

Магнитные свойства сложных оксидов $\text{Ba}_6\text{Ni}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$ ($x = 2, 3, 4$) семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$

© М.А. Мелкозерова¹, Е.В. Заболоцкая¹, Д.Г. Келлерман¹, А.С. Семенова¹,
Е.Ю. Медведев², Г.В. Базуев¹

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: melkozzerova@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 18 мая 2010 г.)

Методами электронного парамагнитного резонанса и магнитной восприимчивости исследованы магнитные взаимодействия в квазиодномерных сложных оксидах $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_6\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_6\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{O}_{15}$. Обнаружено, что в соединениях $\text{Ba}_6\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_6\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{O}_{15}$ наблюдается значительное понижение магнитных моментов по сравнению с теоретическими, а также их зависимость от температуры. Результаты интерпретированы в предположении наличия в структуре ионов Ni^{3+} , строение энергетических уровней которых может приводить к подобным аномалиям.

1. Введение

Сложные оксиды общей формулы $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ (A — щелочно-земельный металл (ЩЗМ), A' — редкоземельный элемент, щелочно-земельный или d -металл, B — d -металл, m — число слоев $[A_3O_9]$, приходящееся на элементарную ячейку, n — количество слоев $[A_3A'O_6]$), называемые в литературе семейством квазиодномерных оксидов [1–8], представляют интерес в качестве модельных объектов с выраженной анизотропией магнитных свойств.

Структура этих соединений формируется в результате гексагональной упаковки слоев $[A_3O_9]$ и $[A_3A'O_6]$. Катионы B расположены в октаэдрических позициях между слоями. В структуре можно выделить вытянутые вдоль оси z цепочки из соединенных гранями октаэдров $[BO_6]$ и тригональных призм $[A'O_6]$. Каждая такая цепочка окружена шестью параллельными цепочками из ионов ЩЗМ $[A]$. В зависимости от последовательности упаковки слоев $[A_3O_9]$ и $[A_3A'O_6]$ реализуются структуры с различным чередованием октаэдров и призм в цепочках. Например, для $A_3A'BO_6$ ($n = 1, m = 0$ в формуле семейства) в цепочках на один октаэдр приходится одна тригональная призма. Для $A_6A'B_4O_{16}$ ($n = 1, m = 1$) характерно чередование тетрамеров октаэдров $[BO_6]_4$ и одиночных тригональных призм $[A'O_6]$ (рис. 1). Такое строение квазиодномерных оксидов родственно структуре BaNiO_3 ($n = 0, m = 1$). В системе Ba-Ni-Mn-O к настоящему времени выделено два соединения, принадлежащих рассматриваемому семейству, $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$ [1] и $\text{Ba}_6\text{Ni}_5\text{O}_{15}$ [9].

Особенности кристаллического строения $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ (а именно наличие сформированных из октаэдров и призм цепочек с атомами переходных металлов внутри) обуславливают

выраженную анизотропию магнитных свойств. С учетом структурных особенностей данных соединений можно выделить три пути для реализации обмена: обмен внутри групп катионов, расположенных в октаэдрических позициях (димеров, тримеров и т. д.), обмен между ними при участии катионов, расположенных в тригональных призмах (внутрицепочечный обмен), и междоцепочечное связывание, предполагающее взаимодействие между различными цепочками, разделенными катионами ЩЗМ. Тройные оксиды $A_{3n+3m}A'_n\text{Mn}_{3m+n}O_{9m+6n}$ (A — Ca, Sr, Ba; A' — Ni, Zn, Cu) при температурах, существенно превышающих температуру жидкого гелия, как правило, характеризуются обменными взаимодействиями, идущими по антиферромагнитному типу и локализующимися внутри цепочек $[(A', B)O_6]$ [1–8]. В случае оксидов, содержащих никель и марганец, антиферромагнитное упорядочение при температурах, близких к температуре жидкого гелия,

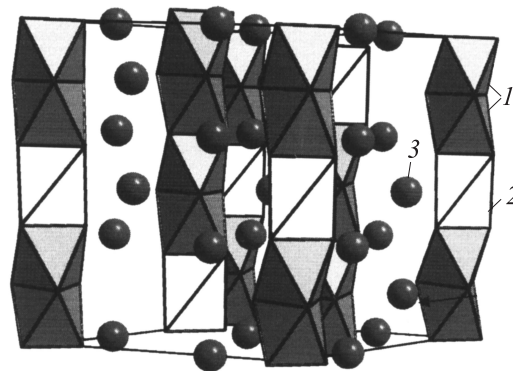


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$. Цепочки объединенных гранями октаэдров $[\text{MnO}_6]$ (1) и тригональных призм $[\text{NiO}_6]$ (2), разделенные ионами Ba^{2+} (3).

