

# 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. Мелкозерова<sup>1</sup>, Е.В. Заболоцкая<sup>1</sup>, Д.Г. Келлерман<sup>1</sup>, А.С. Семенова<sup>1</sup>,  
Е.Ю. Медведев<sup>2</sup>, Г.В. Базуев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> 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  $\text{Ni}^{3+}$ , 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  $\text{BaNiO}_3$  ( $n = 0, m = 1$ ). В системе  $\text{Ba-Ni-Mn-O}$  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 междцепочечное 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,

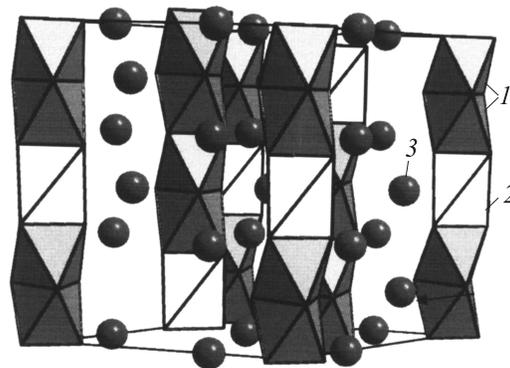


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$ . Цепочки объединенных гранями октаэдров  $[\text{MnO}_6]$  (1) и тригональных призм  $[\text{NiO}_6]$  (2), разделенные ионами  $\text{Ba}^{2+}$  (3).

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)

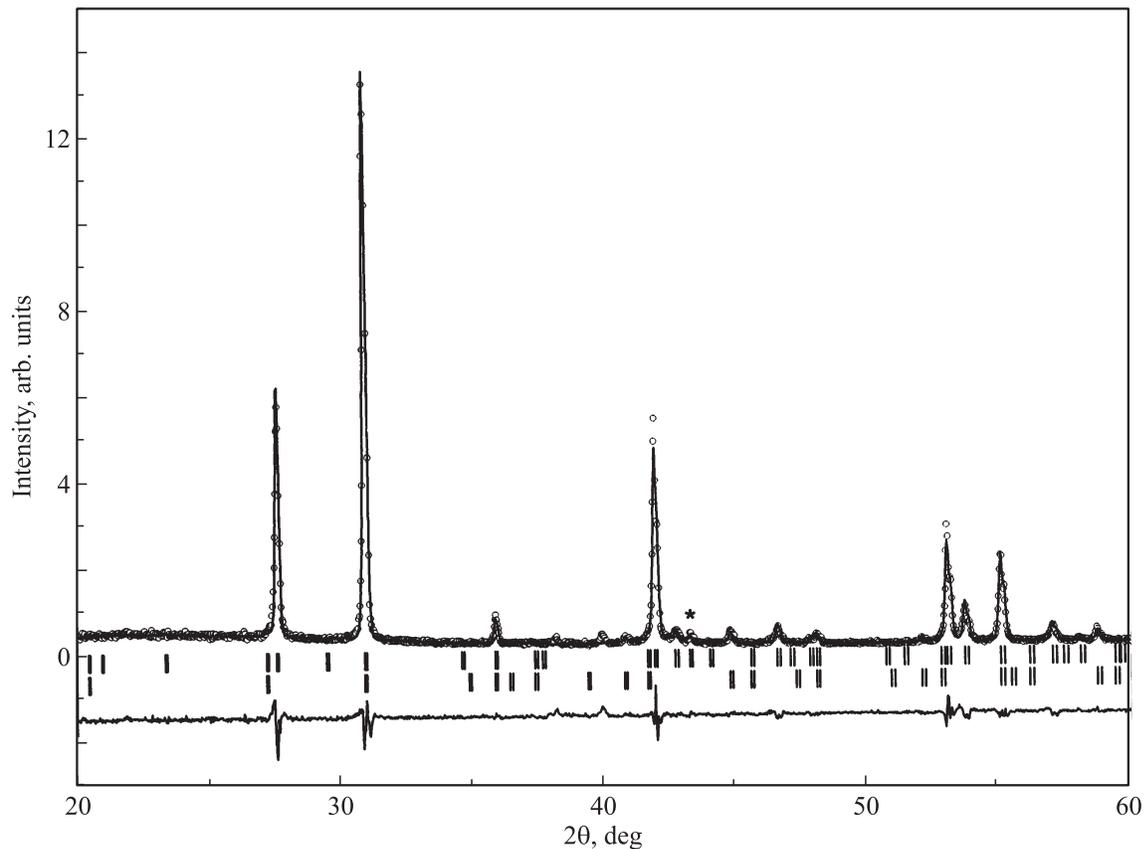
и  $Mn_2O_3$  (ч), взятые в стехиометрических количествах, растворяли в 3.5 М азотной кислоте, после чего добавляли кристаллогидрат лимонной кислоты в количестве, достаточном для комплексообразования. Полученный раствор выпаривали до образования сухого остатка, который затем ступенчато прокачивали в 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  $P321$ ). Несоизмерность 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  $\text{NiO}$ .

