, R.S. Freitas, L. Ghivelder // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 62. – № 10. – P. 6437-6441.
23. Ferromagnetic-antiferromagnetic transition in tetragonal $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_3$ / Z. Jirak, J. Hejtmanek, K. Knizek, M. Marysko, V. Sima, R. Sonntag // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2000. – Vol. 217. – P. 113-119.
24. Influence of surface and finite size effects on the structural and magnetic properties of nanocrystalline lanthanum strontium perovskite manganites / P. Žvátora, M. Veverka, P. Veverka, K. Knížek, E. Pollert, V. Král, G. Goglio, E. Duguet, K. Závěta, O. Kaman // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – Vol. 204. – P. 373-379.
25. Role of Surface on Magnetic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ Nanocrystallites / Z. Jirak, M. Kacenska, O. Kaman, M. Marysko, N.M. Belozeroва, S.E. Kichanov, D.P. Kozlenko // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2015. – Vol. 51. – № 11. – P. 1-4.
26. Pressure-induced structural transformations, orbital order and antiferromagnetism in $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ / D.P. Kozlenko, N.T. Dang, S.E. Kichanov, E.V. Lukin, K. Knizek, Z. Jiráček, L.S. Dubrovinsky, V.I. Voronin, B.N. Savenko // *The European Physical Journal B*. – 2013. – Vol. 86. – № 8. – P. 360.
27. Effect of size reduction on the ferromagnetism of the manganite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.33$) / T. Sarkar, A. K. Raychaudhuri, A. K. Bera, S.M. Yusuf // *New Journal of Physics*, 2010. – Vol. 12. – № 12. – P. 123026.
28. On the compressibility of ferrite spinels: A high-pressure X-ray diffraction study of MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}$) / E. Greenberg, G.K. Rozenberg, W. Xu, R. Arielly, M.P. Pasternak, A. Melchior, G. Garbarino, L.S. Dubrovinsky // *High Pressure Research*. – 2009. – Vol. 29. – № 4. – P. 764-779.
29. Kaiser M. Mössbauer effect and dielectric behavior of $\text{Ni}_x\text{Cu}_{0.8-x}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ compound / M. Kaiser, S.S. Ata-Allah // *Materials Research Bulletin*. – 2009. – Vol. 44. – № 6. – P. 1249-1255.
30. Neutron diffraction studies of the diluted spinel ferrite $\text{Zn}_x\text{Mg}_{0.75-x}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ / S.M. Yunus, H.S. Shim, C.H. Lee, M.A. Asgar, F.U. Ahmed, A.K.M. Zakaria // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2001. – Vol. 232. – № 3. – P. 121-132.
31. Ata-Allah S.S. Jahn-Teller effect and superparamagnetism in zn substituted copper-gallate ferrite / S.S. Ata-Allah, A. Hashhash // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – Vol. 307. – № 2. – P. 191-197.
32. Leung L.K. Low-temperature mössbauer study of a nickel-zinc ferrite: $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ / L.K. Leung, B.J. Evans, A.H. Morrish // *Physical Review B*. – 1973. – Vol. 8. – № 1. – P. 29-43.
33. Neutron diffraction study of the crystal and magnetic structures of nanostructured $\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_{2.53}\text{O}_4$ ferrite / N.M. Belozeroва, S.E. Kichanov, D.P. Kozlenko, O. Kaman, Z.

Jiráček, E.V. Lukin, B.N. Savenko // Journal of Nanoparticle Research. – 2020. – Vol. 22. – № 5. – P 1-9.

34. Zn-substituted iron oxide nanoparticles from thermal decomposition and their thermally treated derivatives for magnetic solid-phase extraction / L. Kubíčková, J. Koktan, T. Kořínková, M. Klementová, T. Kmječ, J. Kohout, A. Weidenkaff, O. Kaman // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Vol. 498. – P. 166083.