

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. М. В. ЛОМОНОСОВА

---

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра общей физики

Мёссбауэровские исследования никелатов  $TmNiO_3$  и  $YbNiO_3$   
на примесных ядрах  $^{57}Fe$

Дипломная работа  
студента 5 курса  
Толмачева Т.Д.

Научный руководитель:

Профессор, доктор физ.-мат. наук

В.С. Русаков

МОСКВА – 2012 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>ГЛАВА I. СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ НИКЕЛАТОВ</b>	
<b><math>RNiO_3</math> (<math>R = RЗЭ, Y</math>) (ПО ДАННЫМ ЛИТЕРАТУРЫ)</b> .....	5
1.1. Кристаллическая структура .....	5
1.2. Электронная структура и фазовый переход изолятор – металл .....	14
1.3. Магнитные свойства .....	16
<b>ГЛАВА II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА</b> .....	18
2.1. Синтез исследуемых образцов .....	18
2.2. Мессбауэровский эксперимент .....	19
2.3. Методы обработки и анализа мессбауэровских спектров .....	20
2.3.1. Модельная расшифровка мессбауэровских спектров .....	20
2.3.2. Восстановление распределений сверхтонких параметров мессбауэровских спектров .....	20
2.4. Мессбауэровские температурные измерения .....	25
2.4.1. Вакуумная печь MBF-1100 .....	26
2.4.2. Азотный криостат .....	28
2.4.3. Гелиевый криостат .....	30
<b>ГЛАВА III. МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ</b>	
<b>НИКЕЛАТОВ <math>TmNi_{0.98}^{57}Fe_{0.02}O_3</math> и <math>YbNi_{0.98}^{57}Fe_{0.02}O_3</math></b> .....	32
3.1. Фазовый переход изолятор – металл .....	32
3.1.1. Кристаллохимическая идентификация парциальных мессбауэровских спектров .....	32
3.1.2. Изменение сверхтонких параметров мессбауэровского спектра в области фазового перехода изолятор – металл .....	43
3.1.3. Динамические свойства примесных ядер $^{57}Fe$ .....	47
3.2. Магнитный фазовый переход .....	49
3.2.1. Характерные особенности мессбауэровских спектров в температурной области магнитного фазового перехода .....	49
3.2.2. Сверхтонкие магнитные поля на ядрах $^{57}Fe$ в температурной области магнитного фазового перехода .....	53
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ</b> .....	64
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	65

## ВВЕДЕНИЕ

Фундаментальный и практический интерес к исследованию никелатов  $RNiO_3$  ( $R = PЗЭ, Y$ ) связаны с наличием у этого класса перовскитоподобных оксидов уникальных электропроводящих и магнитных характеристик. Уменьшение в ряду  $La \rightarrow Lu$  радиусов редкоземельных катионов ( $R^{3+}$ ) приводит к значительным изменениям транспортных и магнитных характеристик никелатов  $RNiO_3$ . Такими характеристиками являются температуры фазовых переходов изолятор – металл ( $T_{ИМ}$ ) и антиферромагнетик-парамагнетик ( $T_N$ ), 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 природой наблюдаемых фазовых переходов. В области температур  $T < T_{ИМ}$  в подрешетке никеля имеются две неэквивалентные катионные позиции Ni1 и Ni2, в которых происходит обратимое зарядовое диспропорционирование  $Ni^{(3+\sigma)+} + Ni^{(3-\sigma)+} \leftrightarrow 2Ni^{3+}$ , степень которого зависит от радиуса редкоземельного катиона  $R^{3+}$ . При переходе в область температур с металлическим типом проводимости ( $T > T_{ИМ}$ ) равновесие приведенной реакции смещается вправо, в результате чего все позиции в подрешетке никеля становятся эквивалентными. Считается, что данное обратимое зарядовое перераспределение между катионами никеля может служить одним из объяснений наблюдаемых для всей серии никелатов  $RNiO_3$  изменений их электрофизических характеристик.

Вопрос о локальной кристаллической структуре никелатов в температурных областях с различным типом проводимости также является до конца не изученным и вызывает множество споров.

Для теоретического обоснования процесса обратимого диспропорционирования заряда ниже температуры фазового перехода

изолятор ↔ металл необходимо проанализировать данные по всем редкоземельным никелатам, в которых наблюдается это явление. Мало изученными в этой температурной области никелатами являются как  $\text{TmNiO}_3$ , так и  $\text{YbNiO}_3$ . В частности, мессбауровские исследования данных никелатов не проводились ни в области температур фазового перехода изолятор ↔ металл, ни в области температур магнитного фазового перехода. При этом использование методов мессбауровской спектроскопии позволяет нам не только определить температуры фазовых переходов с достаточной точностью, но также и судить о природе возникновения данных фазовых переходов.

**Цель настоящей работы** – детальное исследование с помощью зондовой мессбауровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  локальной структуры никелатов  $\text{TmNiO}_3$  и  $\text{YbNiO}_3$  в температурной области, охватывающей магнитный фазовый переход и фазовый переход изолятор ↔ металл.

**Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

- установление положений кристаллографической структуры, которые занимают зондовые атомы  $^{57}\text{Fe}$  в никелатах  $\text{TmNiO}_3$  и  $\text{YbNiO}_3$  с перовскитоподобной структурой;
- определение температурной области структурного фазового перехода;
- выяснение характера изменения сверхтонких параметров мессбауровских спектров зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  непосредственно в области температуры фазового перехода изолятор ↔ металл ( $T \approx T_{\text{ИМ}}$ );
- определение температуры магнитного фазового перехода антиферромагнетик ↔ парамагнетик (температуру Нееля  $T_N$ );
- анализ поведения спектров при температурах ниже температуры магнитного фазового перехода;
- определение дебаевской температуры при однопараметрическом описании колебательного спектра примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$ .

# ГЛАВА I. СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ НИКЕЛАТОВ $RNiO_3$ ( $R = PЗЭ, Y$ ) (ПО ДАННЫМ ЛИТЕРАТУРЫ).

## 1.1. Кристаллическая структура

О кристаллической структуре никелатов  $RNiO_3$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y$ ) известно достаточно много благодаря работам [1–4], в которых поликристаллические образцы перовскитоподобных никелатов изучались с использованием прецизионных методов синхротронной рентгеновской (SXRД) и нейтронной (NPD) дифракций. С помощью SXRД и NPD методов авторами этих работ было продемонстрировано нарастание орторомбического искажения вдоль серии никелатов, вплоть до появления моноклинного искажения. При этом было выдвинуто предположение, что именно зарядовое диспропорционирование является движущей силой расщепления позиций катионов никеля. Также было отмечено, что никелаты  $RNiO_3$  с крупными редкоземельными катионами ( $R = Pr, Nd$ ) показали сохранение орторомбической симметрии (пр. гр.  $Pbnm$ ) по обе стороны от температуры фазового перехода изолятор  $\leftrightarrow$  металл ( $T_{им}$ ), а в редкоземельных никелатах  $RNiO_3$  ( $R = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y$ ) при  $T = T_{им}$  происходило небольшое, но достаточно резкое изменение объёма и параметров ячейки.

Метод SXRД позволил обнаружить [1] наличие нарастающего искажения, что выражается в появлении асимметричных рефлексов в спектрах никелатов  $RNiO_3$  с крупными редкоземельными катионами ( $R = Sm, Gd$ ). Асимметричные рефлексы исчезают для моноклинного  $HoNiO_3$ , спектры которого имеют характерное расщеплением пиков, что свойственно для моноклинной структурной модификации.

