

УДК 546.711'54-31+548.73+543.421/.424

## СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ГАУСМАНІТУ ( $Mn_3O_4$ ), ОТРИМАНОГО З ВИКОРИСТАННЯМ ІНДУКЦІЙНОГО НАГРІВАННЯ

С. Неділько<sup>1</sup>, І. Фесич<sup>1</sup>, О. Дзязько<sup>1</sup>, В. Голубцов<sup>1</sup>, В. Дрозд<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна,  
e-mail: fesych@univ.kiev.ua

<sup>2</sup>Center for Study of Matter at Extreme Conditions (CeSMEC),  
Florida International University,  
VH-150, University Park, Miami, Florida 33199, USA  
e-mail: vdrozd@gmail.com

Методом вторинного індукційного нагрівання карбонатного прекурсору синтезовано нанокристалічний  $Mn_3O_4$ . Параметри елементарної комірки та координати атомів манган оксиду уточнено порошковою рентгенівською дифракцією за методом Рітвельда (просторова група  $I4_1/amd$ ,  $a = 5,7588(1)$ ,  $c = 9,4645(1)$  Å та  $V = 313,88(7)$  Å<sup>3</sup>). Спектроскопічні властивості одержаної сполуки досліджено з використанням методів ІЧ-спектроскопії, спектроскопії комбінаційного розсіювання, дифузного відбиття та електронного парамагнітного резонансу. З'ясовано, що манган перебуває в структурі у різних валентних станах та має різне локальне кисневе оточення.

*Ключові слова:* індукційне нагрівання, спектроскопічні дослідження, гаусманіт.

Оксиди мангану сьогодні широко використовують як каталізатори, паливні елементи, вихідні компоненти для одержання феритів тощо [1–3]. Одним із чинників, що зумовлює значний прикладний аспект у дослідженні таких сполук, є здатність  $MnO_x$  кристалізуватися в різних структурних типах, з різним вмістом мангану в ступенях окиснення +2, +3, +4 [4]. За кімнатної температури  $Mn_3O_4$  має структуру правильної шпінелі, причому йони  $Mn^{2+}$  утворюють з атомів кисню тетраедр, а йони  $Mn^{3+}$  – октаедр. Наявність ян-телерівського йона  $Mn^{3+}$  зумовлює тетрагональну дисторсію шпінельної структури [5]. Залежно від технологічних вимог, які ставлять до кінцевого матеріалу, вибирають той чи інший метод синтезу  $Mn_3O_4$ .

Останнім часом запропоновано новий метод синтезу різних неорганічних наноматеріалів з використанням методу індукційного нагрівання, який має низку переваг, а саме: простоту, екологічну безпечність, низьку собівартість, мінімальні енергозатрати, і дає змогу проводити синтез за кілька хвилин з рівномірним розподілом тепла безпосередньо по об'єму зразка. Високочастотне індукційне нагрівання успішно застосовано для одержання таких матеріалів, як вуглецеві нанотрубки (CNT), нанодропи оксиду цинку та інших одновимірних (1-D) наноструктур [6–9].

Наша мета полягала у визначенні оптимальних умов синтезу  $Mn_3O_4$  з використанням індукційного нагрівання та дослідження його оптичних властивостей.

Для синтезу нанокристалічного  $Mn_3O_4$  як прекурсор використано карбонат мангану, який попередньо одержано осадженням манган (II) нітрату 1М розчином натрій карбонату. Осад відфільтрували, промивали дистильованою водою та висушували на повітрі. Потім шихту поміщали в лабораторну індукційну піч, схема якої зображена на рис. 1.

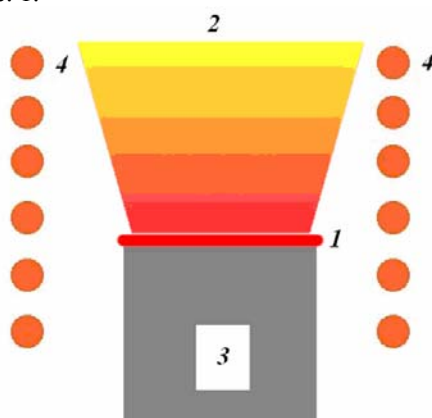


Рис. 1. Схематичне зображення вертикальної індукційної печі (лабораторна установка); 1 – пластинка нікелю, 2 – корундовий тигель із карбонатним прекурсором, 3 – керамічний тримач, 4 – котушка індуктивності

