На правах рукописи

Jopung-

Баранов Алексей Владимирович

1

1

1

į,

1*

СТРУКТУРА ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДОВЫХ АТОМОВ ⁵⁷Fe В НИКЕЛАТАХ *R*NiO₃ (*R* = P3Э, Y, TI)

Специальности: 02.00.01 – неорганическая химия 02.00.21 – химия твердого тела

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание учепой степени

кандидата химических наук

Работа выполнена на Факультете наук о материалах, в лаборатории мессбауэровской спектроскопии и радиохимических методов кафедры радиохимии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и в лаборатории материалов и высоких давлений Института химии конденсированного состояния, г. Бордо.

Научные руководители:

кандидат химических наук, старший научный сотрудник Пресняков Игорь Александрович доктор наук, профессор Демазо Жерар Морис

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Лазоряк Богдан Иосипович кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Дмитриева Татьяна Владимировна

Велущая организация:

Институт проблем химической физики РАН

Защита состоится "28 " апреля 2006 года в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП, Москва, В-234, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан "28" марта 2006 года

Ученый секретарь Диссертационного Совета Д 501.002.05, кандидат химических наук

Chemen

Е.А. Еремина

2006A 7078

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

<u>Актуальность проблемы.</u> В настоящее время зондовая мессбауэровская спектроскопия является одним из наиболее эффективных спектроскопических методов исследования атомов в твердых телах с точки зрения их локальной кристаллографической структуры, электронного и магнитного состояний, а также динамики изменения этих характеристик в зависимости от внешних параметров (температура, давление, электромагнитные поля).

Анализ параметров сверхтонких взаимодействий зондовых атомов предоставляет исследователю возможность получить разноплановые сведения о самом изучаемом образце, а также наблюдать результат взаимовлияния атомов матрицы и зонда, проявляющийся в изменении как микро-, так и макроскопических свойств анализируемого соединения. Наиболее полно и достоверно подобные закономерности удается изучать в случае однотипных соединений, которые объединяет структурная общность и одинаковое электронное строение атомов, определяющих их специфические функциональные свойства. Благодаря возможности целенаправленного изменения состава, а также структурных параметров исследуемых соединений резко возрастает объем экспериментальных данных, что позволяет не только значительно упростить расшифровку мессбауэровских спектров, но и в существенной степени способствует более глубокому пониманию природы тех или иных функциональных характеристик исследуемых материалов.

Такой подход был реализован в настоящей работе, посвященной сравнительному исследованию сверхтонких взаимодействий зондовых атомов ⁵⁷Fe, введенных в структуру перовскитоподобных никелатов $RNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ (R = P33, Y, Tl). Ранее было показано, что уменьшение в ряду La \rightarrow Lu радиусов редкоземельных катионов (R^{3+}) приводит к значительным изменениям транспортных и магнитных характеристик никелатов $RNiO_3$. В качестве таких характеристик выступают температуры фазовых переходов изолятор-металл ($T_{\rm MM}$) и антиферромагнетик-парамагнетик ($T_{\rm N}$), которые зависят от электронного состояния катионов никеля и параметров (степень ковалентности, геометрия) химических связей Ni-O-Ni.

Несмотря на большой объем накопленного экспериментального и теоретического материала, до сих пор остаются малоизученными вопросы, связанные с выяснением природы наблюдаемых фазовых переходов, Кроме 10го, крайнс

БИБЛИОТЕК С.Петербур 1

противоречива информация о локальной кристаллографической структуре никелатов в температурных областях с различным типом проводимости, а также необычном магнитном упорядочении катионов Ni³⁺ при T < T_N. Наконец, отдельный интерес представляет изучение характера влияния микроколичеств парамагнитных атомов ³⁷Fe на функциональные характеристики рассматриваемого класса никелатов. Подобный анализ имеет не только фундаментальное, но и методологическое значение, поскольку его результаты могут быть использованы в дальнейшем при приминении зондовой мессбауэровской спектроскопии для изучения соединений, не содержащих в своем составе в качестве основных компонентов мессбауэровских нуклидов.

Настоящая работа проводилась при сотрудничестве с институтом химии конденсированного состояния (г. Бордо, Франция, проф. Ж. Демазо), а также физическим факультетом МГУ (д.ф.-м.н., проф. В.С. Русаков).

<u>Цель работы.</u> Синтез никелатов $RNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ (R = P3Э, Y, Tl), содержащих микроколичества мессбауэровских атомов ⁵⁷Fe. Выяснение характера влияния парамагнитных атомов ⁵⁷Fe на "макроскопические" характеристики исследуемых соединений. Детальное изучение параметров сверхтонких взаимодействий и структуры локального окружения зондовых атомов ⁵⁷Fe в никелатах $RNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ с различным типом проводимости. Анализ параметров комбинированных электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий ядер ⁵⁷Fe в магнитоупорядоченной ($T < T_N$) области температур. Получение дополнительной информации о влиянии элекгронного состояния катионов R^{3+} (= P3Э, Tl) на магнитные взаимодействия переходных металлов M^{3+} (= Ni, Fe) в перовскитоподобных системах RMO_3 .

<u>Научная новизна.</u> Впервые проведено мессбауэровское исследование параметров сверхтонких взаимодействий зондовых атомов ⁵⁷Fe, входящих в состав перовскитоподобных никелатов с различным типом электронной проводимости. Показано, что значения сверхтонких параметров зондовых атомов ⁵⁷Fe, а также их динамические свойства адекватно отражают специфику локальной кристаллографической структуры рассматриваемых соединений. Впервые для никелатов R = Sm, Eu, Gd, Dy получены косвенные доказательства наличия двух

кристаллографических позиций в подрешетке никеля, что может указывать на протекание при T < T_{ИМ} частичного зарядового диспропорционирования $2Ni^{3+} \leftrightarrow Ni^{(3+\epsilon)+}$ + $Ni^{(3-\epsilon)+}$. Установлено, что частичное замещение катионов Ni^{3+} на Fe³⁺ в никелатах R = Nd, Sm приводит к образованию при T < T_N двух топологически "фрустрированных" состояний примесных катионов железа. С помощью зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ⁵⁷Fe исследовались структурные изменения никелатов LuNi_{0 98}⁵⁷Fe_{0 02}O₃ и NdNi_{0 98}⁵⁷Fe_{0 02}O₃ в области фазового перехода металлизолятор. Впервые проведено сравнительное исследование параметров сверхтонких взаимодействий и структуры локального окружения атомов ⁵⁷Fe в феррите TlFeO₃ и ортоферритах RFeO₃ (R = P3Э).

Практическая ценность работы. Проведенные исследования показали высокую эффективность зондовой мессбауэровской спектроскопии, с помощью когорой удалось получить ранее недоступную информацию о валентном состоянии, структуре локального окружения и характере распределения примесных атомов ⁵⁷ Fe в перовскитоподобных никелатах, имеющих фундаментальное и практическое значение для неорганической химии твердого тела. Результаты данной работы показали, что информация, получаемая из спектров зондовых атомов ⁵⁷Fe, адекватно отражает особенности локальной кристаллографической И магнитной структур рассматриваемого класса соединений. Это обстоятельство демонстрирует перспективность использования зондовой мессбауэровской спектроскопии для изучения соединений, не содержащих мессбауэровские нуклиды в своем сосгаве в качестве основных компонентов.

Основные положения, выносимые на защиту:

• Данные об электронном состоянии и структуре локального окружения примесных атомов ⁵⁷Fe в никелатах $RNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ (R = P33, Y, Ti), характеризующихся различным типом проводимости.