Свойства редкоземельных никелатов могут быть интерпретированы с позиции классического изолятора Мотта-Хаббарда, для которого в общем случае существенную роль играют двойной обмен в системах с наличием

смешанно-валентного состояния и эффект Яна-Теллера (Надо отметить, что эффект Яна-Теллера не проявляется во многих никелатах). Низкоспиновые катионы  $Ni^{3+} : t_{2g}^6 e_g^1$  имеют единственный электрон на двукратно вырожденных  $e_g$ -орбиталях. Соответственно, в них должен наблюдаться эффект Яна-Теллера. Однако нейтронография указывает на проявление одних лишь стерических эффектов, а параметры локального искажения полиэдров  $NiO_6$  оказываются существенно ниже, чем у манганитов.

Вероятно, что эффект Яна-Теллера не проявляется в редкоземельных никелатах  $RNiO_3$  из-за высокой степени ковалентности связей  $Ni^{3+}-O^{2-}$ .

Локальное зарядовое упорядочение в редкоземельных никелатах  $RNiO_3$  ( $R = Pr, Nd, Eu, Y$ ) было исследовано с помощью метода EXAFS. Для  $NdNiO_3$  и  $EuNiO_3$  при  $T > T_{им}$  наблюдалось расщепление одного из пиков в распределении радиального расстояния, а для  $PrNiO_3$  и  $YNiO_3$  – асимметрия того же пика. В спектрах  $NdNiO_3$  асимметрия не была обнаружена, однако, тщательная обработка показала наличие двух позиций никеля в структуре при отсутствии дальнего порядка (при  $T < T_{им}$ ).

Далее были получены данные о существовании двух позиций никеля в области температур  $T < T_{им}$  для всех перовскитов  $RNiO_3$ . Однако, для никелатов  $RNiO_3$  ( $R = Pr, Nd, Eu$ ) дальний порядок отсутствует, а для  $RNiO_3$  ( $R = Ho \rightarrow Lu$ ) дальний порядок наблюдается, сопровождаясь моноклинным искажением решётки с пространственной группой  $P2_1/n$ .

В работе [5] методом фотоэмиссионной спектроскопии была исследована эволюция электронной структуры в области перехода изолятор  $\leftrightarrow$  металл для никелатов  $RNiO_3$  ( $R = Pr, Nd, Eu, Sm$ ). Было получено, что для никелатов  $SmNiO_3$  и  $EuNiO_3$  ( $T_{им} > T_N$ ) характер температурной зависимости параметра  $\mu_{Ni}$  согласуется с функцией Брюллиена в пределах погрешностей, а для  $PrNiO_3$  и  $NdNiO_3$  ( $T_{им} = T_N$ ) температурная зависимость параметра  $\mu_{Ni}$  терпит разрыв при  $T = T_N$ .

В работе [6] методом электронной дифракции и рамановского рассеяния был исследован  $\text{NdNiO}_3$  в области температур фазового перехода изолятор  $\leftrightarrow$  металл. Авторами работы были получены данные, доказывающие существование структурного перехода  $\text{P2}_1/\text{n} \leftrightarrow \text{Pbnm}$ , сопровождающегося зарядовым диспропорционированием  $2\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{(3+\sigma)+} + \text{Ni}^{(3-\sigma)+}$ . С помощью рамановского рассеяния было показано, что величина  $\delta$  монотонно уменьшается по мере приближения к  $T_{\text{им}}$ . Авторы данной работы утверждают, что электронная дифракция является более результативным методом для исследования структурных фазовых переходов, по сравнению с традиционными методами рентгеновской и нейтронной дифракции.

В работе [4] структура никелатов  $\text{RNiO}_3$  ( $R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}, \text{Y}$ ) была изучена методами синхротронной рентгеновской (SXRД) и нейтронной (NPD) дифракций. Авторами работы была построена температурная зависимость расстояний от никеля до атомов кислорода из ближайшего кислородного окружения  $\langle \text{Ni-O} \rangle$  для всех позиций кислорода. Также было показано, что зарядовое диспропорционирование, которое предположительно связано с разницей размеров октаэдров  $\text{Ni}(1)\text{O}_6$  и  $\text{Ni}(2)\text{O}_6$ , постепенно увеличивается, достигая максимума при температурах на 60-80К ниже, чем  $T_{\text{им}}$ , и резко исчезает при температуре перехода изолятор  $\leftrightarrow$  металл. Кроме процесса зарядового диспропорционирования авторами работ был изучен и процесс электронной делокализации в перовскитоподобных никелатах.

В работе [7] никелат  $\text{YNiO}_3$  был исследован с помощью метода электронного спинового резонанса (ESR) и измерений магнитной восприимчивости. Авторами работ были использованы ранее полученные данные для  $\text{YNiO}_3$ : температура фазового перехода изолятор  $\leftrightarrow$  металл ( $T_{\text{им}} = 582\text{K}$ ), данные о структурном фазовом переходе  $\text{P2}_1/\text{n} \leftrightarrow \text{Pbnm}$ , предположительно сопровождающимся зарядовым диспропорционированием  $2\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{(3+\sigma)+} + \text{Ni}^{(3-\sigma)+}$  ( $\delta = 0.35$ ) и информация об антиферромагнитном упорядочении, полученная с помощью нейтронографии. Неожиданным для

авторов работ стало поведение температурной зависимости  $\chi^{-1}$ , которая подчиняется закону Кюри-Вейсса при температуре значительно выше температуры Нееля ( $T = 582\text{K} > T_N$ ). Также неожиданным стало обнаружение в спектре ESR (при  $T < T_{\text{ИМ}}$ ) сигнала, характерного для катионов  $\text{Ni}^{2+}$ . В довершение ко всему, авторами работы было выдвинуто предположение о внесении вклада в общую восприимчивость образца низкоспиновыми катионами  $\text{Ni}^{4+} (IS)$  за счёт формального термического возбуждения  $\text{Ni}^{4+} (S = 0, LS) \rightarrow \text{Ni}^{4+} (S = 1)$ .

Согласно работе [8]  $\text{LaNiO}_3$  характеризуется ромбоэдрической симметрией (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) при любых температурах. Также, следует выделить никелаты  $\text{PrNiO}_3$  и  $\text{NdNiO}_3$ , кристаллическая решётка которых (пр. гр.  $Pbnm$ ) сохраняет орторомбическую симметрию в магнитоупорядоченной ( $T < T_N = T_{\text{ИМ}}$ ) и парамагнитной ( $T > T_N = T_{\text{ИМ}}$ ) областях температур.

Характер поведения остальных никелатов  $R\text{NiO}_3$  ( $R = \text{Sm} \rightarrow \text{Lu}, \text{Y}$ ) оказался сложнее. Впервые на основании результатов нейтронографических исследований никелатов с тяжелыми редкоземельными элементами  $R = \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Lu}$  было показано, что переход в область температур  $T < T_{\text{ИМ}}$  сопровождается искажением их кристаллической решетки до моноклинной симметрии (пр. гр.  $P2_1/n$ ) [1]. В результате подобного искажения в подрешетке никеля образуются два типа октаэдрически координированных катионных позиций Ni1 и Ni2 [1]. Позже эти данные подтвердились с помощью других методов диагностики [9, 10, 11], одним из которых является зондовая мёссбауэровская спектроскопия на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  [11]. С помощью этого локального метода впервые были получены косвенные доказательства существования двух октаэдрических позиций катионов никеля для никелатов с  $R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Gd}$  [11]. Было показано, что степень различия кристаллохимических параметров позиций Ni1 и Ni2 в этих никелатах оказывается существенно меньше, чем для никелатов с тяжелыми редкоземельными катионами.