обнаружено для Ca_3NiMnO_6 [3] и $Sr_4NiMn_2O_9$ [2,4]. В этих соединениях, так же как и в $Ba_6NiMn_4O_{15}$ [1], октаэдрические позиции заняты катионами Mn^{4+} , а тригонально-призматические — катионами Ni^{2+} . В отличие от Ca_3NiMnO_6 и $Sr_4NiMn_2O_9$, температурная зависимость магнитной восприимчивости $Ba_6NiMn_4O_{15}$ не имеет экстремумов вплоть до 2 К [1].

Для $Sr_4NiMn_2O_9$ установлено заниженное значение константы Кюри C ($C = 3.84 \text{ emu} \cdot \text{K/mol}$) по сравнению с теоретическим, рассчитанным для валентной комбинации $Ni^{2+}-2Mn^{4+}$ и равным $3.95 \text{ emu} \cdot \text{K/mol}$ [2,4]. По мнению авторов [2] это связано со смещением части катионов Ni^{2+} из центра тригональных призм на грани и приобретением ими в плоскоквадратном окружении нулевого спина. Низкие значения магнитного момента были установлены и для никелатов бария состава $BaNi_{0.83}O_{2.5}$ и $BaNi_{0.86}O_{2.36}$ [9,10], обладающих, в отличие от диамагнитного $BaNiO_3$ [11] парамагнитными свойствами. Никелат, описанный в [9] как $BaNi_{0.85}O_{2.5}$, в действительности представляет собой оксид $Ba_6Ni_5O_{15}$. Эффективный магнитный момент, найденный из измерений магнитной восприимчивости, в области выполнимости закона Кюри–Вейсса составляет $1.09 \mu_B$ [9]. По мнению авторов [9] никель находится в этом соединении в трех степенях окисления: одна треть в виде $Ni^{4+} (t_{2g}^6 e_g^0)$ в низкоспиновом состоянии, одна треть в виде $Ni^{3+} (t_{2g}^6 e_g^1)$ также в низкоспиновом состоянии и одна шестая — в виде $Ni^{2+} (t_{2g}^6 e_g^2)$. Катионы Ni^{3+} и Ni^{4+} располагаются в октаэдрических позициях, Ni^{2+} — в тригонально-призматических.

В настоящей работе представлены результаты исследования магнитных взаимодействий в сложных оксидах $Ba_6Ni_2Mn_3O_{15}$ и $Ba_6Ni_3Mn_2O_{15}$, в которых часть октаэдрических позиций наряду с катионами Mn^{4+} занимают также катионы никеля: на четверть в $Ba_6Ni_2Mn_3O_{15}$ и наполовину в $Ba_6Ni_3Mn_2O_{15}$. Отметим, что каких-либо сведений о никель-марганцевых квазиодномерных оксидах, содержащих в октаэдрических позициях одновременно катионы обоих металлов, в литературе нет. Представляло также интерес определить валентное состояние никеля. Исследование проводили с помощью взаимодополняющих методов, метода ЭПР и метода магнитной восприимчивости. Если ЭПР-спектроскопия позволяет получить подробную информацию о локальных взаимодействиях, то измерение магнитной восприимчивости дает общую картину всех типов взаимодействий, существующих в системе. Методом ЭПР исследованы также обменные взаимодействия в $Ba_6NiMn_4O_{15}$. Результаты сопоставлены с данными по магнитной восприимчивости [1].