• Результаты измерения температурной зависимости сверхтонких параметров примесных атомов ⁵⁷Fe, локализованных в никелатах с орторомбической (R = Pr, Nd) и моноклинной (R = Lu, Y, Tl) структурами. Представлены также

результаты исследования динамического поведения атомов ⁵⁷Fe, проведенного в парамагнитной области температур (T > T_N).

• Результаты модельного расчета параметров тензора градиента электрического поля на ядрах 57 Fe, локализованных в неэквивалентных кристаллографических позициях моноклинной решетки никелатов R = Lu, Y, Tl.

• Данные об изменении электронного состояния и динамических характеристик примесных атомов ⁵⁷Fe в области фазового перехода металл-изолятор никелатов NdNi_{0.98}Fe_{0.02}O₃ ($T_{HM} = T_N$) и LuNi_{0.98}Fe_{0.02}O₃ ($T_{HM} > T_N$).

• Результаты анализа параметров комбинированных электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий на ядрах ⁵⁷Fe в магнитоупорядоченной области температур ($T < T_N$) никелатов R = Pr, Nd ($T_N = T_{HM}$) и $R = Sm (T_N < T_{HM})$.

Результаты сравнительного исследования структуры локального окружения, электронного состояния и магнитных сверхтонких взаимодействий ядер
⁵⁷Fe в феррите TlFeO₃ и изоструктурных ему ортоферритах RFeO₃ (R = P3Э).

<u>Апробация работы.</u> Результаты работы доложены на всероссийском совещании «Механизмы двухэлсктронной динамики в неорганических материалах» (Черноголовка, 2002); международных конференциях: «International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect» (Оман, 2003 ; Монпелье, 2005); «Order, Disorder and Properties of Oxides» (Сочи, 2001, 2002, 2003); «Mössbauer Spectroscopy and its Applications» (Санкт-Петербург, 2002; Екатеринбург, 2004)»; «Industrial Applications of the Mössbauer Effect» (Мадрид, 2004).

<u>Публикации.</u> По материалам диссертационной работы опубликовано 17 научных работ.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность за возможность проведения экспериментов проф. Ж. Демазо (ICMCB, Бордо, Франция), д.ф.-м.н., проф. В.С. Русакову за помощь в обработке мессбауэровских спектров и обсуждении результатов и к.х.н., н.с. А.В. Соболеву за помощь в работе с рассчетными программами.

<u>Объем и структура работы.</u> Диссертационная работа изложена на/55 страницах машинописного текста, иллюстрирована 19 таблицами и 60 рисунками. Список цитируемой литературы содержит *ДС* ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении определена цель работы и дано обоснование выбора объектов исследования.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В обзоре литературы обсуждаются особенности кристаллической и магнитной структур никелатов, а также характерные для них фазовые переходы и их возможные механизмы. Отдельно рассмотрены и проанализированы работы, посвященные исследованию с помощью мессбауэровской спектроскопии процессов зарядового диспропорционирования в перовскитоподобных оксидах переходных металлов.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика приготовления образцов

Синтез образцов никелатов $RNi_{0.98}^{57}Fe_{0.02}O_3$ (R = P3Э, Y, Tl)

На первой стадии синтеза из кислого раствора стехиометрической смеси солей Ni(II) и ⁵⁷Fe(III) соосаждали раствором КОН (3М) гидроксиды никеля и железа. После промывки гомогенную смесь гидроксидов высушивали и отжигали на воздухе при 400°C в токе инертного газа до образования допированного оксида Ni_{0 98}⁵⁷Fe_{0.02}O.

На второй стадии синтеза стехиометрическая смесь R_2O_3 и Ni_{0.98}Fe_{0.02}O с добавлением KClO₃ отжигалась в платиновой капсуле при 900⁰C и 60 кбар (R = Eu, Gd, Dy, Lu, Y) в течение 15 мин, а в случае Tl при 700⁰C и давлении 75 кбар - 10 мин.

Для синтеза никелатов R = Sm, Pr, Nd стехиометрическая смесь оксидов R_2O_3 и Ni_{0.98}Fe_{0.02}O растворялась в азотной кислоте (1 M) с добавлением избытка лимонной кислоты. Далее раствор выпаривался до образования геля. Образовавшийся гель разлагался при 750⁰C на воздухе. На последней стадии гомогенная смесь прекурсоров отжигалась 4 дня при 850⁰C и давлении кислорода 1 кбар.

Ренттенофазовый и химический анализы продуктов подтвердили образование однофазных и стехиометрических образцов $RNi_{0.98}$ ⁵⁷Fe_{0.02}O₃ (R = P33, Y, Tl).

2.2. Методы диагностики образцов

Мессбауэровская снектроскопия. Мессбауэровские спектры измерялись на спектрометре электродинамического типа, работающем в режиме постоянного

ускорения. В качестве источников «мессбауэровского» излучения использовался ⁵⁷Со, нанесенный на родиевую подложку. Все значения химических сдвигов приводятся относительно α-Fe при 300 К. Анализ экспериментальных спектров осуществлялся с использованием методов модельной расшифровки сверхтонких параметров парциальных спектров с помощью программных комплексов Mossbauer for Windows и MS Tools, включая метод реконструкции функций распределения спектральных мессбауэровских параметров.

Рентгенофазовый анализ. Рентгеновскую съемку образцов проводили на автоматическом дифрактометре PHILIPS PW 1050 (λ(Cu_{kα})) с графитовым монохроматором с шагом 0.02⁰. Для интерпретации дифрактограмм использовались программы «EVA» и «FULLPROF».

Химический анализ. Стехиометрический состав по кислороду полученных образцов никелатов был подтвержден с использованием методики косвенного йодометрического титрования.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Макроскопические характеристики никелатов RNi0.98 Fe0.02 O3

Первый этап исследований был посвящен выяснению характера влияния зондовых атомов ⁵⁷Fe на "макроскопические характеристики" легированных никелатов. Результаты рентгенографического исследования не позволили обнаружить каких-либо дополнительных рефлексов, связанных с понижением симметрии решетки никелатов или наличием посторонних примесных фаз. Также не обнаружено видимых изменений параметров орторомбической ячейки RNi_{0.98}Fe_{0.02}O₃ (пр. гр. *Pbnm*) по сравнению с литературными данными для стехиометрических образцов RNiO₃.

Магнитные измерения показали, что для всех замещенных образцов $RNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ наблюдается некоторое понижение температуры магнитного упорядочения (T_N) по сравнению с соответствующими характеристиками для $RNiO_3$ (рис. 1). Данный результат служит независимым подтверждением стабилизации в структуре никелатов микроколичеств зондовых атомов железа. Дальнейшие мессбауэровские измерения показали, что одна из возможных причин влияния на T_N небольших количеств железа может быть связана с возмущением парамагнитными катионами Fe³⁺ сверхобменных взаимодействий Ni³⁺-O-Ni³⁺.