В работе [12] была использована модель Брауна для расчёта степеней зарядового перераспределения  $+\sigma$  и  $-\sigma$  катионов Ni(1) и Ni(2). Модель Брауна основана на зависимости формального заряда катионов  $Ni^{x+}$  от суммы «связевых валентностей» ( $s_i$ ), определяемых межатомными расстояниями  $Ni^{x+}-O_i(r_i)$   $NiO_6$ :  $s_i = \exp [(r_0-r_i)/B]$ , где  $r_0 = 1.686$ ;  $B = 0.37$ . При этом анализ кристаллографических параметров неэквивалентных позиций Ni(1) и Ni(2) показал, что средние расстояния  $\langle Ni-O \rangle$  в соответствующих октаэдрических полиэдрах  $Ni(1)O_6$  и  $Ni(2)O_6$  практически не зависят от ионного радиуса РЗЭ. Следовательно, степень предполагаемого зарядового перераспределения  $\sigma$  не должна зависеть от величины моноклинного искажения решётки рассматриваемых никелатов. Расчёты с помощью модели Брауна успешно подтвердили это.

Исходя из этих данных, было выдвинуто предположение о том, что моноклинное искажение не является основной причиной и движущей силой зарядового диспропорционирования  $2Ni^{3+} \leftrightarrow Ni^{(3+\sigma)+} + Ni^{(3-\sigma)+}$ . Из этого следует, что и в никелатах с «лёгкими» РЗЭ также может наблюдаться зарядовое диспропорционирование катионов никеля при  $T < T_{им}$ , несмотря на отсутствие экспериментальных данных, подтверждающих этот факт.

Как уже говорилось ранее, кристаллическая решётка редкоземельных никелатов ( $R = Sm \rightarrow Lu, Y$ ) в области температур  $T_N < T < T_{им}$  представлена двумя различными кристаллическими структурами – моноклинной и орторомбической. Ниже представлены координаты атомов редкоземельных никелатов с моноклинной и орторомбической кристаллическими структурами.

Monoclinic space group P2<sub>1</sub>/n (№14)

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$$

$$Z = 4$$

	Wyckoff position	Site Symmetry	Coordinates
R	4e	1	x,y,z; -x+1/2,y+1/2,-z+1/2; -x,-y,-z; x+1/2,-y+1/2,z+1/2
Ni1	2d	-1	1/2,0,0; 0,1/2,1/2
Ni2	2c	-1	1/2,0,1/2; 0,1/2,0
O1	4e	-1	x,y,z; -x+1/2,y+1/2,-z+1/2; -x,-y,-z; x+1/2,-y+1/2,z+1/2
O2	4e	-1	x,y,z; -x+1/2,y+1/2,-z+1/2; -x,-y,-z; x+1/2,-y+1/2,z+1/2
O3	4e	-1	x,y,z; -x+1/2,y+1/2,-z+1/2; -x,-y,-z; x+1/2,-y+1/2,z+1/2

Orthorhombic space group Pbnm (№62)

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$Z = 4$$

	Wyckoff position	Site Symmetry	Coordinates
R	4c	.m.	x,y,1/4; x+1/2,-y+1/2,3/4; -x,-y,3/4; -x+1/2,y+1/2,1/4
Ni	4b	-1	1/2,0,0; 0,1/2,0; 1/2,0,1/2; 0,1/2,1/2
O1	4c	.m.	x,y,1/4; x+1/2,-y+1/2,3/4; -x,-y,3/4; -x+1/2,y+1/2,1/4
O2	8d	1	x,y,z; x+1/2,-y+1/2,-z; -x,-y,z+1/2; -x+1/2,y+1/2,-z+1/2; -x,-y,-z; -x+1/2,y+1/2,z; x,y, -z+1/2; x+1/2,-y+1/2,z+1/2

При этом средние значения расстояний от атома Ni до атомов кислорода из ближайшего кислородного окружения также различны для разных кристаллических структур.

Для исследуемых нами никелатов  $TmNiO_3$  и  $YbNiO_3$  были определены методами рентгеновской дифрактометрии координаты всех атомов кристаллической решётки [1].

В табл. 1.1 и 1.3 представлены координаты всех атомов кристаллической решётки редкоземельных никелатов  $TmNiO_3$  и  $YbNiO_3$ .

Параметры кристаллической решётки для  $TmNiO_3$ :

$$a = 5.11453; b = 5.5038; c = 7.3750; \alpha = 90^\circ, \beta = 90.115^\circ, \gamma = 90^\circ;$$

Табл. 1.1. Координаты атомов кристаллической решётки редкоземельного никелата  $TmNiO_3$

Атом	x	y	z
Tm	0.9797	0.0754	0.2503
Tm	0.5203	0.5754	0.2497
Tm	0.0203	0.9246	0.7497
Tm	0.4797	0.4246	0.7503
Ni1	0.5000	0.0000	0.0000
Ni1	0.0000	0.5000	0.5000
Ni2	0.5000	0.0000	0.5000
Ni2	0.0000	0.5000	0.0000
O1	0.1046	0.4666	0.2448
O1	0.3954	0.9666	0.2552
O1	0.8954	0.5334	0.7552
O1	0.6046	0.0334	0.7448
O2	0.6996	0.3106	0.0505
O2	0.8004	0.8106	0.4495
O2	0.3004	0.6894	0.9495
O2	0.1996	0.1894	0.5505
O3	0.1833	0.2020	0.9455
O3	0.3167	0.7020	0.5545
O3	0.8167	0.7980	0.0545
O3	0.6833	0.2980	0.4455

При этом расстояния между атомами никеля в кристаллографически неэквивалентных позициях никеля (Ni1 и Ni2) и кислорода (O1, O2 и O3) в  $TmNiO_3$  приведены в табл. 1.2:

Табл. 1.2. Расстояния между атомами никеля в позициях Ni1 и Ni2 и кислорода в позициях O1, O2 и O3.

АТОМЫ	Ni1 – O1	Ni1 - O2	Ni1 – O3	Ni2 – O1	Ni2 - O2	Ni2 – O3
R, Å	1.9672	2.0284	2.0125	1.8918	1.9018	1.9346

Параметры кристаллической решётки для YbNiO<sub>3</sub>:

$$a = 5.1298; b = 5.4996; c = 7.3404; \alpha = 90^\circ, \beta = 90.125^\circ, \gamma = 90^\circ.$$

Табл. 1.3. Координаты атомов кристаллической решётки редкоземельного никелата YbNiO<sub>3</sub>

Атом	x	y	z
Yb	0.9796	0.0764	0.2496
Yb	0.5204	0.5764	0.2504
Yb	0.0204	0.9236	0.7504
Yb	0.4796	0.4236	0.7496
Ni1	0.5000	0.0000	0.0000
Ni1	0.0000	0.5000	0.5000
Ni2	0.5000	0.0000	0.5000
Ni2	0.0000	0.5000	0.0000
O1	0.1074	0.4637	0.2453
O1	0.3926	0.9637	0.2547
O1	0.8926	0.5363	0.7547
O1	0.6074	0.0363	0.7453
O2	0.6950	0.3123	0.0524
O2	0.8050	0.8123	0.4476
O2	0.3050	0.6877	0.9476
O2	0.1950	0.1877	0.5524
O3	0.1827	0.2008	0.9446
O3	0.3173	0.7008	0.5554
O3	0.8173	0.7992	0.0554
O3	0.6827	0.2992	0.4446

При этом расстояния между атомами никеля в кристаллографически неэквивалентных позициях никеля (Ni1 и Ni2) и кислорода (O1, O2 и O3) в YbNiO<sub>3</sub> приведены в табл. 1.4:

Табл. 1.4. Расстояния между атомами никеля в позициях Ni1 и Ni2 и кислорода в позициях O1, O2 и O3 для YbNiO<sub>3</sub>

Атомы	Ni1 – O1	Ni1 - O2	Ni1 – O3	Ni2 – O1	Ni2 - O2	Ni2 – O3
<i>R</i> , Å	1.9604	2.0241	2.0078	1.8924	1.9142	1.9373

Средние значения расстояний  $\langle R(\text{Ni}) \rangle$  от атома Ni до атомов кислорода из ближайшего окружения и параметр дисторсии  $\Delta_d$  кислородного окружения никеля в позициях Ni1 и Ni2 для редкоземельных никелатов TmNiO<sub>3</sub> и YbNiO<sub>3</sub> представлены в табл. 1.5.