Зразок ( $MnCO_3$ ) не є магнітним або провідним матеріалом, тому для термолізу використовували метод вторинного індукційного нагрівання. Оскільки магнітне поле робить неможливим контактне вимірювання температури (наприклад, за допомогою термопари), то температуру контролювали лазерним пірометром DT-8869. Згідно з [10], оптимальною температурою одержання синтетичного гаусманіту є  $1\ 000\ ^\circ C$ . Термообробка за цієї температури тривала близько 20 хв. Експресність та низька енергозатратність запропонованого способу дає значні переваги порівняно з прожарюванням у печах електроопору.

Масив порошкових даних для уточнення структурних параметрів отримано на дифрактометрі Shimadzu LabX XRD-6000 ( $Cu_{K\alpha}$ -випромінювання,  $\lambda = 1,54056\ \text{\AA}$ , діапазон кутів  $10 \leq 2\theta \leq 110^\circ$ ). Параметри профілю та структури уточнювали повнопрофільним методом Рітвельда. Фазовий аналіз засвідчив відсутність домішкових фаз і підтвердив фазову індивідуальність синтезованого гаусманіту. Дані порошкової дифракції проіндексовано в тетрагональній сингонії (просторова група  $I4_1/amd$ ) [11]. Усі розрахунки виконано з використанням комплексу програм FullProf [12].

Таблиця 1

Уточнені координати атомів у структурі синтетичного гаусманіту  $Mn_3O_4$

Атом	ПСТ	x	y	z
Mn(I)	4a	0	1/4	0,875(1)
Mn(II)	8d	0	1/2	1/2
O(I)	16h	0	0,472(1)	0,256(3)

Таблиця 2

Анізотропні параметри зміщення атомів у структурі синтетичного гаусманіту  $Mn_3O_4$ 

Атом	$B_{11}, \text{Å}^2$	$B_{22}, \text{Å}^2$	$B_{33}, \text{Å}^2$	$B_{12} = B_{13}, \text{Å}^2$	$B_{11}, \text{Å}^2$
Mn(I)	0,013(3)	0,013(3)	0,005(1)	0	0
Mn(II)	0,010(4)	0,009(1)	0,004(1)	0	0
O(I)	0,018(5)	0,019(2)	0,007(1)	0	0,006(2)

Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка зображено на рис. 2. Анізотропні параметри зміщення та координати атомів у структурі  $Mn_3O_4$  наведено в табл. 1 та 2, відповідно. Підтвердженням правильності вибраної моделі слугує критерій  $\chi^2 = 2,08$  та фактори достовірності  $R_B(\%) = 4,75$  і  $R_F(\%) = 3,60$ . Уточненні параметри елементарної комірки сполуки  $Mn_3O_4$ :  $a = 5,7588$  (1)  $\text{Å}$ ,  $c = 9,4645$  (1)  $\text{Å}$  і  $V = 313,88$ (7)  $\text{Å}^3$ ,  $Z = 4$ .

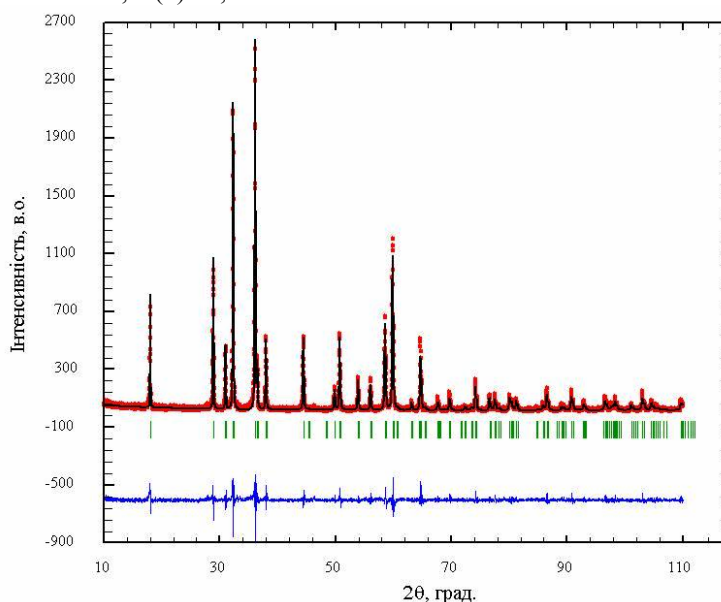


Рис. 2. Експериментальна (кільця), розрахована (лінія) та різницєва між експериментальною і розрахованою (унизу) дифрактограми нанокристалічного гаусманіту  $Mn_3O_4$ .