2. Образцы и методики эксперимента

Образцы состава $Ba_6NiMn_4O_{15}$, $Ba_6Ni_2Mn_3O_{15}$ и $Ba_6Ni_3Mn_2O_{15}$ получали по цитратной технологии. Смеси исходных веществ $BaCO_3$ (осч), NiO (осч)

и Mn_2O_3 (ч), взятые в стехиометрических количествах, растворяли в 3.5 М азотной кислоте, после чего добавляли кристаллогидрат лимонной кислоты в количестве, достаточном для комплексообразования. Полученный раствор выпаривали до образования сухого остатка, который затем ступенчато прокачивали в интервале 300–1000°C. Заключительный отжиг проводили при 1300°C в течение 16 h. Фазовый состав контролировали рентгенографически (ДРОН-3, $Cu K_\alpha$ -излучение). Согласно данным рентгенофазового анализа, образцы $Ba_6Ni_2Mn_3O_{15}$ и $Ba_6Ni_3Mn_2O_{15}$ после отжига на заключительной стадии в качестве примеси содержали NiO . Интенсивность дифракционных линий NiO на рентгенограммах не превышала 3%. Спектры ЭПР снимали в X -диапазоне на спектрометре CMS 8400 в интервале температур 150–450 К. Измерения магнитной восприимчивости в интервале температур 80–300 К проводили по методу Фарадея.

3. Обсуждение результатов

На рис. 2 представлена рентгенограмма $Ba_6Ni_2Mn_3O_{15}$. Уточнение кристаллической структуры $Ba_6NiMn_4O_{15}$, $Ba_6Ni_2Mn_3O_{15}$ и $Ba_6Ni_3Mn_2O_{15}$ проведено с помощью метода полнопрофильного анализа Ритвельда [12]. Структура описана как несоизмерная с помощью двух параметров c (пространственная группа $P321$). Несоразмерность в данном семействе оксидов связана с нарушением последовательности упаковки слоев $[A_3O_9]$ и $[A_3A'O_6]$ и, как следствие, нарушением чередования октаэдров и тригональных призм в цепочках. Это приводит к несоответствию периода повторяемости вдоль оси z подсистемы октаэдров и призм $[(A', B)O_6]$ периоду подсистемы $[A]$, образованной ионами ЦЗМ. Описывать такую решетку удобно с помощью метода композитной структуры, рассматривающего две эти подсистемы в отдельности и характеризующего их независимыми параметрами c : c_1 для подсистемы $[(A', B)O_6]$ и c_2 для $[A]$ [2,5]. Параметры a и b при этом для обеих подсистем одинаковы. В случае соразмерной структуры отношение параметров c_1/c_2 может быть представлено обыкновенной дробью, величина которой зависит от последовательности чередования октаэдров и призм и имеет вполне определенные значения для различных членов семейства. Как видно из данных, приведенных в таблице, отношение c_1/c_2 для исследованных составов находится в пределах 0.59–0.61, что практически

Кристаллические параметры (пр. гр. $P321$)

Состав	$a, \text{ \AA}$	$c_1, \text{ \AA}$	$c_2, \text{ \AA}$	c_1/c_2
$Ba_6NiMn_4O_{15}$	10.0357(8)	2.5446(5)	4.3207(5)	0.59
$Ba_6Ni_2Mn_3O_{15}$	10.0276(7)	2.5679(5)	4.2308(3)	0.61
$Ba_6Ni_3Mn_2O_{15}$	9.9988(4)	2.5679(5)	4.2270(2)	0.61