Табл. 1.5. Средние значения расстояний *R* от атома Ni до атомов кислорода из ближайшего окружения и параметр дисторсии  $\Delta_d$  кислородного окружения никеля в позициях Ni1 и Ni2 для редкоземельных никелатов TmNiO<sub>3</sub> и YbNiO<sub>3</sub>.

Никелат	$\langle R(\text{Ni1}) \rangle$ , Å	$\langle R(\text{Ni2}) \rangle$ , Å	$\Delta_d(\text{Ni1})$ , 10 <sup>-4</sup>	$\Delta_d(\text{Ni2})$ , 10 <sup>-4</sup>
TmNiO <sub>3</sub>	2.003	1.909	1.68	0.88
YbNiO <sub>3</sub>	1.999	1.916	1.61	0.84

## 1.2. Электронная структура и фазовый переход изолятор – металл

Было выяснено, что из всех редкоземельных никелатов  $RNiO_3$  ( $R = PЗЭ, Y$ ), один лишь  $LaNiO_3$  не имеет перехода изолятор  $\leftrightarrow$  металл [8], отличаясь металлическим типом проводимости при любых температурах. Также, следует выделить никелаты  $PrNiO_3$  и  $NdNiO_3$ , у которых температура Нееля и температура перехода изолятор  $\leftrightarrow$  металл совпадают ( $T_N = T_{ИМ}$ ).

Как отмечалось выше, для  $RNiO_3$  ( $R = Sm \rightarrow Lu, Y$ ) температуры перехода изолятор  $\leftrightarrow$  металл выше температур Нееля. При этом значение  $T_{ИМ}$  существенно возрастает при уменьшении размера катиона  $R^{3+}$  в никелате  $RNiO_3$  (рис. 1.1).

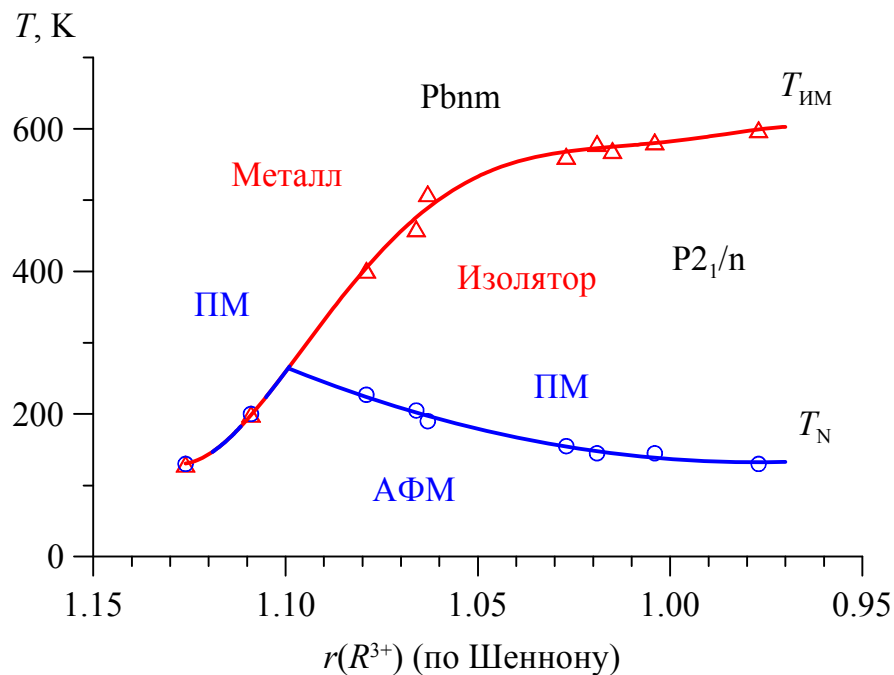


Рис. 1.1. Изменение температур фазовых переходов изолятор-металл ( $T_{ИМ}$ ) и антиферромагнетик – парамагнетик ( $T_N$ ) в зависимости от радиуса редкоземельного катиона  $R^{3+}$  [18].

Исходя из данных рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии [13], электронное состояние катионов никеля ( $|\psi_{GS}\rangle$ ) можно представить как суперпозицию двух предельных конфигураций волновых функций:  $|\psi_{GS}\rangle = \alpha |t_{2g}^6 e_g^1\rangle + \beta |t_{2g}^6 e_g^2 \underline{L}\rangle$  ( $0 \leq \alpha, \beta \leq 1$ ), относительные вклады ( $\alpha^2, \beta^2$ ) каждой

из которых определяются кристаллографической структурой никелатов. Первая конфигурация соответствует формально трехвалентным катионам  $\text{Ni}^{3+}(t_{2g}^6 e_g^1)$ , которые, как и ян-теллеровские катионы  $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1)$  в искаженных перовскитоподобных манганитах, содержат один неспаренный электрон на вырожденных  $e_g$ -орбиталях. Однако, в отличие от манганитов, заметное структурное искажение  $R\text{NiO}_3$  не наблюдается, что объясняется существенным вкладом “сферически симметричной” конфигурации  $t_{2g}^6 e_g^2 \underline{L}$  ( $\underline{L}$  – электронная дырка на анионе кислорода), которая возникает в результате зарядового переноса:  $\text{O}^{2-} + \text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{O}^- + \text{Ni}^{2+}$ .

Уменьшение в ряду никелатов  $R = \text{Ho} \rightarrow \text{Lu}$  значения угла связи  $\vartheta$  приводит к увеличению температуры фазового перехода изолятор-металл (рис 1.1).

Как говорилось ранее, в кристаллической решётке большинства перовскитоподобных никелатов наблюдается существование двух октаэдров разных размеров  $\text{Ni}(1)\text{O}_6$  и  $\text{Ni}(2)\text{O}_6$ . Исходя из этого авторы работы [1] высказали предположение о том, что в области температур  $T < T_{\text{ИМ}}$  в подрешетке никеля происходит обратимое диспропорционирование  $2\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{(3+\sigma)+} + \text{Ni}^{(3-\sigma)+}$ , степень которого  $\sigma$  зависит от радиуса редкоземельного катиона  $R^{3+}$  [1]. При переходе в область температур с металлическим типом проводимости ( $T > T_{\text{ИМ}}$ ) равновесие приведенной реакции смещается вправо, в результате чего все позиции в подрешетке никеля становятся эквивалентными. Таким образом, для всех никелатов  $R\text{NiO}_3$  наблюдается изменение их электрофизических характеристик при изменении их температуры. Причиной этому может служить обратимое зарядовое перераспределение между катионами никеля. Однако утверждать это с уверенностью пока ещё рано, так как изменения локальной структуры никелатов непосредственно в области фазового перехода изолятор  $\leftrightarrow$  металл остаются мало изученными.