Вертикальні риски відображають положення брегівських відбиттів

Розміри кристалітів (область когерентного розсіювання (ОКР)) розраховували за формулою Шеррера [13] із розширення дифракційного піка (211). Як еталонний зразок використовували монокристалічний силіцій кваліфікації “осч”. Середній розмір ОКР дорівнює близько 70 нм, що свідчить про нанокристалічність синтезованого гаусманіту.

ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили на приладі Nicolet 4700 FT-IR в таблетках з KBr в інтервалі  $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$ . На ІЧ-спектрі  $Mn_3O_4$  (рис. 3) в інтервалі  $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$  вдається зафіксувати три інтенсивні піки. Коливання при  $630\text{ см}^{-1}$  належить до валентних вібрацій  $Mn^{2+}\text{--}O^{2-}$  зв'язку в тетраедричному оточенні ( $\nu_{M(1)-O}$ ), тоді як мода з хвильовим числом  $525\text{ см}^{-1}$  відповідає деформаційним коливанням

$\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}$  в октаедричній координації ( $\delta_{\text{M(II)-O}}$ ). Третя смуга розташована в короткохвильовій ділянці при  $415 \text{ cm}^{-1}$ , яка може бути зумовлена валентними коливаннями  $\text{Mn}^{3+}$  в октаедричному кисневому оточенні ( $\nu_{\text{M(II)-O}}$ ). Наші результати добре відповідають літературним даним [14].

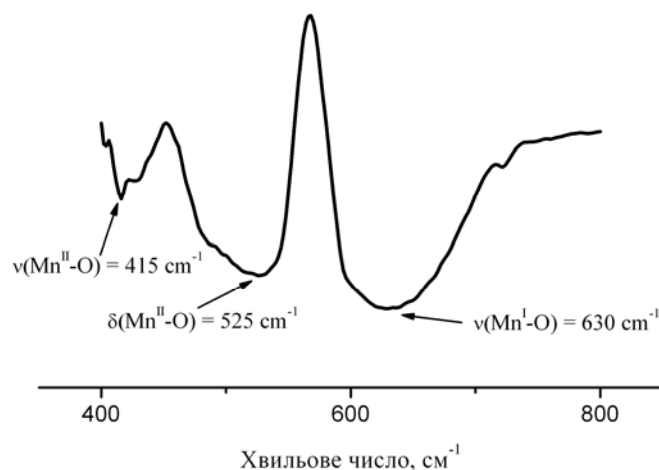
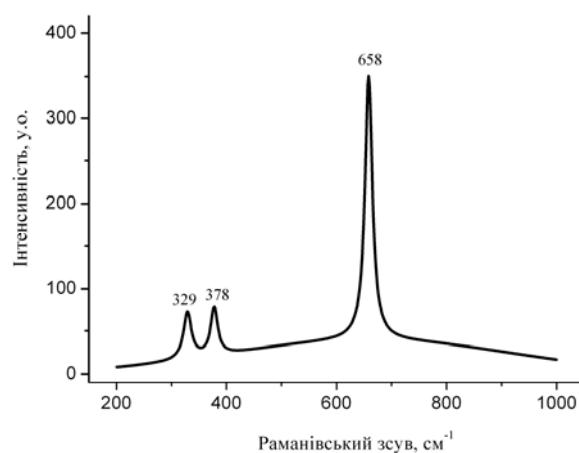