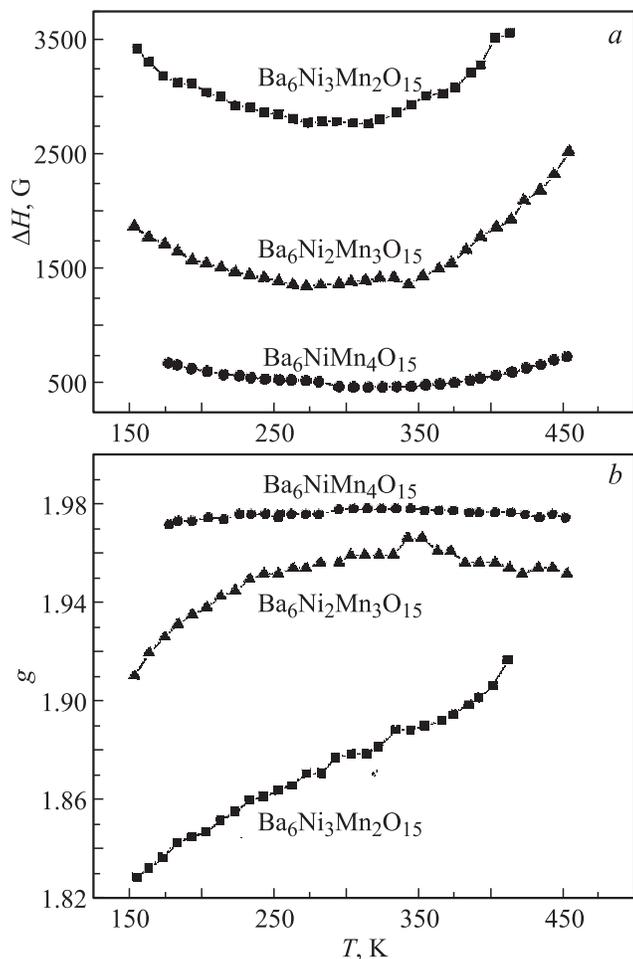
совпадает с отношением  $c_1/c_2 = 3/5$ , характерным для оксидов общего состава  $A_6A'B_4O_{15}$  [13].

Спектры ЭПР всех трех образцов в исследованном интервале температур представляли собой одиночные симметричные линии лоренцевой формы. Анализ температурных зависимостей ширин линий  $\Delta H$  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  $\text{LiCoO}_2$  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  $\Delta H$ , а также крутизна зависимостей  $\Delta H(T)$  возрастают с увеличением содержания никеля в образцах.

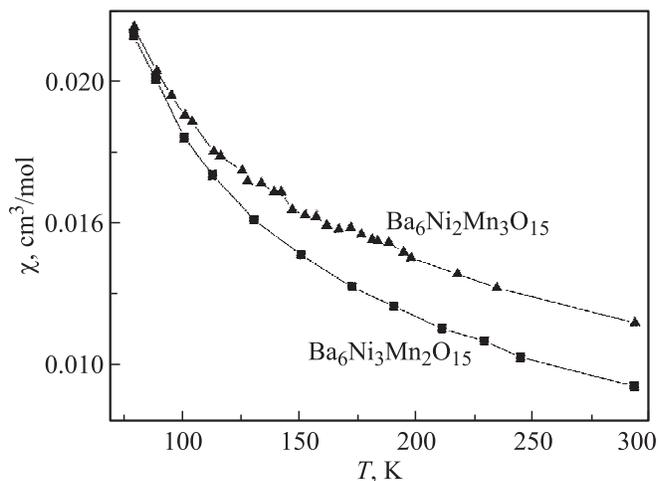
Еще одной особенностью является то, что величина  $g$ -фактора имеет значение характерное для ионов  $\text{Mn}^{4+}$  (электронная конфигурация  $d^3$ ) 1.98 лишь в случае  $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$ . Для  $\text{Ba}_6\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{O}_{15}$  и  $\text{Ba}_6\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{O}_{15}$   $g$ -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  $\Theta$ , 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. 3.** Температурные зависимости параметров спектров ЭПР: ширины линий  $\Delta H$  (а) и  $g$ -факторов (б).



**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.

Как отмечалось ранее, в  $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$  все октаэдры заселены ионами  $\text{Mn}^{4+}$ , а тригональные призмы — ионами  $\text{Ni}^{2+}$ . 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  $\text{Ni}^{4+}$  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  $\text{Ni}^{3+}$ . 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  $\text{Ni}^{4+}$ , находится в октаэдрическом окружении в низкоспиновом состоянии ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ,  $S = 0$ ). В этом случае ионы  $\text{Ni}^{4+}$  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  $\text{Mn}^{4+}$ ) возрастает с увеличением содержания никеля в образцах. Все эти факты свидетельствуют в пользу предположения, что никель находится в этих соединениях в виде  $\text{Ni}^{3+}$  (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  $\text{Ni}^{3+}$  и, как следствие, время перекрестной релаксации между подсистемами спинов  $\text{Ni}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , 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  $\text{Ni}^{3+}$  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  $\text{Mn}^{4+}$  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  $\text{Ni}^{3+}$  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.