### 1.3. Магнитные свойства

Магнитные свойства редкоземельных никелатов  $RNiO_3$  также представляют большой интерес для изучения. Соотношения температур фазовых переходов изолятор  $\leftrightarrow$  металл ( $T_{им}$ ) и антиферромагнетик  $\leftrightarrow$  парамагнетик ( $T_N$ ) определяется размерами редкоземельных катионов ( $R$ ). Как отмечалось выше, для  $PrNiO_3$  и  $NdNiO_3$  температуры фазовых переходов совпадают ( $T_{им} = T_N$ ). Для никелатов, содержащих катионы меньшего радиуса ( $Sm \rightarrow Lu, Y$ ), уменьшение ионного радиуса  $R^{3+}$  сопровождается снижением  $T_N$  и повышением  $T_{им}$  ( $T_{им} > T_N$ ). Нейтронографические методы исследования позволили выявить необычное упорядочение магнитных моментов катионов никеля в магнитоупорядоченной области температур ( $T < T_N$ ). В образующейся магнитной структуре магнитный момент каждого катиона Ni1 ориентирован ферромагнитно относительно трёх ближайших к нему катионов Ni1 и антиферромагнитно относительно магнитных моментов трёх других катионов Ni2 (рис. 1.2). Данная магнитная структура оказалась неожиданной, так как она, прежде, никогда не наблюдалась в оксидных структурах типа перовскита. Для описания этой неожиданной магнитной структуры никелатов  $RNiO_3$  была взята модель орбитального упорядочения [15]. При этом, предполагалось, что в результате небольшого орторомбического искажения полиэдров ( $NiO_6$ ) первоначально вырожденные  $e_g$ -орбитали низкоспиновых катионов  $Ni^{3+}(t_{2g}^6 e_g^1)$  распадаются на упорядоченные в решетке орбитали основного  $\psi_G = c_1 d_{x^2-y^2} \pm c_2 d_{z^2}$  и возбужденного  $\psi_E = c_2 d_{x^2-y^2} \pm c_1 d_{z^2}$  состояний. Образующиеся катионы Ni1:  $t_{2g}^6 d_{x^2-y^2}^1$  ( $c_1 \gg c_2$ ) и Ni2:  $t_{2g}^6 d_{z^2}^1$  ( $c_1 \ll c_2$ ) являются неэквивалентными с точки зрения электронного распределения, входят в состав двух различных магнитных подрешеток. Магнитные моменты соседних катионов Ni1 и Ni1 (или Ni2 и Ni2), с одинаково заполненными  $d_{x^2-y^2}/d_{z^2}$ -орбиталями, выстраиваются антипараллельно друг другу. При этом магнитное взаимодействие катионов



Ni1 и Ni2 осуществляется за счет перекрывания наполовину заполненной (Ni1) и пустой (Ni2)  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей (в плоскости осей  $xy$ ) или же наполовину заполненной (Ni2) и пустой (Ni1)  $d_{z^2}$ - орбиталей (вдоль направления оси  $z$ ). Это взаимодействие служит причиной ферромагнитного косвенного взаимодействия Ni1–O–Ni2.

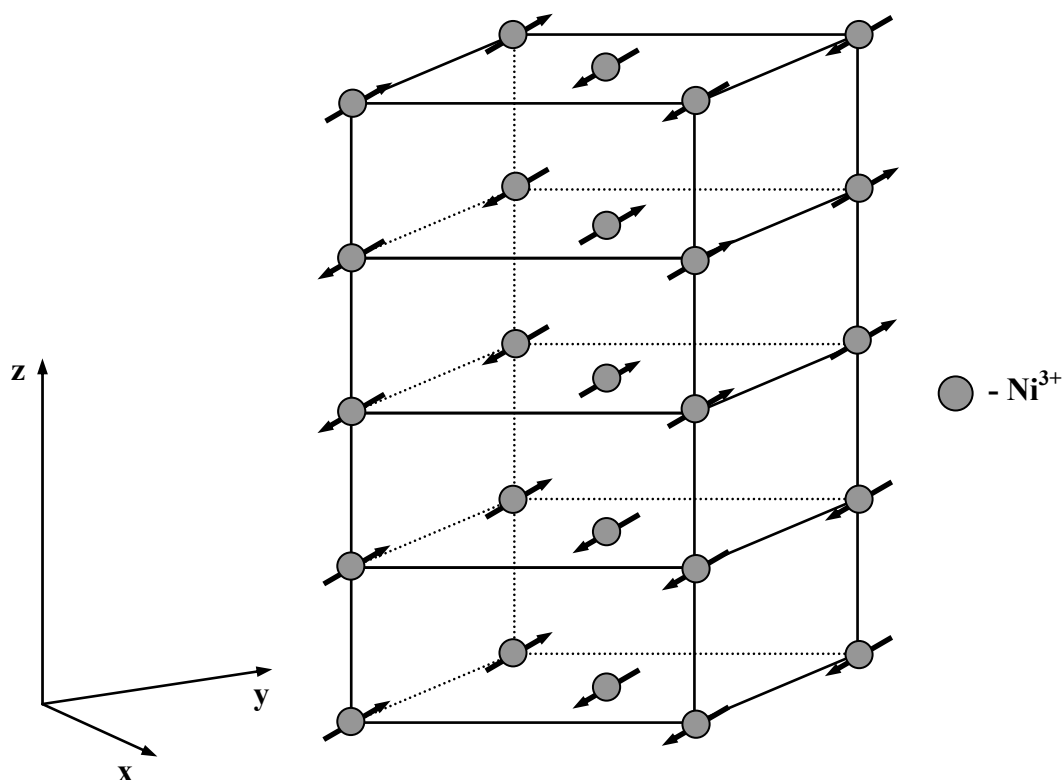


Рис. 1.2. Фрагмент магнитной структуры  $RNiO_3$  ( $R = Pr, Nd, Sm$ ).

В то же время как, в работе [17] изучались редкоземельные никелаты  $RNiO_3$  методом прецизионных дифракционных измерений на синхротронном излучении, и авторы работы не выявили дополнительных сверхструктурных рефлексов, характерных для орбитального упорядочения катионов никеля. Таким образом, рассмотренная выше модель магнитного упорядочения катионов  $Ni^{3+}$  в структуре никелатов не подтверждена надёжно экспериментальными данными, и вопрос о её корректности остаётся открытым.

## ГЛАВА II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1. Синтез исследуемых образцов

Синтез перовскитоподобных никелатов  $RNiO_3$  ( $R = PЗЭ$ ) является достаточно сложной экспериментальной задачей. Вследствие этого, все никелаты кроме  $LaNiO_3$  практически не исследовались вплоть до 1989 г., когда к ним резко возрос интерес [19].

Впервые никелаты с другими редкоземельными ионами были синтезированы *Ж. Демазо* [20]. Были найдены условия синтеза почти всех редкоземельных никелатов, содержащих катионы никеля в неустойчивой формальной степени окисления +3. Исключением являются  $CeNiO_3$  и  $TbNiO_3$ , и это, вероятно, связано с возможной стабилизацией для этих никелатов смешанных степеней окисления (+3/+4).

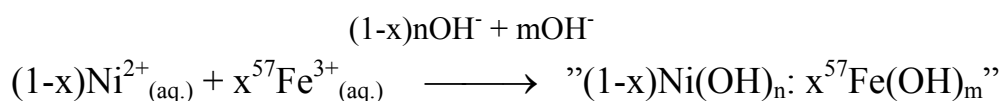
В случае сложных оксидов Ni(II) синтез сравнительно прост и проходит при нормальном давлении кислорода и довольно высокой температуре ( $\approx 1000^\circ\text{C}$ ), тогда как, окисление никеля до неустойчивого состояния Ni(III) в случае  $RNiO_3$  требует высокого давления кислорода при относительно небольших температурах.