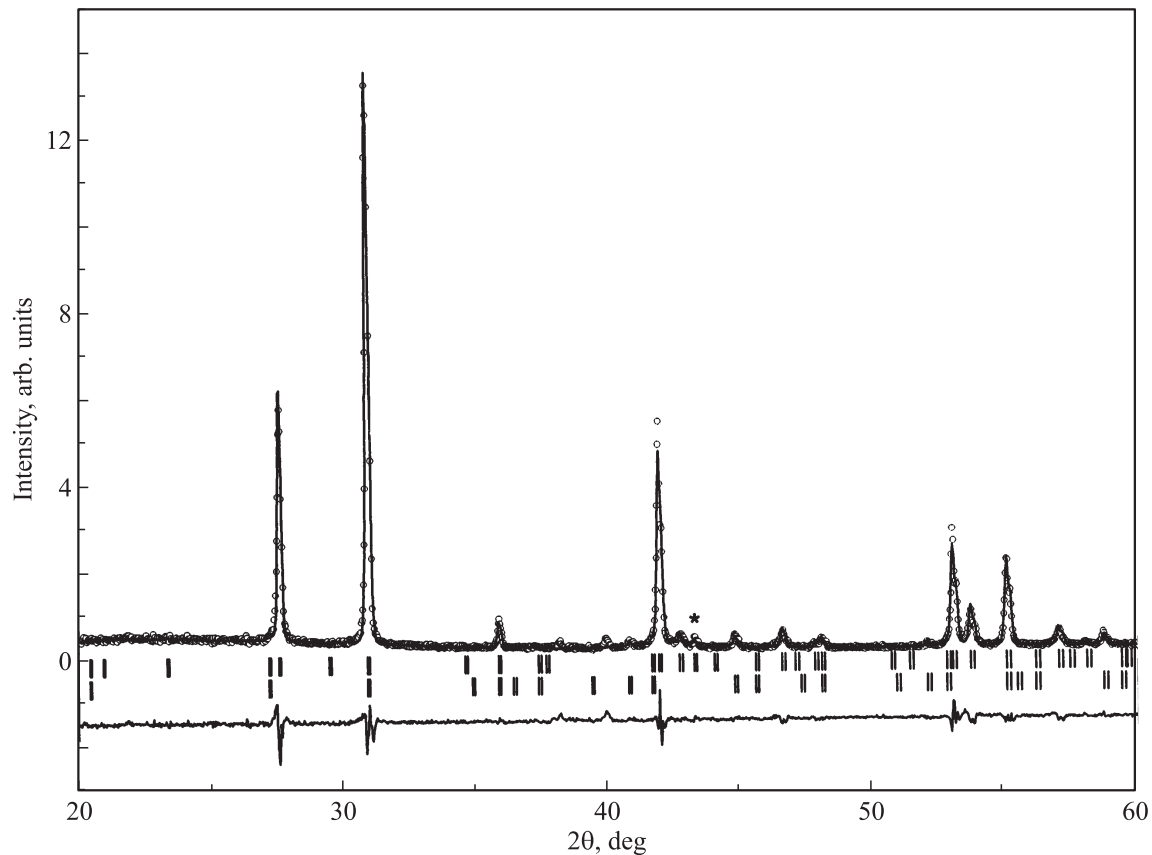


Рис. 2. Результаты обработки рентгенограммы $\text{Ba}_6\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{O}_{15}$ с помощью метода Ритвельда. Точки — данные эксперимента, сплошная линия — теоретический спектр. Внизу показана разностная рентгенограмма. Верхний и нижний набор вертикальных отметок — разрешенные индексы Миллера для подсистем $[\text{Ba}]$ и $[(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_6]$ соответственно. Звездочкой отмечен рефлекс NiO .

совпадает с отношением $c_1/c_2 = 3/5$, характерным для оксидов общего состава $A_6A'B_4O_{15}$ [13].

Спектры ЭПР всех трех образцов в исследованном интервале температур представляли собой одиночные симметричные линии лоренцевой формы. Анализ температурных зависимостей ширин линий ΔH и g -факторов позволил установить ряд особенностей. Зависимости $\Delta H(T)$ имеют специфическую U -образную форму (рис. 3, *a*). Подобный тип зависимостей ширины линии от температуры ранее наблюдали для $\text{LiMg}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ [14,15] и LiCoO_2 с частичным замещением кобальта на никель [16]. Изменение ширины линии с температурой обусловлено влиянием двух факторов: обменными взаимодействиями, с одной стороны, и релаксационными процессами, с другой. Уширение сигнала ЭПР с понижением температуры в интервале $\sim 150\text{--}270\text{ K}$ свидетельствует о преобладании антиферромагнитных взаимодействий. При более высоких температурах $\sim 320\text{--}450\text{ K}$ возрастание ширины линии связано с процессами рамановского рассеяния зеemanовской энергии и указывает на уменьшение времен релаксации. Значения ширин линий ΔH , а также крутизна зависимостей $\Delta H(T)$ возрастают с увеличением содержания никеля в образцах.