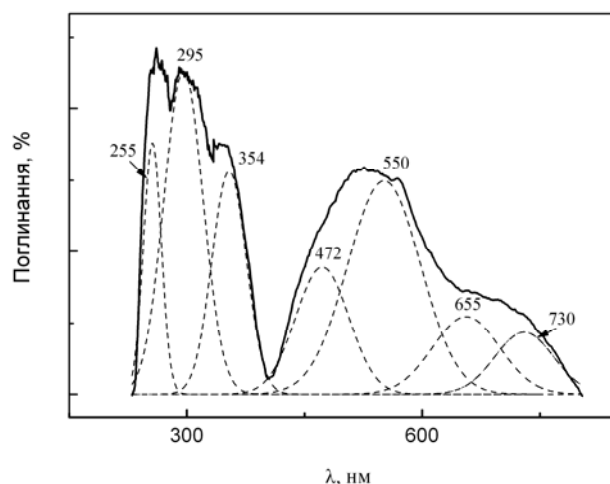
Рис. 3. ІЧ-спектр  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , синтезованого з карбонатного прекурсору методом вторинного індукційного нагрівання.

Наявність на ІЧ-спектрі  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  малоінтенсивних плечей при 430, 485 та  $\approx 600 \text{ cm}^{-1}$  може бути зумовлена, як стверджено в [15], наявністю наночастинок складу  $2\text{MnO}-\text{MnO}_2$ . Оскільки  $\text{Mn}^{3+}$  частково диспропорціонує на  $\text{Mn}^{2+}$  та  $\text{Mn}^{4+}$ , то можна констатувати, що в синтетичному гаусманіті манган є у трьох ступенях окиснення:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  та  $\text{Mn}^{4+}$ , а загальний склад оксиду можна записати так:  $\text{Mn}_{1-x}^{2+}\text{Mn}_{2-2x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_4$ .

Спектри комбінаційного розсіювання (КР) світла збуджували  $\text{Ar}^+$  лазером (Spectra Physics, модель 177G02) з довжиною хвилі 514 нм та реєстрували за допомогою голографічного спектрографа (модель HoloSpec fl1.8i, Kaiser Optical Systems) з CCD детектором з термоелектричним охолодженням (роздільна здатність –  $4 \text{ cm}^{-1}$ ). Час експозиції становив 10 хв. Експеримент проводили за кімнатної температури. Спектр КР  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (рис. 4) містить характеристичний для всіх сполук зі структурою шпінелі пік при  $658 \text{ cm}^{-1}$  [16]. Його відносять до коливальної моди  $A_{1g}$ , яка відповідає вібраціям двовалентного мангану в тетраедричній координації. Також на спектрі вдалося зафіксувати слабкі сигнали при 329 та  $378 \text{ cm}^{-1}$ . Ці результати узгоджуються з попередніми дослідженнями [17, 18].

Рис. 4. Спектр комбінаційного розсіювання  $Mn_3O_4$ 

Електронний стан іонів мангану визначали за спектрами дифузного відбиття (СДВ), які отримували на спектрометрі UV VIS “Specord M-40”, використовуючи оксид магнію як стандарт відбиття. Результат апроксимації експериментального спектра дифузного відбиття для нанокристалічного  $Mn_3O_4$  сімома лініями гаусової форми дав змогу виділити експериментальні криві поглинання, спектральні положення максимумів яких зображено на рис. 5. Наприклад, в ультрафіолетовій ділянці є смуги перенесенням заряду  $O^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$  (255 та 295 нм) та  $O^{2-} \rightarrow Mn^{3+}$  (354 нм) [19]. Смуги при 550, 655 та 730 нм у видимій ділянці пов’язані з  $d-d$ -переходом  $Mn^{3+}$ , а саме  ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$ ,  ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5E_g$  та  ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$ , відповідно [20]. Поглинання з максимумом 472 нм, як стверджують у працях [14, 15], відповідає смугі перенесення заряду  $O^{2-} \rightarrow Mn^{4+}$ . Отже, СДВ підтверджує результати ІЧ-спектроскопії, що стосуються можливого диспропорціонування  $Mn^{3+}$ .

Рис. 5. Електронний спектр дифузного відбиття порошку  $Mn_3O_4$  в УФ та видимому діапазонах спектра.

Суцільна лінія – експериментальний спектр, штрихові лінії – апроксимовані Гаусові криві.