Синтез никелатов "тяжелых" редкоземельных элементов происходит при высоком давлении ( $P \approx 60$  кбар) в установке типа "Бэлт", а никелатов "легких" редкоземельных элементов – при длительном времени отжига ( $\approx 100$  часов) и давлении 1 – 2 кбара в газовой установке. Эти условия позволяют гарантировать высокую степень стехиометричности полученных образцов по кислороду.

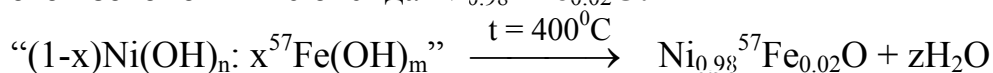
Одним из существенных недостатков метода является маленький объем получаемого порошка-продукта за один цикл синтеза (несколько кубических миллиметров). Невозможность создания образца большого размера сказывается на сложности проведения некоторых последующих измерений.

Синтез образцов  $TmNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  и  $YbNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  проводился на кафедре радиохимии химического факультета МГУ в научной группе

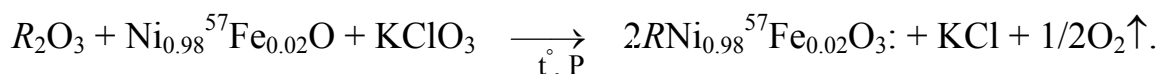
доктора физ.-мат. наук Преснякова И.А. Синтез включал в себя несколько стадий. На первой стадии из кислого раствора стехиометрической смеси солей Ni(II) и  $^{57}\text{Fe}$ (III) соосаждали раствором KOH (3M) гидроксиды никеля и железа:



После промывки гомогенную смесь гидроксидов высушивали и отжигали на воздухе при  $400^\circ\text{C}$  в токе инертного газа до образования допированного изотопом  $^{57}\text{Fe}$  оксида  $\text{Ni}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ :



На второй стадии синтеза стехиометрическая смесь  $\text{R}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$  с добавлением  $\text{KClO}_3$  отжигалась в платиновой капсуле при  $900^\circ\text{C}$  и 60 кбар ( $R = \text{Tm, Yb}$ ) в течение  $\sim 10$  мин:



Последующие рентгеновские исследования показали однофазность синтезированных образцов.

## 2.2. Мессбауэровский эксперимент

Мессбауэровские спектры образцов были получены на спектрометре MC1101Э в геометрии поглощения в режиме постоянных ускорений с треугольной формой временной зависимости доплеровской скорости при различных температурах. Выбранная форма временной зависимости доплеровской скорости позволила выбрать эффективную геометрию опыта и избежать при этом побочного «геометрического» эффекта. Анализатор установки регистрировал спектр в 1024 каналах. Однако последующей обработке подвергались спектры, над которыми было проведено суммирование интенсивностей  $\gamma$ -квантов по соседним 4 каналам так, чтобы оставалось только 256 каналов с учетверёнными интенсивностями.

Для того, чтобы установить связь между шкалой каналов и шкалой скоростей, проводилась калибровка спектра с помощью эталонного

мессбауэровского спектра  $\alpha$ -Fe. Калибровка была осуществлена с помощью программы SpectrRelax.

Поскольку существует достаточно ограниченное число удобных мессбауэровских нуклидов ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}\dots$ ), большое распространение получил зондовый вариант мессбауэровской спектроскопии, суть которого состоит в исследовании параметров сверхтонких взаимодействий примесных (зондовых) мессбауэровских нуклидов, введенных в структуру изучаемого соединения. Так и в данном случае, редкоземельные никелаты  $\text{TmNiO}_3$  и  $\text{YbNiO}_3$  были допированы ядрами мессбауэровского изотопа  $^{57}\text{Fe}$ .

## 2.3. Методы обработки и анализа мессбауэровских спектров

### 2.3.1. Модельная расшифровка мессбауэровских спектров

Для модельной расшифровки мессбауэровских спектров использовалась программа SpectrRelax, входящая в пакет программ MStools. Огибающая мессбауэровского спектра в программе задается в виде суперпозиции любого количества парциальных спектров из доступного набора моделей. В качестве варьируемых параметров моделей используются величины, имеющие непосредственный физический смысл: площадь спектра, сверхтонкое магнитное поле, площади и ширины компонента спектра, сдвиг мессбауэровской линии, квадрупольное смещение компонент спектра, скорости релаксации. В основе метода лежит минимизация функционала

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^n \left( \frac{F_j - f(x_j, b)}{S_j} \right)^2 = \sum_{j=1}^n w_j (F_j - f(x_j, b))^2 \quad (1)$$

где  $\{F_j\}$  ( $j = 1, \dots, n$ ;  $n$  – число экспериментальных точек) – набор экспериментальных значений физической величины  $F$ ;  $f(x_j, b)$  – теоретическое значение величины  $F$ , которое соответствует значению аргумента  $x_j$  и в соответствии с выбранной моделью определяется  $b = \{b_k\}$  ( $k = 1, \dots, m$ ;  $m$  – полное число параметров);  $S_j$  – стандартное отклонение и  $w_j = 1/S_j^2$  – «вес»

экспериментальной величины  $F_j$ . Поиск оптимальных значений параметров модели осуществляется в соответствии с критерием максимального правдоподобия (критерий  $\chi^2$ ) методом Левенберга – Марквардта. При этом функционал  $\chi^2$  минимизируется путём задачи начальных значений искомых параметров и вычисления функции  $f(x_j, b)$ , а также её первых производных  $\frac{\partial f(x_j, b)}{\partial b_k}$  по варьируемым параметрам, на каждой итерации.

### 2.3.2. Восстановление распределений сверхтонких параметров мессбауэровских спектров

Задача восстановления (реставрации) распределения параметров спектра возникает в случае, когда не удается описать экспериментальный мессбауэровский спектр достаточно малым дискретным набором парциальных спектров. Для решения подобной задачи можно воспользоваться одним из методов решения некорректных задач, доступных нам при использовании программы SpectrRelax, входящей в пакет программ MSTools.. В основу метода положен так называемый обобщенный метод регуляризации в его итеративном варианте.

Изложим основные идеи, использованные при решении задачи реставрации. В качестве функционала, подлежащего минимизации, был взят функционал  $\chi^2(a, p)$ , содержащий кроме вклада  $\chi_{sp}^2(a, p)$ , определяемого несоответствием огибающей экспериментальному спектру, еще один вклад:

$$\chi^2(a, p) = \chi_{sp}^2(a, p) + \chi_u^2(p), \quad (2)$$

где

$$\chi_{sp}^2(a, p) = \sum_{j=1}^n \left[ \frac{N_j - \left( N_\infty^j - \sum_{s=1}^t \sum_{k=1}^{r^s} D_{jk}(a^s) \cdot p_k^s \right)}{\Delta N_j} \right]^2, \quad (3)$$

$$\chi_u^2(p) = \sum_{s=1}^t u^s \sum_{k=1}^{r^s} \left( \frac{\sum_{l=1}^{r^s} T_{kl}^s \cdot p_l^s}{\sigma_k^s} \right)^2. \quad (4)$$

Здесь  $a$  – совокупность варьируемых параметров;  $p$  - искомое распределение параметров;  $\{N_j\}$  – исходный экспериментальный спектр ( $j=1,2,\dots,n$ ;  $n$  - число экспериментальных точек в спектре);  $\{N_\infty^j\}$  – базовая линия;  $\{\Delta N_j\}$  – стандартные отклонения статистических ошибок в спектре;  $\{D_{jk}(a^s)\}$  – матрица, описывающая ядро  $s$ -го распределения ( $s=1,2,\dots,t$ ; где  $t$  – общее число распределений);  $a^s$  – совокупность варьируемых параметров для ядра  $s$ -го распределения;  $\{p_k^s\}$  – искомая  $s$ -ое распределение ( $k = 1,2,\dots,r^s$ ; где  $r^s$  – размерность  $s$ -ого распределения);  $\{T_{kl}^s\}$  – матрицы конечных разностей, определяемые степенью производной, по которой осуществляется процесс регуляризации;  $\{\sigma_k^s\}$  – "жесткости" регуляризации в точках представления распределения, имеющие смысл стандартных отклонений;  $u^s$  – параметр регуляризации.