Рис.2 Мессбауэровские спектры 57 Fe и функции распределения P(v) для образцов $RNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ (R = Pr, Nd), $T_{RIM} = 300$ K

3.2. Сверхтонкие взаимодействия и локальное окружение ⁵⁷Fe в никелатах $RNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ (R = Pr, Nd) с орторомбической структурой ($T_{\mu_{JM}} > T_{IIM}$)

На рис. 2а представлены мессбауэровские спектры ⁵⁷Fe никелатов R = Pr, Nd, измеренные в парамагнитной области температур (T > T_N = T_{им}), в которой эти оксиды обладают металлическим типом проводимости. На первом этапе анализа спектров были восстановлены функции распределения P(v) положений одиночных лоренцовских линий [1]. Обе функции P(v) представляют собой единственный симметричный максимум (рис. 26), свидетельствуя тем самым об однотипности кристаллографических позиций, занимаемых в структуре никелатов зондовыми атомами ⁵⁷Fe. Этот результат согласуется с ранее полученными данными нейтронографических исследований образцов PrNiO₃ и NdNiO₃ [2], согласно которым при T > T_{им} катионы никеля локализуются в эквивалентных кристаллографической кислородной координацией.

Более детальный анализ профилей P(v), включающий расчет коэффициентов асимметрии ξ(v) (рис. 26), показывает, что в случае NdNi_{0.98}Fe_{0.02}O₃ максимум

функции P(v) имеет несколько асимметричный характер. Анализ различных модельных расшифровок спектров показал, что наблюдаемая асимметрия может быть связана с присутствием в дальнем окружении Fe³⁺ неоднородности, возникающей, например, вследствие неравномерного распределения в структуре NdNi_{0.98}Fe_{0.02}O₃ примесных катионов железа, или же с присутствием в анионной подрешетке этого никелата незначительного количества кислородных вакансий. Отметим также, что в случае никелата PrNi_{0.98}Fe_{0.02}O₃ подобная неоднородность в дальнем окружении катионов Fe³⁺ может проявляться лишь в уширении максимума распределения P(v), не нарушая при этом его симметричный профиль.

Основываясь на результатах восстановления функций P(v), была реализована модельная расшифровка мессбауэровских спектров ⁵⁷Fc в виде одиночных неразрешенных квадрупольных дублетов. Полученные при этом значения химических сдвигов ($\delta = 0.22 \pm 0.01$ мм/с) соответствуют высокоспиновым катионам Fe³⁺: $t_{2g}^{3}e_{g}^{2}$ в октаэдрическом кислородном окружении. Выполненные с помощью кластерного варианта метода МО ЛКАО полуэмпирические расчеты показали, что заметное уменьшение δ для катионов Fe³⁺ в структуре никелатов R = Pr, Nd по сравнению с соответствующими значениями для изоструктурных им ортоферритов: PrFeO₃ (0.35 мм/с), NdFeO₃ (0.37 мм/с) [3], связано с деформацией заполненных *ns*орбиталей (n = 1-3) примесных катионов Fe³⁺ в небольших по размеру полиэдрах FeO₆ структуры $RNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$.

Незначительное квадрупольное расщепление обоих дублетов ($\Delta = 0.07 \pm 0.01$ мм/с) свидетельствует о высокосимметричном анионном окружении катионов Fe³⁺ в полиэдрах FeO₆. Ланный результат косвенно также согласуется С нейтронографическими исследованиями [2], свидетельствующими о высокой локальной симметрии октаэдрических позиций NiO₆. Отсутствие заметного искажения ближайщего октаэдрического окружения ян-теллеровских катионов $Ni^{3+}:t_{2g}^{6}e_{g}^{1}$, независимо проявившееся в спектрах зондовых атомов ⁵⁷Fe, является экспериментальным подтверждением высокой степени ковалентности связей Ni-O. трансформацию двукратновырожденных е.-орбиталей вызывающей Ni³⁺ "делокализованные" разрыхляющие **σ**-зоны.

3.3. Сверхтонкие взаимодействия и локальное окружение ⁵⁷Fe в никелатах $RNi_{9.98}Fe_{0.92}O_3$ (R = Lu, Y, Tl) с моноклинной структурой ($T_N < T_{H3M} < T_{HM}$)



Рис.3 Мессбауэровские спектры ⁵⁷Fe образцов $RN_{10.98}Fe_{0.02}O_3$ (R = Lu, Y, Tl), $T_{HTM} = 300$ K.

Спектры ⁵⁷Fе никелатов R =Lu, Y, Tl, проявляющих диэлектрические свойства (T < T_{им}), представляют собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов (рис.3) с существенно различающимися значениями химических сдвигов (δ_i) и квадрупольных расщеплений (Δ_i) (табл. 1). Этот результат свидетельствует о том, что в структурах рассматриваемых никелагов зондовые атомы ⁵⁷Fe замещают никель в позициях с различной симметрией локального окружения.

Существование двух неэквивалентных позиций Ni(1) и Ni(2) в никелатах с небольшими по размеру редкоземельными катионами R^{3+} (= Ho – Lu, Y [2] и Tl [4]) было установлено ранее с помощью прецизионных нейтронографических

исследований. Предполагается, что переход в область диэлектрика (T < T_{ИМ}) сопровождается моноклинным искажением структуры никелатов (пр. гр. *P*2₁/*n*), в результате которого образуются "крупные" и значительно "меньшие" по размеру октаэдрические полиэдры Ni(1)O₆ и Ni(2)O₆, соответственно.

Учитывая, что уменьшение положительного эффективного заряда (n) катионов Feⁿ⁺ приводит к увеличению соответствующего им химического сдвига [5], можно соотнести квадрупольный дублет с бо́льшим значением δ₁ к катионам Fe(1), замещающим никель в позициях Ni(1)O₆. В этом случае второй квадрупольный

дублет с меньшим значением δ_2 должен соответствовать катионам Fe(2), замещающим никель в меньших по размеру полиэдрах Ni(2)O₆.

Соединение	Позиция	δ, мм/с (±0.01)	<u> </u>	Г, мм/с (±0.01)	A, % (± 2)		
YNi0,98Fe0.02O3	Fe(1)	0.32	0.34	0.30	67		
	Fe(2)	0.18	0.23	0.31	33		
LuNia.98Fea.02O3	Fe(1)	0.31	0.38	0.31	66		
	Fe(2)	0.15	0.21	0.30	34		
TINi0,94Fe0 02O3	Fe(1)	0.36	0.40	0.30	67		
	Fe(2)	0.23	0.18	0.31	33		

Таблица 1. Параметры мессбауэровских спектров образцов $RNi_{0.98}^{57}Fe_{0.02}O_3$ (R = Y, Lu, Tl).

Для того чтобы выяснить насколько различие в величинах формального заряда катионов Fe(1) и Fe(2), проявляющееся в различии соответствующих им значений δ_1 и δ_2 , коррелирует с величинами предполагаемого зарядового перераспределения ε (ε ') между катионами Ni(1) и Ni(2), было получено эмпирическое выражение, связывающее значение формального заряда катиона Feⁿ⁺ (3 \leq n \leq 4) с соответствующим ему химическим сдвигом:

$$\delta = 1.25 - 0.30 \times n \, [\text{MM/c}]. \tag{1}$$

Подстановка в это уравнение значений δ_1 и δ_2 (табл. 1) позволило оценить формальные заряды n_1 и n_2 катионов Fc(1) и Fe(2), соответственно (табл. 2). Аналогичным образом были рассчитаны формальные заряды $\langle n \rangle$ для условных "реперных" состояний Fe^{<n>+}, которым соответствуют средние значения $\langle \delta \rangle = (\delta_1 + \delta_2)/2$. Далее, используя величины n_1 и $\langle n \rangle$, были вычислены значения $\sigma_1 = |\langle n \rangle - n_1|$ (табл. 2), отвечающие изменению эффективного заряда реперного состояния Fe^{<n>+} при образовании из него катионов Fe^{(<n>-})⁺ и Fe^{(<n>+\sigma)+}. Согласие значений σ_1 , характеризующих валентное состояние зондовых катионов ⁵⁷Fe, с соответствующими параметрами (ε_1) для катионов Ni(1) и Ni(2), рассчитанных по модели Брауна [6], подтверждает правильность соотнесения компонент мессбауэровских спектров Fe(1) и Fe(2) определенным позициям катионов Ni^{(<n>+\sigma)+} и Ni^{(<n>+\sigma)+} в моноклинной структуре исследуемых никелатов.