Еще одной особенностью является то, что величина g -фактора имеет значение характерное для ионов Mn^{4+} (электронная конфигурация d^3) 1.98 лишь в случае $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$. Для $\text{Ba}_6\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_6\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{O}_{15}$ g -факторы ниже и равны 1.96 и 1.88 соответственно. Чем больше в образцах содержание никеля, тем сильнее отклонение g в сторону меньших значений. Нетривиальным представляется и температурное поведение g -факторов этих образцов. В парамагнитной области g , как правило, не зависит от температуры. Однако, как видно из рис. 3, *b*, в отличие от $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$ g -факторы $\text{Ba}_6\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_6\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{O}_{15}$ проявляют сильную температурную зависимость. Наибольшее различие между минимальным и максимальным значениями достигается в $\text{Ba}_6\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{O}_{15}$.

Данные, полученные методом ЭПР-спектроскопии, сопоставлены с результатами измерения магнитной восприимчивости. На рис. 4 приведены результаты измерения магнитной восприимчивости $\text{Ba}_6\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_6\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{O}_{15}$. Согласно [1], магнитная восприимчивость $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$ в области температур $150\text{--}850\text{ K}$ подчиняется закону Кюри–Вейсса с константой Кюри C , равной $8.5\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ и близкой к вычисленной для катионной комбинации $\text{Ni}^{2+}\text{--}4\text{Mn}^{4+}$

($8.73 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$), и константой Вейсса Θ , формально составляющей — 540 К. Большое отрицательное значение константы Вейсса должно свидетельствовать о сильных антиферромагнитных взаимодействиях, приводящих при понижении температуры к формированию дальнего магнитного порядка. Однако, как показано в [1], на температурной зависимости магнитной восприимчивости данного оксида не наблюдается экстремумов, указывающих на магнитное превращение. В отличие от $Ba_6NiMn_4O_{15}$, восприимчивость $Ba_6Ni_2Mn_3O_{15}$ и $Ba_6Ni_3Mn_2O_{15}$ в исследованном интервале температур не подчиняется модифицированному закону Кюри–Вейсса $\chi = A_0 + \frac{C}{T-\Theta}$. Об этом свидетельствует тот факт, что параметры уравнения, аппроксимирующего ход магнитной восприимчивости, зависят от выбранного температурного интервала. Константы Кюри C изменяются в широких пределах $\sim 1-6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ для $Ba_6Ni_2Mn_3O_{15}$ и $\sim 1-3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ для $Ba_6Ni_3Mn_2O_{15}$, что соответствует изменению магнитных моментов в интервалах $\sim 2.8-6.9 \mu_B$ и $\sim 2.8-4.9 \mu_B$. Сравним эти моменты с магнитными моментами, вычисленными исходя только

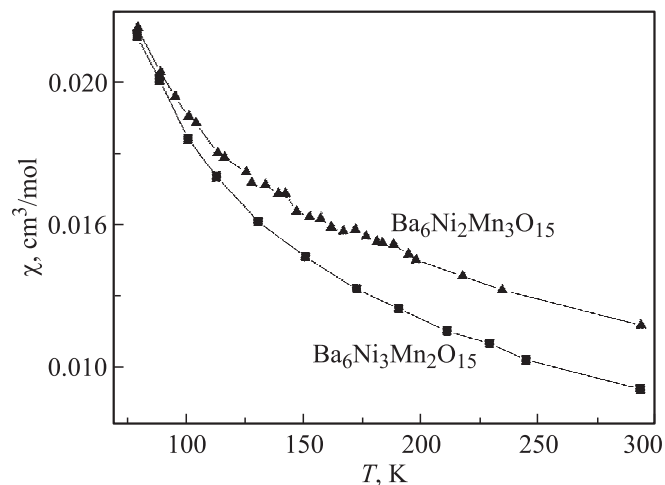


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$.