С помощью вклада  $\chi_u^2(p)$  в процессе реставрации накладываются условия на гладкость одной из производных (вплоть до десятого порядка) распределения  $\{p_k^s\}$ . Степень гладкости задается с помощью параметров регуляризации  $\{u^s\}$  и "жесткостей" регуляризации  $\{\sigma_k^s\}$ . Чем больше параметр регуляризации и чем меньше величины  $\{\sigma_k^s\}$ , тем "жестче" требование к гладкости производной на данном интервале. Неравномерная вдоль точек представления регуляризация позволяет учесть априорную информацию о наличии локальных максимумов распределения интересующей физической величины на том или ином этапе реставрации.

Рассмотрим подробнее матрицы  $\{D_{jk}(a^s)\}$ , которые описывают ядра распределения и непосредственно связаны со сверхтонкими параметрами спектра. Они определяются следующим образом:

$$D_{jk}(a^s) = \sum_{l=1}^6 A_l^s \cdot Z(v_j; v_{kl}^s, \Gamma_k^s), \quad (5)$$

где  $Z(v_j; v_{kl}^s, \Gamma_k^s)$  – функция, описывающая форму резонансной линии;  $v_j$  – доплеровская скорость, соответствующая  $j$ -ой экспериментальной точке;  $A_l^s$ ,  $v_{kl}^s$  и  $\Gamma_k^s$  – амплитуда, положение и ширина  $l$ -ой компоненты в парциальном спектре со сверхтонкими параметрами  $\delta_k^s$ ,  $\varepsilon_k^s$  и  $H_{nk}^s$ .

Ширина компонент в парциальном спектре  $\Gamma_k^s$  представляется в виде суммы ширины линии источника  $\Gamma_S$ , естественной ширины линии  $\Gamma_\tau$  (определяемой временем жизни мессбауэровского изотопа в возбужденном состоянии) и дополнительной ширины  $\delta\Gamma_k^s$ :

$$\Gamma_k^s = \Gamma_S + \Gamma_\tau + \delta\Gamma_k^s \quad (6)$$

Величины  $\delta\Gamma_k^s$  могут определяются такими факторами, как локальная неоднородность в ближайшем окружении мессбауэровского атома, "эффект насыщения", процесс диффузии и т.д.

В программе поиск распределения  $\{p_k^s\}$  параметров  $\delta^s$ ,  $\varepsilon^s$ ,  $H^s$  и  $\delta\Gamma^s$   $s$ -го парциального спектра предполагает наличие линейной корреляции между ними:

$$\begin{cases} \delta_k^s = \delta^s + (k-1)/(r^s-1) \cdot \Delta\delta^s, \\ \varepsilon_k^s = \varepsilon^s + (k-1)/(r^s-1) \cdot \Delta\varepsilon^s, \\ H_{nk}^s = H_n^s + (k-1)/(r^s-1) \cdot \Delta H_n^s, \\ \delta\Gamma_k^s = \delta\Gamma^s + (k-1)/(r^s-1) \cdot \Delta\delta\Gamma^s. \end{cases} \quad (7)$$

Таким образом, значения параметров  $\delta_k^s$ ,  $\varepsilon_k^s$ ,  $H_{nk}^s$  и  $\delta\Gamma_k^s$  определяются только своими началами  $\delta^s$ ,  $\varepsilon^s$ ,  $H_n^s$ ,  $\delta\Gamma^s$  и величинами  $\Delta\delta^s$ ,  $\Delta\varepsilon^s$ ,  $\Delta H_n^s$ ,  $\Delta\delta\Gamma^s$  интервалов возможных значений для каждого из  $t$  распределений размерностью  $r^s$ .

В процессе реставрации распределения  $\{p_k^s\}$  по желанию исследователя может осуществляться поиск оптимальных значений всех или некоторых из параметров

$$N_0, c, \nu_0; \{A_{21}^s, A_{31}^s, \delta^s, \Delta\delta^s, \varepsilon^s, \Delta\varepsilon^s, H_n^s, \Delta H_n^s, \delta\delta^s, \Delta\delta\delta^s, \varepsilon_p^s\}. \quad (8)$$

Первые три параметра описывают базовую линию  $N_\infty(\nu)$  в спектре, следующая совокупность параметров для каждого из  $t$  ядер распределения является: отношением интенсивностей соответствующих компонент сверхтонкой структуры ( $A_{21}^s \equiv A_2/A_1 = A_5/A_6$  и  $A_{31}^s \equiv A_3/A_1 = A_4/A_6$ ), началами и величинами интервалов возможных значений для сдвига мессбауэровской линии ( $\delta^s, \Delta\delta^s$ ), квадрупольного смещения компонент ( $\varepsilon^s, \Delta\varepsilon^s$ ), сверхтонкого магнитного поля ( $H_n^s, \Delta H_n^s$ ) и для дополнительной ширины ( $\delta\Gamma^s, \Delta\delta\Gamma^s$ ), квадрупольным смещением мессбауэровской линии в отсутствие магнитного сверхтонкого взаимодействия ( $\varepsilon_p^s$ ), которое в общем случае не равно  $\{\varepsilon_k^s\}$ .

На все варьируемые параметры и на дискретные значения искомым распределений  $\{p_k^s\}$  могут быть наложены любые ограничения типа неравенств, которые являются следствием использования априорной физической информации.

С целью анализа любого из реставрированных распределений  $\{p_k\}$  на выбранном интервале для физических величин  $x \in \{\delta, \varepsilon, H_n, \delta\Gamma\}$  вычисляются следующие характеристики и оценка их ошибок:

- площадь  $I = \sum_k p_k$ ;
- центр распределения (среднее значение)  $\bar{x} \equiv M(x) \equiv \sum_k x_k p_k / \sum_k p_k$ ;
- наивероятнейшее значение на данном интервале (мода)  $x_{max}$ ;
- середина интервала на половине высоты  $x_{mid}$ ;
- дисперсия  $D(x) \equiv M((x - \bar{x})^2)$ ;
- среднее квадратичное отклонение  $S(x) \equiv (D(x))^{1/2}$ ;
- ширина распределения  $\Gamma_{p(x)}$  на половине высоты;



- коэффициент асимметрии  $\chi \equiv M((x - \bar{x})^3)/S^3(x)$ ;
- коэффициент эксцесса  $\eta \equiv M((x - \bar{x})^4)/S^4(x) - 3$ , характеризующий "остроту" распределения  $\{p_k\}$  на выбранном интервале.

Отличительными особенностями реализованного в программе SpectrRelax алгоритма являются:

- 1) восстановление одновременно нескольких распределений параметров;
- 2) оценка ошибок и факторов корреляции всех искомым параметров и дискретных значений распределений;
- 3) возможность осуществлять неравномерную (выборочную) регуляризацию вдоль дискретных представлений распределений;
- 4) возможность ограничивать (в том числе и фиксировать) любые варьируемые параметры и дискретные значения распределений.