Наблюдаемое в спектрах различие квадрупольных расщеплений для двух сортов железа: $\Delta_1 >> \Delta_2$ (табл. 1) согласуется с характером искажения полиздров

Ni(i)O₆ [2]. В табл. 2 представлены значения $(\Delta_1/\Delta_2)_{3\kappa cn}$, полученные из мессбауэровских спектров, и теоретические значения $(\Delta_1/\Delta_2)_{1eop}$, рассчитанные в рамках "ионной модели". Некоторое расхождение теоретических и экспериментальных значений может быть вызвано дополнительным искажением октаэдрических полиэдров кислорода при стабилизации в них примесных катионов железа.

Таблица 2. Значения формальных зарядов (n., <n>), степеней зарядового переноса (о.) и отношени</n>	й
квадрупольных расщеплений для катионов Fe(1) и Fe(2) в $RNi_{0.98}^{57}$ Fe _{0.02} O ₃ ($R = Y$, Lu, TI).	

Соединение	Позиции	ni	<n></n>	σι	$(\Delta_1/\Delta_2)_{3KER}$	$(\Delta_1/\Delta_2)_{\text{reop}}$
VN E. O	Fe(1)	3.10	2.22	0 23	1 49	1.21
I MI0.98F C0.02U3	Fe(2)	3.57	5.55	0 24	1.48	121
LuNi _{0 98} Fe _{0 02} O3	Fe(1)	3.13	3 38	0.25	1.80	1 45
	Fe(2)	3.67		0.29		
TlNi _{0.98} Fe _{0.02} O3	Fe(1)	2.97	3.18	0.21	1.74	1.36
	Fe(2)	3.40		0.22		

Экспериментальное соотношение площадей подспектров Fe(1) и Fe(2) существенно отличается от единицы (табл. 1), что свидетельствует об отсутствии статистического распределения примесных катионов железа по двум кристаллографическим позициям моноклинной решетки. Возможной причиной этого могут быть "стерические" эффекты, связанные с близостью размеров октаэдрических полиэдров FeO₆ (<Fe-O> ≈ 2.03 Å) в собственных оксидных соединениях трехвалентного железа и полиздров Ni(1)O₆ (<Ni(1)-O> ≈ 2.00 Å [6]) в моноклинной структуре RNiO₃. По-видимому, это и приводит к предпочтительному замещению трехвалентным железом катионов Ni(1) по сравнению с Ni(2), находящихся в значительно меньших по размеру полиздрах Ni(2)O₆ (<Ni(2)-O> \approx 1.92 Å). Может показаться неожиданным, что для никелатов с различной степенью моноклинного искажения соотношение площадей двух подспектров в пределах ошибки измерения остается практически постоянным ($A_1/A_2 \approx 2$). Однако, этот результат хорошо согласуется с данными работы [2], в которой было показано, что при увеличении степени моноклинного искажения в ряду никелатов Ho -> Lu, Y эффективные заряды катионов Ni(1) и Ni(2) и, следовательно, размеры полиэдров Ni(1)O₆ и Ni(2)O₆ остаются практически неизменными.

3.4. Сверхтонкие взаимодействия и локальное окружение ⁵⁷Fe в никелатах $RNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ (R = Sm, Eu, Gd n Dv)



Рис.4 Мессбауэровские спектры ⁵⁷Fe и функции распределения P(v) для образцов $RNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ ($R \approx Sm, Eu, Dy$), $T_{RSM} = 300$ K.

На рис. 4 представлены мессбауэровские спектры ⁵⁷Fe образнов $RNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ (R = Sm, Eu, Dy), измеренные в интервале температур T_N < T < T_{им}. Профили всех восстановленных функций P(v) могут быть описаны в виде суперпозиции двух симметричных пиков с равными ширинами на полувысоте (W_i), но различными интенсивностями (рис. 4). По уменьшения мере размера катионов R^{3+} (Sm \rightarrow Dy) происходит монотонное увеличение расстояния между соответствующими пиками.

Наиболее вероятная причина двумодального характера функций P(v) связана со стабилизацией в структуре рассматриваемых никелатов примесных катионов Fe³⁺ в двух

неэквивалентных кристаллографических позициях. Учитывая, что катионы железа, столь значительно различающиеся по своему электронному состоянию (большое расстояние между максимумами), не могут одновременно иметь близкие значения квадрупольных расщеплений (соотношение ширин (W₁) пиков на полувысоте составляет: W₁/W₂ \approx 1), была предложена модельная расшифровка спектров в виде суперпозиции квадрупольного дублета Fe(1), характеризующегося большими значениями δ_1 и Δ_1 , и практически неразрешенного дублета Fe(2) с менсе высокими значениями химического сдвига (δ_2) и квадрупольного расщепления (Δ_2) (рис 5). На рис. 6 представлены зависимости значений сверхтонких параметров (δ_1 и Δ_1) подспектров Fe(1) и Fe(2), как функции ионных радиусов редкоземельных катионов R^{3+} .





Рис.6 Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров ⁵⁷ Ре образцов $RNi_{0.98}$ Fe_{0.02}O₃ (R = La - Dy), $T_{RM} = 300$ К.

Рнс.5 Мессбауэровские спектры 57 Fe образцов $RNi_{0.95}$ Fe $_{0.02}O_3$ (R = Sm, Eu, Dy), $T_{sem} = 300$ K.

Общая "структура" парциальных спектров Fe(1) и Fe(2) схожа со спектрами "моноклинных" никелатов R = Lu, Y, Tl (рис. 3), в которых примесные катионы трехвалентного железа замещают никель в полиэдрах Ni(1)O₆ и Ni(2)O₆. Подобное сходство позволяет нам предположить, что и в случае никелатов R = Sm, Eu, Gd, Dy, вследствие незначительного моноклинного искажения, происходит образование двух октаэдрических позиций Ni(1) и Ni(2), частично замещаемых примесными атомами Fe(1) и Fe(2), соответственно. Химические сдвиги обоих подспектров Fe(1) и Fe(2) попадают в интервал значений, соответствующих трехвалентным катионам жслсза [5]. Разница δ_1 и δ_2 может быть связана лишь с различным характером химических связей Fe-O в полиэдрах Fe(1)O₆ и Fe(2)O₆.

3.5. Мессбауэровские спектры ⁵⁷Fe никелатов NdNi_{0.98}Fe_{0.02}O₃ и LuNi_{0.98}Fe_{0.02}O₃ в области фазового перехода изолятор-металл ($T_{изм} \approx T_{EM}$)



Рис.7 Температурная зависимость $\delta(T)$ для NdNi0 98Fec 02O3.

Целью данной части работы было выяснение. насколько сверхтонкие ⁵⁷Fe параметры зондовых атомов оказываются чувствительными к структурным изменениям никелатов в точке фазового перехода металлизолятор (T_{изм} ~ T_{ИМ}). В качестве объектов исследования были выбраны представители двух групп никелатов: NdNi_{0 98}Fe_{0 02}O₃ (T_{MM} = T_N) и $LuNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ ($T_{HM} > T_N$).