из спиновых значений катионов Mn^{4+} (электронная конфигурация d^3). В расчете на три иона Mn^{4+} в $Ba_6Ni_2Mn_3O_{15}$ и два в $Ba_6Ni_3Mn_2O_{15}$ они составляют 6.71 и $5.48 \mu_B$ соответственно. Легко видеть, что эффективные моменты приближаются к теоретическим значениям в области высоких температур. Таким образом, результаты измерения магнитной восприимчивости коррелируют с данными, полученными методом ЭПР. Магнитные моменты подобно g -факторам не являются константами и возрастают с увеличением температуры.

Подводя краткий итог, следует отметить следующие моменты. Температурные зависимости параметров спектров ЭПР и магнитной восприимчивости образцов $Ba_6Ni_2Mn_3O_{15}$ и $Ba_6Ni_3Mn_2O_{15}$ существенно отличаются от результатов, полученных для $Ba_6NiMn_4O_{15}$, и характеризуются рядом особенностей. Во-первых, эффективные магнитные моменты и g -факторы $Ba_6Ni_2Mn_3O_{15}$ и $Ba_6Ni_3Mn_2O_{15}$ во всем исследованном интервале температур имеют аномально низкие по сравнению с теоретическими значениями. Во-вторых, в отличие от $Ba_6NiMn_4O_{15}$, зависимости $\chi(T)$ оксидов $Ba_6Ni_2Mn_3O_{15}$ и $Ba_6Ni_3Mn_2O_{15}$ не подчиняются закону Кюри–Вейсса, а величины магнитных моментов и связанных с ними g -факторов изменяются с температурой. Причиной наблюдаемых эффектов могло бы быть наличие магнитных упорядочений в рассматриваемых соединениях. Но в этом случае форма линии ЭПР должна искажаться определенным образом [17–19]. Однако во всем температурном интервале спектры ЭПР представляют собой одиночные симметричные линии. Это обстоятельство указывает на то, что обнаруженные аномалии не связаны с формированием магнитного порядка. Очевидно, причиной являются особенности магнитного поведения отдельных ионов, обусловленные спецификой расщепления энергетических уровней в кристаллическом поле. В этой связи важным является вопрос о зарядовом состоянии катионов никеля в этих соединениях.

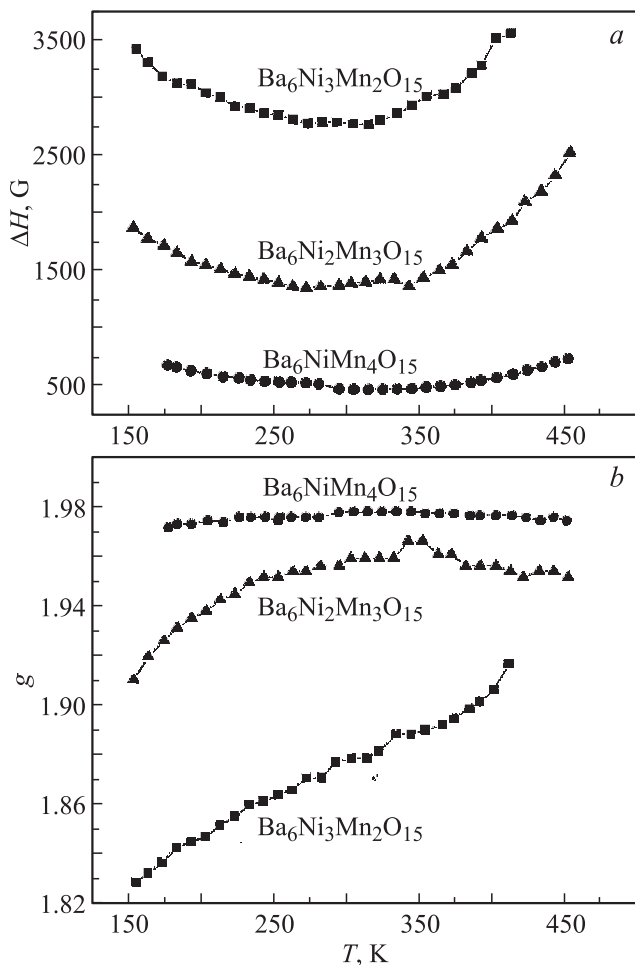


Рис. 3. Температурные зависимости параметров спектров ЭПР: ширины линий ΔH (а) и g -факторов (б).