Спектр електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) реєстрували у вигляді залежності першої похідної інтенсивності поглинання  $dE/dH$  від напруженості магнітного поля  $H$  на спектрометрі Adani CMS-8400 (X-діапазон) за кімнатної температури. Значення  $g$ -фактора розраховували за формулою  $h\nu = g\beta H_r$ , де  $h$  – стала Планка;  $\nu$  – робоча частота спектрометра (9,4 ГГц);  $\beta$  – магнетон Бора;  $H_r$  – резонансна напруженість поля. Спектр ЕПР нанокристалічного  $Mn_3O_4$ , одержаного методом індукційного нагрівання, містить одну резонансну лінію з фактором спектроскопічного розщеплення  $g_{\text{ef.}} = 2,32$  (рис. 6), що добре узгоджується з літературними джерелами [11, 21] і свідчить про наявність у структурі парамагнітних центрів – іонів  $Mn^{2+}$  ( $S = 5/2$ ). Наявність обмінних взаємодій між валентними ( $Mn^{2+}$ - $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ - $Mn^{3+}$ ) та спіновими станами йонів мангану й утворення кластерів із  $Mn^{2+}$ -іонів [22] приводить до значного розширення сигналу ЕПР ( $\Delta H = 640$  Гс).

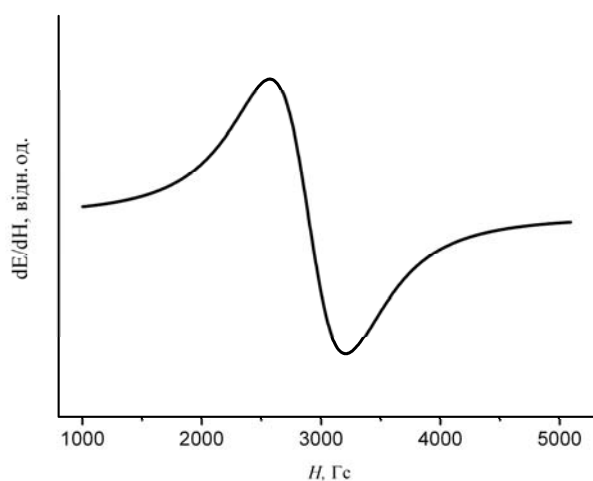


Рис. 6. Спектр ЕПР нанокристалічного  $Mn_3O_4$ , одержаного методом індукційного нагрівання.

Отже, з використанням вторинного індукційного нагрівання манган (II) карбонату синтезовано нанокристалічний  $Mn_3O_4$  із середнім розміром ОКР 70 нм та вивчено його оптичні властивості. Доведено перспективність використання запропонованого способу для одержання інших оксидних наноматеріалів. Наявність різних валентних форм мангану ( $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  та  $Mn^{4+}$ ) у структурі гаусманіту підтверджено спектроскопічними методами. За допомогою ІЧ-спектроскопії та СДВ запропоновано склад одержаного оксиду  $Mn_{1+x}^{2+}Mn_{2-2x}^{3+}Mn_x^{4+}O_4$ .

Роботу виконано в рамках держбюджетної теми № 11БФ037-01 “Синтез неорганічних та координаційних сполук для створення нових функціоналізованих матеріалів”. Автори висловлюють подяку доценту кафедри неорганічної хімії, доктору хімічних наук І.В. Затовському за допомогу в проведенні дифракційних досліджень.