В случае NdNi_{0 98}Fe_{0.02}O₃ переход в область температур с диэлектрическими свойствами (T \leq T_{им}) сопровождается резким уменьшением химического сдвига: $\Delta \delta \approx$ 0.12 мм/с, и небольшим увеличением температурного коэффициента: $\Delta (\partial \delta / \partial T)_{3\kappa cn} \approx$ 4×10^{-4} мм/с K (рис. 7) Для объяснения этого результата мы воспользовались ранее полученными данными нейтронографических исследований никелатов RNiO₃ (R = Nd, Pr, Sm), согласно которым переход в область с диэлектрической проводимостью сопровождается небольшим, но довольно резким уменьшением среднего угла (ϑ_{Ni-0} . N_i) связей Ni-O-Ni ($\Delta \vartheta = -0.5^{\circ}$) [2]. Допуская возможность аналогичных изменений для цепочек Fe-O-Ni, можно предположить, что переход в область T \leq T_{им} будет сопровождаться уменьшением степени перекрывания $2p_{\sigma,\pi}$ -орбиталей анионов O²⁻ с $3d_{\sigma,\pi}$ -орбиталями катионов Ni³⁺/Fe³⁺ и, как следствие, ослаблением индуктивного влияния катионов Ni³⁺ на степень ионности химических связей Fe-O. В свою очередь, усиление ковалентности связей Fe-O должно повышать заселенность 4*s*-орбиталей катионов Fe³⁺, что согласуется с наблюдаемым в наших экспериментах резким уменьшением соответствующего им химического сдвига (рис. 7).

Как уже отмечалось (глава 3.3), мессбауэровский спектр LuNi_{0 98}Fe_{0 02}O₃ при T_N $< T < T_{\rm HM}$ представляет собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов, отвечающих неэквивалентным позициям катионов железа Fe(1) и Fe(2). При переходе в область с металлическим типом проводимости (T > T_{HM} \approx 600 K)



Рис.8 Мессбауэровские спектры ⁵⁷Fe образца LuNio $_{95}^{57}$ Fe $_{02}O_3$ при T_N < T_{изм} < T_{ИМ} (a) и T > T_{ИМ} (б).



Рис.9 Схема изменения локального окружения катнонов Fe³⁺ при моноклинном искажении структуры *R*Ni_{0 98}Fe_{0 02}O₃.

наблюдается "схлопывание" двух квадрупольных дублетов в один (рис. 8), свидетельствуя тем самым образовании об елинственного состояния зондовых катионов железа в "металлической" фазе $LuNi_{0.98}Fe_{0.07}O_{3}$. Этот результат предположить, позволяет что образующийся при Т > Тим единственный квадрупольный дублет соответствует "усредненному" (относительно Fe(1) и Fe(2)) электронному состоянию катионов Fe⁻¹⁺, занимающих в высокотемпературной орторомбической фазе LuNio 98 Feo 02O3 эквивалентные кристалллографические позиции. Описанные выше изменения электронного состояния зондовых катионов железа, вызванные структурным переходом $P2_1/n \leftrightarrow Pbnm$, схематично представлены на рис.9.

Следует особо подчеркнуть, что приведенная схема является условной и не имеет отношения к реально протекающим в некоторых оксидных соединениях железа процессам диспропорциониро-Существенное вания. отличие состоит в том, что в случае никелатов. содержащих микро-⁵⁷Fe. стабилизация количества

различимых в спектрах состояний Fe(1) и Fe(2) "навязывается" образующимися в результате моноклинного искажения неэквивалентными октаэдрическими позициями в подрешетке никеля. При этом перераспределение заряда (σ , σ) происходит не непосредственно между удаленными друг от друга катионами Fe^{(<n>- σ)+} и Fe^{(<n>+ σ')+}, а с участием окружающих их катионов никеля.

Квадрупольное расщепление образовавшегося дублета ($\Delta_{650K} = 0.34 \pm 0.01 \text{ мм/c}$) имеет промежуточное значение между Δ_1 и Δ_2 для моноклинной фазы LuNi_{0.98}Fe_{0.02}O₃ и существенно превышает среднее значение квадрупольных расщеплений для орторомбических никелатов, в состав которых входят "крупные" РЗЭ. Данный результат указывает на то, что однотипные октаэдрические позиции, занимаемые катионами Fe³⁺ в высокотемпературной "металлической" фазе LuNi_{0.98}Fe_{0.02}O₃, являются значительно более искаженными по сравнению с октаэдрическими полиэдрами FeO₆ в орторомбических никелатах $RNi_{0.98}$ Fe_{0.02}O₃ (R = Pr, Nd).

3.6. Орбитальное упорядочение и магнитная структура *R*Ni_{0.98}Fe_{0.02}O₃ (*R* = Nd, Sm)

При переходе в магнитоупорядоченную область температур (T < T_N) в спектрах образцов NdNi_{0 98}Fe_{0 02}O₃ и SmNi_{0 98}Fe_{0 02}O₃ появляются два зеемановских секстета (рис. 10), характеризующихся близкими значениями химических сдвигов (δ_i) и квадрупольных смещений (ϵ_i) (Табл. 3). Оба секстета имеют заметно различающиеся значения сверхтонких магнитных полей (H_{Fe}), указывая на различное магнитное окружение зондовых катионов Fe³⁺. Кроме того, одинаковая интенсивность (A_i) зеемановских секстетов свидетельствует о том, что зондовые катионы железа с одинаковой вероятностью распределяются по двум типам магнитных позиций (Fe1 и Fe2) в подрешетке никеля.

Таблица 3. Параметры мессбауэр	овских спектров	NdNi _{0 98} ⁵⁷ Fe _{0 02} O ₂	3 (60 K) и SmN	li _{0 98} 57Fe _{0 02}	O3 (85 K)
	δ, мм	/с е, мм/с	Н, кЭ	A, %	1

Соединение	Познцин	δ, мм/с (±0.01)	е, мм/с (±0.01)	Н, кЭ (±3)	A, % (±2)
NdNi _{0.98} Fe _{0.02} O3	Fe(1)	0 28	0.03	446	47
	Fe(2)	0 27	0.03	14	53
SmNi _{0,98} Fe _{0.02} O ₃	Fe(1)	0.36	0.02	430	52
	Fe(2)	0.34	0.02	20	48



Скорость, мм/с Ni **Рис.10 Мессба**уэровские спектры ⁵⁷Fe (a) NdNi_{0 98}⁵⁷Fe_{0 02}O₃ ри при 65 К и (б) SmN_{40 98}⁵⁷Fe_{0 02}O₃ при 80 К.

Для объяснения этого результата воспользовались мы моделью орбитального упорядочения [9], согласно которой в области температур $T < T_N$ подрешетка никеля $Ni^{3+}: t_{2g}^{6} e_g^{1}$ распадается на две магнитные подрешетки Nil и Ni2, каждая из которых содержит наполовину заполненные d_{x2-y2}- и d.2-орбитали, соответственно. В силу различия электронного строения ян-теллеровских катионов Ni³⁺:t₂₀°e₀1 и сферически-симметричных катионов $Fe^{3+}:t_{2g}^{3}e_{g}^{2}$, стабилизация последних в никелевой

подрешетке будет сопровождаться локальными возмущениями их магнитного окружения. Суть этих возмущений состоит в том, что сверхобменные взаимодействия e_g - p_{σ} - e_g между зондовыми катионами Fe³⁺ и шестью окружающими их катионами Ni³⁺ подразделяются на два типа (рис. 11): (i) взаимодействия, которые подчиняются правилам Канамори-Гуденафа (К-Г); (ii) "фрустрированные" взаимодействия, знак которых противоречит правилам К-Г [10].