Как отмечалось ранее, в $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$ все октаэдры заселены ионами Mn^{4+} , а тригональные призмы — ионами Ni^{2+} . Принципиальное отличие $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_6\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{O}_{15}$ от $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$ заключается в том, что часть октаэдрических позиций в этих оксидах занята также катионами никеля: на четверть в $\text{Ba}_6\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{O}_{15}$ и наполовину в $\text{Ba}_6\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{O}_{15}$. Замещение марганца никелем сопровождается повышением средней степени окисления последнего. Степень окисления никеля в $\text{Ba}_6\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_6\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{O}_{15}$ равна соответственно +3 и +3.33. Такие значения средней степени окисления могут реализовываться в двух случаях. В первом случае никель входит в октаэдрические позиции в виде Ni^{4+} без изменения зарядового состояния ионов в тригональных призмах. При этом катионный состав по никелю для $\text{Ba}_6\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{O}_{15}$ может быть записан в виде $\text{Ni}^{2+}(\text{TP})\text{—Ni}^{4+}(\text{Oh})$ и для $\text{Ba}_6\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{O}_{15}$ — $\text{Ni}^{2+}(\text{TP})\text{—}2\text{Ni}^{4+}(\text{Oh})$. Во втором случае в тригональных призмах никель присутствует в виде Ni^{3+} . Тогда катионные конфигурации никеля в $\text{Ba}_6\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_6\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{O}_{15}$ будут выглядеть как $\text{Ni}^{3+}(\text{TP})\text{—Ni}^{3+}(\text{Oh})$ и $\text{Ni}^{3+}(\text{TP})\text{—Ni}^{3+}(\text{Oh})\text{—Ni}^{4+}(\text{Oh})$.

Основываясь на имеющихся литературных данных [9,11], можно было ожидать, что никель, входя в структуру в виде Ni^{4+} , находится в октаэдрическом окружении в низкоспиновом состоянии ($t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$). В этом случае ионы Ni^{4+} диамагнитны и не вносят вклада в магнитную восприимчивость. Их влияние на спектры ЭПР при этом заключается только в уменьшении ширины линии за счет магнитного разбавления без изменения g -фактора. Однако, как видно из представленных результатов ЭПР-спектроскопии и измерения восприимчивости, эффективные магнитные моменты и g -факторы оксидов $\text{Ba}_6\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_6\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{O}_{15}$ проявляют сильную температурную зависимость. Как отмечалось выше, выраженность наблюдаемых эффектов (уширение линий ЭПР, отклонение g -факторов от характерных для ионов Mn^{4+}) возрастает с увеличением содержания никеля в образцах. Все эти факты свидетельствуют в пользу предположения, что никель находится в этих соединениях в виде Ni^{3+} (электронная конфигурация d^7).

Основным состоянием ионов с конфигурацией d^7 в октаэдрическом окружении является орбитальный триплет, возникающий из терма 3F [20]. Однако примешивание за счет конфигурационного взаимодействия уровня с такой же симметрией, принадлежащего низколежащему возбужденному терму 3P , приводит к существенному усложнению волновой функции основного состояния и, как следствие, к нетривиальному магнитному поведению [20]. В этом случае нельзя пренебрегать термической заселенностью возбужденных уровней и их вкладом в восприимчивость.

Поскольку рассматриваемые соединения представляют собой магнитно-концентрированные системы, вполне очевидно, что магнитные ионы посредством спин-