1. *Zang W., Yang Z., Liu Y.* et al. Controlled synthesis of  $Mn_3O_4$  nanocrystallites and  $MnOOH$  nanorods by a solvothermal method // *J. Cryst. Growth*. 2004. Vol. 263. P. 394–399.
2. *Zhou G., Rong F., Xian-Hui C.* et al. A simple direct preparation of nanocrystalline  $\gamma$ - $Mn_2O_3$  at ambient temperature // *Inorg. Chem. Commun.* 2001. Vol. 4. P. 294–296.
3. *Weixin Z., Cheng W., Xiaoming Z.* et al. Low temperature synthesis of nanocrystalline  $Mn_3O_4$  by a solvothermal method // *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 117. P. 331–335.
4. *Fritsch S., Sarrias J., Rousset A.* et al. Low-temperature oxidation of  $Mn_3O_4$  hausmannite // *Mater. Res. Bull.* 1998. Vol. 33. P. 1185–1194.
5. *Gorbenko O.Y., Graboy I.E., Amelichev V.A.* et al. The structure and properties of  $Mn_3O_4$  thin films grown by MOCVD // *Solid State Commun.* 2002. Vol. 124. P. 15–20.
6. *Shen G., Chen D., Bando Y.* et al. One-Dimensional (1-D) Nanoscale Heterostructures // *J. Mater. Sci. Technol.* 2008 Vol. 24. P. 541–549.
7. *Kim S.W., Khalilw Khalil A.-R.* High-Frequency Induction Heat Sintering of Mechanically Alloyed Alumina-Yttria-Stabilized Zirconia Nano-Bioceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 89. P. 1280–1285.
8. *Sosnowchik B.D., Lin L.* Rapid synthesis of carbon nanotubes via inductive heating // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. P. 193112-1–193112-3.
9. *Luo L., Sosnowchik B.D., Lin L.* Room temperature fast synthesis of zinc oxide nanowires by inductive heating // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90. P. 093101-1–093101-3.
10. *Ursu I., Alexandrescu R., Mihailescu I.N.* et al. Kinetic evolution during the laser/thermal preparation of  $Mn_3O_4$  from  $MnCO_3$  // *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 1986. Vol. 19. P. 825–829.
11. *Dhaouadi H., Ghodbane O., Hosni F.* et al.  $Mn_3O_4$  Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Dielectric Properties // *ISRN Spectroscopy*. 2012. P. 1–8.
12. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter 2001. Vol. 26. P. 12–19.
13. *Scherrer P.* Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen // *Nachr. Ges. Wissen. Gottingen. Math.-Phys. Kl.* 1918. Bd. 26. S. 98–100.
14. *Hao X., Zhao J., Li Y.* et al. Mild aqueous synthesis of octahedral  $Mn_3O_4$  nanocrystals with varied oxidation states // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2011. Vol. 374. P. 42–47.
15. *Raj A.M.E., Victoria S.G., Jothy V.B.* et al. XRD and XPS characterization of mixed valence  $Mn_3O_4$  hausmannite thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique // *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. P. 2920–2926.
16. *Julien C.M., Massot M., Poinsignon C.* Lattice vibrations of manganese oxides Part I. Periodic structures // *Spectrochim. Acta*. 2004. Vol. A60. P. 689–700.
17. *Ristic' M., Music' S., Popovic' S.* et al. Synthesis and long-term phase stability of  $Mn_3O_4$  nanoparticles // *J. Mol. Struct.* 2013. Vol. 1044. P. 255–261.

18. *Mironova-Ulmane N., Kuzmin A., Grube M.* Raman and infrared spectromicroscopy of manganese oxides // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 480. P. 97–99.
19. *Vazquez-Olmos A., Redon R., Rodriguez-Gattorno G.* et al. One-step synthesis of  $Mn_3O_4$  nanoparticles: Structural and magnetic study // *J. Coll. Interf. Sci.* 2005. Vol. 291. P. 175–180.
20. *Boyero Macstre J., Fernandez Lopez E., Gallardo-Amores J.M.* et al. Influence of tile synthesis parameters on the structural and textural properties of precipitated manganese oxides // *Int. J. Inorg. Mater.* 2001. Vol. 3 P. 889–899.
21. *Du J., Gao Y., Chai L.* et al. Hausmannite  $Mn_3O_4$  nanorods: synthesis, characterization and magnetic properties // *Nanotechnology.* 2006. Vol. 17. P. 4923–4928.
22. *Jung H.K., Park D.S., Park Y.C.* Preparation and EPR Characteristics of  $ZnGa_2O_4:Mn$  Phosphor // *Bull. Korean Chem. Soc.* 1998. Vol. 19. P. 1320–1325.