В соответствии с правилами К-Г, магнитный момент каждого катиона Fe1 в хуплоскости (010) ориентирован ферромагнитно относительно двух ближайших катионов Ni2, за счет перекрывания наполовину заполненной (Fe) и свободной (Ni) d_{x2-y2} -орбиталей; и антиферромагнитно – относительно двух других лежащих в плоскости xy соседних катионов Ni1, имеющих, также как и Fe1, наполовину заполненные d_{x2-y2} -орбитали (рис.11а). В то же время, два оставшихся взаимодействия вдоль оси z оказываются "фрустрированными", поскольку их знак не согласуется с требуемым правилами К-Г характером заполнения d_{z2} -орбиталей катионов Fe1 и окружающих их катионов Ni1 и Ni2 (рис.116). Поскольку фрустрация спинов вызывает значительное ослабление соответствующих обменных взаимодействий, магнитное окружение катионов Fe1 соответствующих обменных взаимодействий,



Рис.11 Схематическое представление орбитального упорядочения для зондовых атомов Fe(1) и Fe(2) в структуре $RNiO_3$ (R = Nd, Sm) и ожидаемые магнитные взаимодействия.

(плоскость ху) магнетизма. Этот вывод согласуется с пониженными (446 кЭ для R = Nd и 430 кЭ для R = Sm) величинами сверхтонкого магнитного поля H_{Fel} на ядрах катионов Fel по сравнению с соответствующими значениями Н_{Fe} = 540 - 560 кЭ для изоструктурных никелатам ортоферритов $RFeO_3$ (R = P33), в которых магнитная структура формируется за счет сильных антиферромагнитных Fe³⁺ взаимолействий катионов с шестью магнитными соседями.

Подобный анализ для катионов Fe2 показывает, что оба косвенных

взаимодействия Fe2-O-Ni1(2) вдоль направления z подчиняются правилам К-Г. Действительно, одно из этих взаимодействий (ферромагнитное) осуществляется за счет перекрывания наполовину заполненной (Fe2) и пустой (Ni1) d_{z2} -орбиталей, другое (антиферромагнитное) – за счет перекрывания наполовину заполненных d_{z2} орбиталей Fe2 и Ni2 (Puc. 116). В то же время четыре оставшихся магнитных взаимодействия в xy-плоскости будут существенно ослаблены, поскольку ни одно из них не подчиняется правилам К-Г (рис. 116). В результате этого магнитное поведение катионов Fc2 должно соответствовать случаю квазиодномерного магнетизма, для которого характерны высокие частоты спиновой релаксации и, как следствие, практически нулевые значения сверхтонких магнитных полей.

Следует отметить, что проведенные нами дополнительные измерения спектров 57 Fe при T << T_N в узком диапазоне скоростей позволили зафиксировать небольшое различие химических сдвигов зсемановских подспектров Fe1 и Fe2 ($\Delta \delta \approx 0.05 \text{ мм/c}, \delta_1 > \delta_2$). Этот результат вполне согласуется с предполагаемым различием в заполнении $d_{x2,y2}/d_{z2}$ -орбиталей двух магнитных подрешеток, что, возможно, приводит к некоторому различию в характере искажений соответствующих им октаэдрических полиэдров Ni1O₆ и Ni2O₆.

3.7. Химическая связь и магнитные сверхтонкие взаимодействия на ядрах ⁵⁷Fe в феррите TlFeO₃

Одним из проявлений косвенного влияния катионов редкоземельных элементов R^{3^+} на эффективность взаимодействия катионов Ni³⁺ служит монотонное уменьшение в ряду LaNiO₃ \rightarrow LuNiO₃ температуры магнитного упорядочения (T_N). Аналогичная зависимость величины T_N от радиуса ($r_R^{3^+}$) катионов РЗЭ наблюдается для изоструктурных никелатам ортоферритов RFeO₃. Для обоих классов оксидов магнитные взаимодействия между соседними катионами переходного металла M^{m^+} (= Ni, Fe) осуществляются лишь посредством косвенных связей $3d_{\sigma,\pi}(M)$ -2 $p_{\sigma,\pi}(O)$ - $3d_{\sigma,\pi}(M)$, характеризующихся равновесным расстоянием <M-O> и значением угла ϑ в цепочке M-O-M. По мере уменьшения $r_R^{3^+}$ происходит нарастание внутреннего "напряжения" в подрешетке переходного металла, вызывая отклонение ϑ от теоретической величины 180°, отвечающей "идеальному" кубическому перовскиту, что приводит к менее эффективному перекрыванию атомных $3d_{\sigma,\pi}(M)$ - и $2p_{\sigma,\pi}(O)$ орбиталей и, как следствие, ослаблению взаимодействия между соседними катионами M^{m^+} .

В данной главе представлены результаты сравнительного исследования магнитных характеристик и нараметров сверхтонких взаимодействий на ядрах 57 Fe в феррите TIFeO₃, который является изоструктурным ортоферритам редкоземельных элементов *R*FeO₃ (*R* = P3Э).

Магнитные измерения показали, что температура Нееля (T_N) для TIFeO₃ (T_N = 560 K) существенно ниже T_N = 643 K для ортоферрита ErFeO₃, структура которого характеризуется очень близкими с TIFeO₃ значениями углов сверхобменных связей Fe-O-Fe ($\langle S \rangle = 144,0^{\circ}$). Подобное понижение T_N при замене редкоземельного катиона R^{3+} на TI³⁺ также наблюдалось нами для никелатов RNiO₃ и TINiO₃ (T_N = 105 K).

Можно предположить, что низкие значения T_N для перовскитов TIFeO₃ и TINiO₃ обусловлены спецификой электронного строения катионов TI³⁺:4f¹⁴5d¹⁰6s⁰, способных образовывать прочные ковалентные связи TI-O со своим ближайшим кислородным окружением. В результате "индуктивного" перераспределения электронной плотности в цепочках Fe(Ni) \rightarrow O \rightarrow Tl происходит повышение степени ионности связей Fe(Ni)-O, что, в свою очередь, в существенной степени ослабляет косвенные взаимодействия Fe(Ni)-O-Fe(Ni) и, как следствие, понижает значения T_N для TIFeO₃ и TINiO₃.





Мессбауэровский спектр ⁵⁷Fe для TlFeO₃, измеренный при T << T_N, представляет собой одиночный зеемановский секстет, параметры которого ($\delta = 0.52$ мм/с, H_{Fe} = 535 кЭ, T_{изм} = 80K) существенно отличаются от соответствующих значений для ортоферритов РЗЭ В результате экстраполяции функции Бриллюэна B_{b-5/2}(T), описывающей температурную зависимость сверхтонкого маг-

нитного поля $H_{Fe}(T)$ на ядрах ⁵⁷Fe, в область температур $T \rightarrow 0$ K было получено значение поля "насыщения" $H_{Fe}(0) = 538$ кЭ, которое оказывается существенно меньшим, чем соответствующие значения для любого из ортоферритов *R*FeO₃ [3].