спиновых взаимодействий оказывают сильное влияние друг на друга. При этом ионы никеля и марганца образуют единую спин-коррелированную систему. Изменение магнитного состояния одной спиновой подсистемы получает отклик в поведении другой. Наблюдаемые температурные зависимости параметров спектров ЭПР и восприимчивости указывают на то, что магнитное поведение ионов никеля не только влияет на поведение ионов марганца, но и определяет свойства всей системы в целом. Перераспределение больцмановских заселенностей основного и возбужденного состояний в подсистеме ионов никеля обуславливает температурную зависимость магнитных моментов и связанных с ними g -факторов. Наличие конфигурационного взаимодействия вызывает также уширение линии ЭПР в области 310–450 К. Возрастание заселенности возбужденного уровня с ростом температуры сокращает время релаксации Ni^{3+} и, как следствие, время перекрестной релаксации между подсистемами спинов Ni^{3+} и Mn^{4+} , возникающей в результате дипольных и обменных взаимодействий. Это приводит к увеличению скорости передачи спиновой энергии решетке и уширению сигнала. В пользу предположения об определяющей роли ионов Ni^{3+} в магнитном поведении рассматриваемых оксидов свидетельствует и тот факт, что наблюдаемые эффекты усиливаются с ростом концентрации никеля в образцах.

4. Заключение

Магнитное поведение соединений $\text{Ba}_6\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_6\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{O}_{15}$, содержащих в октаэдрических позициях наряду с ионами Mn^{4+} ионы никеля, существенно отличается от поведения $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Ba}_6\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_6\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{O}_{15}$ в отличие от $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$ не подчиняются закону Кюри–Вейсса. Эффективные магнитные моменты и g -факторы этих оксидов имеют крайне низкие значения и характеризуются выраженной зависимостью от температуры. Анализ формы линии спектров ЭПР показал, что обнаруженные эффекты не связаны с наличием магнитных упорядочений. Наблюдаемые аномалии обусловлены присутствием ионов Ni^{3+} и спецификой их поведения в магнитном поле.

Список литературы

- [1] G.V. Bazuev, N.A. Zaitseva, D.G. Kellerman. *Solid State Sci.* **5**, 1465 (2003).
- [2] A. El Abed, E. Gaudin, S. Lemaux, J. Darriet. *Solid State Sci.* **3**, 887 (2001).
- [3] G.V. Bazuev, V.G. Zubkov, I.F. Berger, T.I. Arbutova. *Solid State Sci.* **1**, 365 (1999).
- [4] Г.В. Базуев, Д.Г. Келлерман. *ЖНХ* **47**, 1772 (2002).
- [5] E.J. Cussen, J.F. Vente, P.D. Battle. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3958 (1999).
- [6] C.A. Moore, P.D. Battle. *J. Solid State Chem.* **176**, 88 (2003).

- [7] G.V. Bazuev, V.N. Krasil'nikov, D.G. Kellerman. *J. Alloys Comp.* **352**, 190 (2003).
- [8] V.G. Zubkov, G.V. Bazuev, A.P. Tyutyunnik, I.F. Berger. *J. Solid State Chem.* **160**, 293 (2001).
- [9] J.A. Campa, E. Gutierrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, C. Ruiz-Valero. *J. Solid State Chem.* **108**, 230 (1994).
- [10] R. Gottschall, R. Schöllhorn, M. Muhler, N. Jansen, D. Walcher, P. Gutlich. *Inorg. Chem.* **37**, 1513 (1998).
- [11] H. Krischner, K. Torkar, K.O. Kolbesen. *J. Solid State Chem.* **3**, 349 (1971).
- [12] H.M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- [13] K. Boulahya, M. Parras, J.M. Gonzalez-Calbet. *J. Solid State Chem.* **145**, 116 (1999).
- [14] R. Stoyanova, E. Zhecheva, S. Vassilev. *J. Solid State Chem.* **179**, 378 (2006).
- [15] R. Stoyanova, E. Zhecheva, R. Alcantara, J.L. Tirado. *J. Mat. Chem.* **16**, 359 (2006).
- [16] R. Alcantara, P. Lavela, J.L. Tirado, E. Zhecheva, R. Stoyanova. *J. Electroanalyt. Chem.* **454**, 173 (1998).
- [17] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). Т. 1. 651 с.
- [18] Т.И. Чупахина, Г.В. Базуев, Е.В. Заболоцкая. *ЖНХ* **55**, 281 (2010).
- [19] Е.В. Заболоцкая, Л.В. Золотухина, Н.А. Зайцева, Г.В. Базуев. *ЖНХ* **48**, 1527 (2003).
- [20] Ю.В. Ракитин, В.Т. Калинин. Современная магнетохимия. Наука. СПб (1994). 272 с.