## SPECTROSCOPIC STUDY OF NANOCRYSTALLINE HAUSMANNITE ( $Mn_3O_4$ ) PREPARED USING INDUCTION HEATING

S. Nedilko<sup>1</sup>, I. Fesych<sup>1</sup>, A. Dzyazko<sup>1</sup>, V. Golubtsov<sup>1</sup>, V. Drozd<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
Volodymyrska Str., 64/13, 01601 Kyiv, Ukraine,  
e-mail: fesych@univ.kiev.ua*

<sup>2</sup>*Center for Study of Matter at Extreme Conditions (CeSMEC), Florida International  
University, VH-150, University Park, Miami, Florida 33199, USA,  
e-mail: vdrozd@gmail.com*

Nanocrystalline  $Mn_3O_4$  was prepared by secondary inductive heating of manganese carbonate mixture in the temperature interval 1000 – 1050°C during 20 min. XRD data of  $Mn_3O_4$  were refined in the tetragonal system (space group  $I4_1/amd$ ). An excellent agreement between experimental and calculated patterns is obtained ( $\chi^2 = 2.08$ ). The refined cell parameters of  $Mn_3O_4$  structure are  $a = 5.7588(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.4645(1) \text{ \AA}$ , and  $V = 313.887(7) \text{ \AA}^3$ . The structure was refined according to these parameters:  $R_B(\%) = 4.75$  and  $R_F(\%) = 3.60$ .

The crystallite sizes were calculated from the (211) diffraction peak using the Debye-Scherrer formula and are about 70 nm. The formation of  $Mn_3O_4$  nanoparticles is confirmed.

Spectroscopic properties of synthesized compound by means infrared (IR) spectroscopy, Raman and diffuse reflectance spectroscopy (DRS), electron paramagnetic resonance (EPR) were investigated.

IR spectrum of  $Mn_3O_4$  nanoparticles displays three intense absorption bands in the range of 400–800  $cm^{-1}$ . The vibration frequency located at 628  $cm^{-1}$  is characteristic of Mn-O stretching modes in tetrahedral sites, whereas the vibration frequency at 526  $cm^{-1}$  corresponds to the distortion vibration of Mn-O in an octahedral environment. The third vibration band, located at 416  $cm^{-1}$ , can be attributed to the vibration of manganese species ( $Mn^{3+}$ -O) in the octahedral site of  $Mn_3O_4$ .



The Raman signal in tetragonal hausmannite  $Mn_3O_4$  consists of a very sharp peak at about  $660\text{ cm}^{-1}$ . In the UV-Vis spectrum of manganese (II, III) oxide were able to identify several regions: from 200 to 410 nm attributed to the allowed  $O^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$  and  $O^{2-} \rightarrow Mn^{3+}$  charge transfer transitions; from 410 to 800 nm can be reasonably related to  $d-d$  transitions on octahedral  $Mn^{3+}$  species.

Paramagnetic properties of  $Mn_3O_4$  nanoparticles were studied by the EPR technique. The spectra mainly consist in one resonance line centered at  $g_{eff} = 2.33$  that characterizes the paramagnetic center ( $Mn^{2+}$ ). The broad EPR line seems to be originating from the electrostatic and dipolar interactions between the manganese ions with mixed valence states.

*Key words:* induction heating, spectroscopic investigations, hausmannite.

### СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГАУСМАНИТА ( $Mn_3O_4$ ), ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДУКЦИОННОГО НАГРЕВА

С. Неділько<sup>1</sup>, І. Фесич<sup>1</sup>, А. Дзязько<sup>1</sup>, В. Голубцов<sup>1</sup>, В. Дрозд<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
ул. Владимирская 64/13, 01601 Киев, Украина,  
e-mail: fesyich@univ.kiev.ua

<sup>2</sup>Center for Study of Matter at Extreme Conditions (CeSMEC), Florida International  
University, VH-150, University Park, Miami, Florida 33199, USA,  
e-mail: vdrozdz@gmail.com

Методом вторичного индукционного нагрева карбонатного прекурсора синтезировано нанокристаллический  $Mn_3O_4$ . Параметры элементарной ячейки и координаты атомов оксида марганца уточнено порошковой рентгеновской дифракцией с использованием метода Ритвельда (пространственная группа  $I4_1/amd$ ,  $a = 5,7588(1)$ ,  $c = 9,4645(1)$  Å и  $V = 313,88(7)$  Å<sup>3</sup>). Спектроскопические свойства полученного соединения исследовано методами инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, диффузного отражения и электронного парамагнитного резонанса. Найдено, что марганец находится в структуре в различных валентных состояниях и имеет разное локальное кислородное окружение.

*Ключевые слова:* индукционный нагрев, спектроскопические исследования, гаусманит.

Стаття надійшла до редколегії 08.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013