На рис. 12 представлена зависимость экспериментальных значений $H_{Fe}(0)$ от углового множителя $\cos^2 9$ для ортоферритов $RFeO_3$ [3] и TIFeO_3. Как и следовало ожидать, для всей серии $RFeO_3$ наблюдается монотонное изменение $H_{Fe}(0) \propto \cos^2 9$, обусловленное угловой зависимостью интегралов перекрывания атомных орбиталей, участвующих в образовании косвенных связей Fe-O-Fe. В то же время, как и в случае температуры магнитного упорядочения T_N , значение $H_{Fe}(0)$ для TIFeO_3 явно выпадает из общей зависимости $H_{Fe} = f(\cos^2 9)$, указывая тем самым на одинаковую физическую природу наблюдаемых отклонений. Для обоснования этого предположения нами была предпринята попытка теоретического моделирования зависимости H_{Fe} от тех же параметров, которые характеризуют магнитные сверхобменные взаимодействия с участием атомных $3d_{\sigma,\pi}(Fe^{3+})$ - и $2p_{\sigma,\pi}(O^2)$ -орбиталей.

Выполненные в рамках кластерного варианта МО ЛКАО расчеты показали, что, помимо зависимости от углового множителя $\cos^2 \vartheta$, величина H_{Fe} является монотонно возрастающей функцией "параметров ковалентности" ($b_{\sigma,\pi}^2$), характеризующих долю зарядового переноса $2p_{\sigma,\pi}(O^2) \rightarrow 3d_{\sigma,\pi}(Fe^{3+})$. Это означает, что наблюдаемое в наших экспериментах резкое уменьшение $H_{Fe}(0)$ для TIFeO₃ по сравнению с ортоферритами *R*FeO₃ связано с уменьшением степени ковалентности связей Fe-O в цепочках Fe-O-Fe. Учтитывая, что те же самые взаимодействия отвечают за величину обменного интеграла J_{Fe-O-Fe}, можно утверждать, что понижение ковалентности связей Fe-O также является одной из основных причин пониженного значения T_N для TlFeO₃ по сравнению с ортоферритами *R*FeO₃. Аналогичная ситуация наблюдается и для TlNiO₃ по сравнению с никелатами *R*NiO₃.

выводы

- Впервые синтезированы никелаты RNi_{0 98}Fe_{0 02}O₃ (R = P3Э, Y, Tl), содержащие мессбауэровские зондовые атомы ⁵⁷Fe. Показано, что стабилизация в решетке никелатов микроколичеств парамагнитных атомов железа влияет на значение температуры фазового перехода антиферромагнетик ↔ парамагнетик (T_N).
- Показано, что в случае никелатов R = Pr, Nd, имеющих перовскитоподобную орторомбическую структуру, зондовые катионы Fe³⁺ занимают эквивалентные кристаллографические позиции в подрешетке никеля. Значения сверхтонких параметров ядер ⁵⁷Fe свидетельствуют о высокой симметрии анионных полиэдров FeO₆, а также о необычно высокой для оксидов степени ионности связей Fe-O.
- 3. Показано, что температурная зависимость сверхтонких параметров зондовых катионов Fe^{3+} в структуре никелатов R = Pr, Nd отражает специфику динамического поведения примесных атомов в твердых телах и не связана с изменением электронного состояния катионов железа в области $T > T_N$.
- 4. Установлено, что для никелатов R = Lu, Y, Tl с моноклинной структурой спектры ⁵⁷Fe состоят из двух компонент Fe(1) и Fe(2), по своим параметрам относящихся к катионам трехвалентного железа в полиэдрах Fe(1)O₆ и Fe(2)O₆, которые характеризуются различной симметрией и степснью ковалентности связей Fe(i)-O.
- 5. В рамках "ионной" модели рассчитаны параметры тензора ГЭП на ядрах примесных катионов Fe³⁺, локализованных в позициях Fe(1) и Fe(2). Полученные теоретические значения ГЭП согласуются с параметрами спектров ⁵⁷Fe никелатов $RNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ (R = Lu, Y, Tl) и структурными данными для образцов $RNiO_3$ (R = Lu, Y, Tl).
- 6. Измерение мессбауэровских спектров LuNi_{0.98}Fe_{0.02}O₃ выше температуры перехода изолятор-металл показало образование единственной позиции для

катионов Fe³⁺, подтверждая тем самым предположение о непосредственном влиянии "структурных факторов" на электрофизические свойства никелатов.

- 7. Впервые на основании данных мессбауэровских спектров никелатов $RNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ (R = Eu, Gd, Dy), измеренных при $T_N < T_{изм} < T_{иM}$, доказано наличие двух кристаллографических позиций в подрешетке никеля, что может указывать на протекание в исследуемой области температур частичного зарядового диспропорционирования $2Ni^{3+} \leftrightarrow Ni^{(3+\varepsilon)+} + Ni^{(3-\varepsilon)+}$.
- 8. Измерение спектров никелатов NdNi_{0 98}Fe_{0 02}O₃ и SmNi_{0 98}Fe_{0 02}O₃ при T < T_N показало, что стабилизация катионов Fe³⁺ в подрешетке никеля сопровождается фрустрацией их магнитных моментов, приводящей к образованию двух позиций Fe1 и Fe2 с различными значениями сверхтонких магнитных полей (H_{Fe1} >> H_{Fe2}). Предложено объяснение подобного поведения зондовых атомов ⁵⁷Fe, основанное на специфике зарядового упорядочения и магнитных взаимодействий низкоспиновых катионов никеля
- 9. Впервые проведено сравнительное исследование магнитного поведения и параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах ⁵⁷Fe в феррите TlFeO₃ и ортофсрритах RFeO₃ (R = P3Э). Показано, что низкое значение T_N(TlFeO₃) по сравнению с соответствующей характеристикой для RFeO₃ связано с "индуктивным" влиянием катионов Tl³⁺ на параметры ковалентности химических связей Fe-O.
- 10. Показано, что температурная зависимость сверхтонкого магнитного поля $H_{Fe}(T)$ на ядрах ⁵⁷Fe описывается функцией Бриллюэна с параметрами (S = 5/2, $T_N = 560$ K) и полем "насыщения" $H_{Fe}(0) = 538$ кЭ, значение которого существенно ниже $H_{Fe}(0) = 545 565$ кЭ в случае ортоферритов редкоземельных элементов.
- 11. Проведенные в рамках кластерного варианта метода МО ЛКАО расчеты позволили смоделировать зависимость величины H_{Fe} от значений локальных параметров, характеризующих сверхобменные взаимодействия Fe^{3+} -O-F e^{3+} . На основании полученных теоретических зависимостей, а также экспериментального значения $H_{Fe}(0)$ для TIFeO₃ были определены парные интегралы ($b_{\sigma}^2 = 0.048$ и $b_{\pi}^2 = 0.009$), характеризующие степень зарядового переноса $2p^6(O^2) \rightarrow 3d^5(Fe^{3+})$ с участием σ и π -связей Fe-O.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. Rusakov V.S. // Bull. Russian Acad. Sciences. Phys. 1999. V.63. P.1093.
- 2. Alonso J.A., Martinez-Lope M. J., Casais M.T., Aranda M A.G., Fernandez-Diaz M.T. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V.121. P.4754.
- 3. Duff K.J., Mishra K.C., Das T.P. // Phys. Rev. Lett. 1981. V.46. P.1611.
- 4. Kim S.-J., Martinez-Lope M.J., Fernandez-Diaz M.T., Alonso J.A., Presniakov I.A., Demazeau G.M. // Chemistry of Materials. 2002. V.14. P.4926.
- 5. Menil F. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V.46. P.763.

ŧ

- Brown I.D. // Structure and Bonding in Crystals. Academic Press: New York. 1981. V.2. P.1
- 7. Каган Ю.М., Иосилевский Я.А. // ЖЭТФ. 1961. Т.42. С.259.
- Garcia-Munoz J.L., Rodriguez-Carvajal J., Lacorre P. // Phys. Rev. B. 1992. V.46. P.4414
- 9. Goodenough J.B. // Magnetism and the chemical bond. Interscince, New York. 1963.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Пресняков И.А., Похолок К.В., Баранов А.В., Демазо Ж., Ким С.-Ж., Соболев А.В., Панкратов Д.А., Ованесян Н.С. Структура локального окружения и сверхтонкие взаимодействия ⁵⁷Fe в никелатах ANiO₃ (A = Pr, Nd, Sm, Y, Lu, Tl). // Журн. неорган. химии 2002. т.47. №9, С.1514-1521

2. Demazeau G., Kim S.-J., Presniakov I., Pokholok K., Baranov A., Sobolev A., Pankratov D., Ovanesyan N. Mossbauer Investigation of ⁵⁷Fe doped Ni(III) Perovskites $ANi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ (A = Pr, Nd, Sm, Y, Lu, Tl) versus Temperature // J. Solid State Chem. 2002. V.168, pp.126-133

3 Kim S.-J., Presniakov I., Demazeau G., Pokholok K., Baranov A., Sobolev A., Pankratov D., Ovanesyan N. Orbital ordering in NdNiO₃ and SmNiO₃ investigated by Mossbauer spectroscopy // Physical Review B. 2002. V.66, p. 014427

4. Пресняков И.А., Баранов А.В., Ким С.-Ж., Демазо Ж., Соболев А.В., Панкратов Д.А., Похолок К.В., Андреева О.Н., Ованесян Н.С. Орбитальное упорядочение и магнитная структура никелатов ANi_{0.98}Fe_{0.02}O₃ (Λ = Nd, Sm) // Журн. неорган. химии 2003. т.48. №9, С.1531-1535

5. Баранов А.В., Пресняков И.А., Демазо Ж., Соболев А.В., Ованесян Н.С., Панкратов Д.А., Похолок К.В., Годовиков С.К. Мессбауэровское исследование никелатов ANi_{0.98}Fe_{0.02}O₃ (A = Nd, Lu) в области перехода изолятор-металл // Журн. неорган. химии 2005. т.50. №2, С.287-293

6. Баранов А.В., Пресняков И.А., Демазо Ж., Русаков В.С., Алонсо Ж., Соболев А.В., Похолок К.В., Годовиков С.К. Химическая связь, структура локального окружения и сверхтонкие взаимодействия атомов ⁵⁷Fe в никелатах RNi₀ 98Fe₀ 02O₃ (R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Gd) // Изв. РАН (серия физическая). 2005. т.69. №10, С.1503-1507

7. Presniakov I., Demazeau G., Baranov A., Sobolev A., Pokholok K. Mössbauer characterization of ⁵⁷Fe dopant ions across the I – M transition in $ANi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ (A = Nd, Lu) perovskites // Physical Review B. 2005. V.71, p. 054409

8. Kim S.-J., Demazeau G., Baranov A., Presniakov I., Sobolev A., Pokholok K., Pankratov D. Hyperfine interactions of ⁵⁷Fe dopant atoms in nickelates ANi_{0.98}Fe_{0.02}O₃ (A = Pr, Nd, Sm, Y, Lu, Tl) // The abstracts of ODPO-2001. Р.20. Сочи, 27-29 сентября 2001, Россия 9. Baranov A., Demazeau G., Kim S.-J., Presniakov I., Sobolev A., Pokholok K. Structure of the Local Surroundings and Hyperfine Coupling of Probe ⁵⁷Fe atoms in ANiO₃ Nickelates (A = Pr, Nd, Sm, Y, Lu, Tl) // The abstracts of ODPO-2002. P.125. Сочи, 9-12 сентября 2002. Россия

10. Baranov A., Presniakov I., Sobolev A., Pokholok K., Demazeau G., Kim S.-J. Orbital ordering in NdNiO₃ and SmNiO₃ investigated by Mossbauer spectroscopy // The abstracts of International Meeting "MOSSBAUER SPECTROSCOPY AND ITS APPLICATIONS". P.64. Санкт-Петербург, 8-12 июля 2002, Россия

11. Baranov A., Presniakov I., Sobolev A., Pokholok K., Demazeau G., Kim S.-J. Orbital ordering and magnetic structure of nickelates $ANi_{0.98}Fe_002O3$ ($\Lambda = Nd, Sm$) // The abstracts of ODPO-2003. P.20. Сочи, 8-11 сентября 2003, Россия

12. Baranov A., Presniakov I., Sobolev A., Pokholok K., Demazeau G., Ovanesyan N. Hyperfine interactions, charge and orbital ordering of ⁵⁷Fe dopant atoms in nickelates ANiO₃ (A = rare earth, Y, Tl) // The abstracts of ICAME-2003. p. T5/3. Маскат, 21-25 сентября 2003, Оман

13 Baranov A., Presniakov I., Sobolev A., Pokholok K., Demazeau G., Kim S.-J. Mössbauer study of ⁵⁷Fe dopant ions across the insulator – metal transition in NdNi_{0.98}Fe_{0.02}O₃ and LuNi_{0.98}Fe_{0.02}O₃ // The abstracts of International Meeting "MOSSBAUER SPECTROSCOPY AND ITS APPLICATIONS". P.131. Екатеринбург, 21-25 июня 2004, Россия

14. Baranov A.V., Presniakov I.A., Demazeau G., Kim S.-J., Sobolev A.V. Mossbauer characterization of ⁵⁷Fe dopant atoms in nickelates ANiO₃ (Λ = rare earth, Y, T!) // The abstracts of International Symposium on «The Industrial Applications of the Mössbauer Effect» ISIAME 2004. Т.5. Р.16. Мадрид, 4-8 октября 2004, Испания

15 Baranov A., Presniakov I., Demazeau G., Rusakov V.S., Alonso J., Sobolev A Local structure for ⁵⁷Fe probe atoms in the perovskites RNiO₃ with intermediate rare earths ($R = Sm \rightarrow$ Gd) // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2005). Book of Abstracts M.: Физический факультет МГУ, 2005. Р. 455. Москва, 25-30 июня 2005, Россия

16. Demazeau G., Presniakov I., Baranov A. Stabilization under high oxygen pressure of unusual oxidation states: a model for studying electronic phenomena through Mössbauer spectroscopy // 20th AIPART – 43rd EHPRG, Conference on "Science and technology of high pressure". N°ISBN: 3-923704-49-6. Карлсруэ, 26 июня – 1 июля 2005, Германия

17. Baranov A., Presniakov I., Demazeau G., Rusakov V.S., Alonso J., Sobolev A. Local structure for ⁵⁷Fe probe atoms in the perovskites RNiO₃ with intermediate rare earths (R = Sm \rightarrow Gd) // The abstracts of ICAME-2005. T 3. P.52. Монпелье, 5-9 сентября 2005, Франция

Принято к исполнению 27/03/2006 Исполнено 28/03/2006

1 1 1

4

۰.

1

ſ

۲

.

٠

Заказ № 222 Тираж: 100 экз

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900 Москва, Варшавское ш , 36 (495) 975-78-56 (495) 747-64-70 www.autoreferat.ru

<u>2006A</u> F0FP

).

5.

J

l

ŀ

,

¢

w - 7 0 7 8