#### **2.4. Мёссбауэровские температурные измерения**

Для изучения редкоземельных никелатов  $TmNiO_3$  и  $YbNiO_3$  методами зондовой мёссбауэровской спектроскопии необходимо было снимать мёссбауэровские спектры образцов, находящихся при температурах в области магнитного фазового перехода, а также в температурной области фазового перехода изолятор – металл. Таким образом, спектры образцов снимались при температурах никелатов от 4.8К до 640К. Для нагревания образцов до температур выше комнатной, мы использовали вакуумную печь MBF-1100. Для исследования образцов в температурной области от 78К до 270К мы использовали азотный криостат, а в области от 4,8К до 270К – гелиевый криостат.

### 2.4.1. Вакуумная печь MBF-1100

Печь предназначена для проведения мессбауэровских исследований в вакууме или в атмосфере (или потоке) инертных газов, кислорода, азота, галогенов и воздуха. Конструкция печи позволяет менять газовую атмосферу, не разбирая печь и не меняя образец. Держатель образца сделан из тепло- и коррозионно- устойчивой стали с высоким содержанием Ni. Естественное воздушное охлаждение печи. Внешний вид и схема печи MBF-1100 представлены на рис. 2.1 и 2.2 соответственно. На рис. 2.3 представлен температурный контроллер TR-55 для управления печью MBF-1100.



Рис. 2.1. Вакуумная печь для мессбауэровских исследований MBF-1100

***Технические характеристики вакуумной печи для мессбауэровских исследований MBF-1100 с температурным контроллером TR-55:***

- Температурный диапазон образца - комнатная температура - 1100 К.
- Температура поверхности корпуса - < 110 °С.
- Градиент температуры образца - <5 %.

- Поглощение 14.4 излучений кЭв  $^{57}\text{Co}$  через окна печи -  $< 1 \%$ .
- Термопара для измерения температуры на образце.
- Термопара для измерения температуры нагревателя.
- Максимальное напряжение нагревателя - 30 В.
- Максимальный ток нагревателя - 3 А.
- Диаметр исследуемого образца - 18 мм.
- Диаметр корпуса - 100 мм.
- Полная длина печи - 130 мм.
- Вес печи -  $\sim 1.5$  кг.

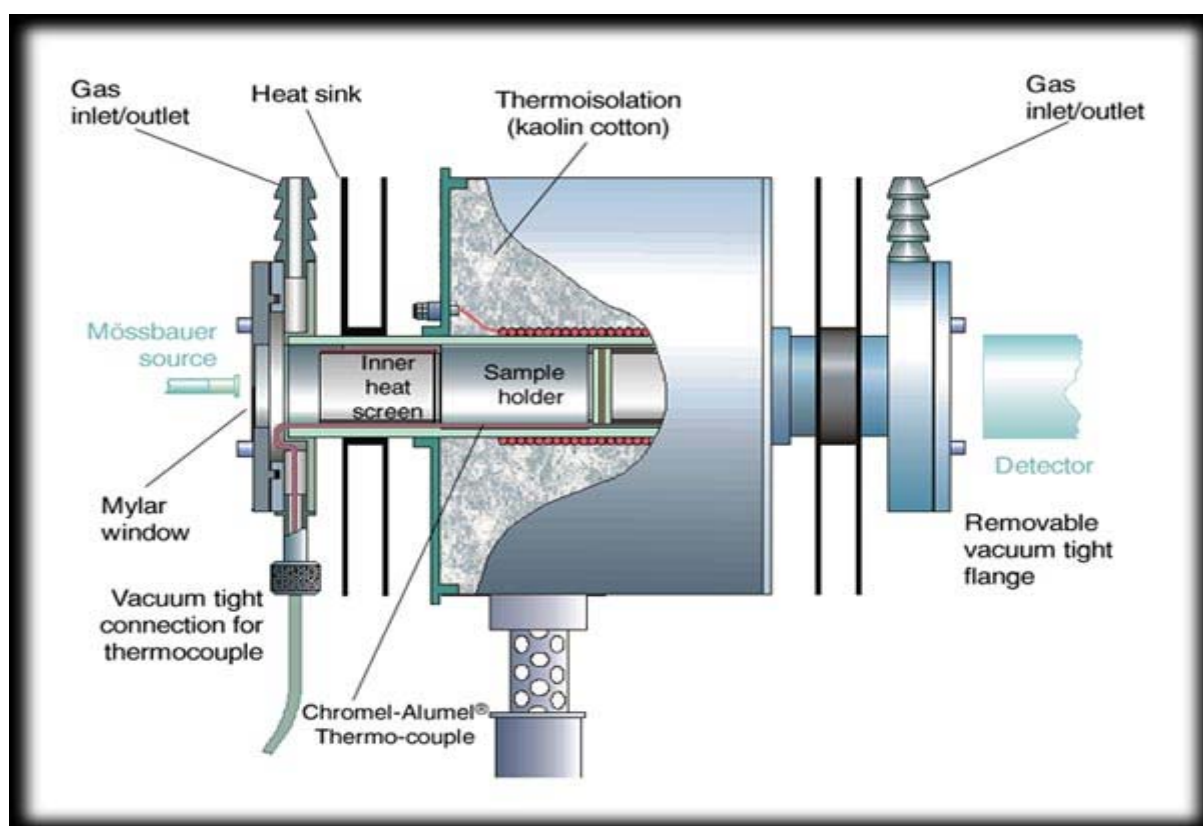


Рис. 2.2. Схема вакуумной печи для мессбауэровских исследований MBF-1100

***Технические характеристики температурного контроллера TR-55 для управления печью MBF-1100:***

- Точность поддержания температуры -  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Разрешение по температуре -  $1/0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Температурная стабильность -  $0.08 \text{ }^\circ\text{C}/^\circ\text{C}$ .

- Термопара хромель - алюмель.
- Выходная мощность - 240 Вт.
- Ручное и автоматическое управление нагревателем.
- Размеры - 445 mm x 240 mm x 86 mm
- Вес - ~6 кг.



Рис. 2.3. Температурный контроллер TR-55 для управления печью MBF-1100

#### 2.4.2. Азотный криостат

Малогабаритный криогенный комплекс предназначен для проведения гамма-резонансных (мессбауэровских) измерений в диапазоне температур от 53 до 360 К, точность стабилизации температуры  $< \pm 0,1$  К. Температуры в диапазоне 78 К – 293 К достигаются с помощью термокюча, в диапазоне 53 К – 78 К откачкой азота. Конструкция криостата позволяет предельно упростить процедуру смены образцов. Установка термокюча производится без развакуумирования и разборки криостата. В отличие от проточных, криостат не требует внешних коммуникаций, хотя, при желании, может эксплуатироваться в проточном режиме. Конструкция криостата

минимизирует вибрации от кипения хладагентов. Внешний вид азотного криостата представлен рис. 2.4.



Рис. 2.4. Азотный криостат

***Технические характеристики азотного криостата:***

***Рабочие температуры:***

– (53 – 360) К при использовании в качестве хладагента жидкого азота

– 4,2 К при использовании в качестве хладагента жидкого гелия

Время работы при однократной заливке жидким азотом при температуре в диапазоне

– (77,4 – 78) К – не менее 14 часов.

– Время работы при однократной заливке жидким гелием – не менее 1.5 часов.



– Точность стабилизации температуры в диапазоне (53 –360) К – не хуже  $\pm 0,1$  К.

### 2.4.3. Гелиевый криостат

Криостат замкнутого цикла фирмы Janis SHI серии (см. рис. 2.5) обеспечивает удобное охлаждения образца до температуры ниже 4°К и может быть использовано для выполнения экспериментов в области оптики и электрики при температуре от 3.5 до 300°К.

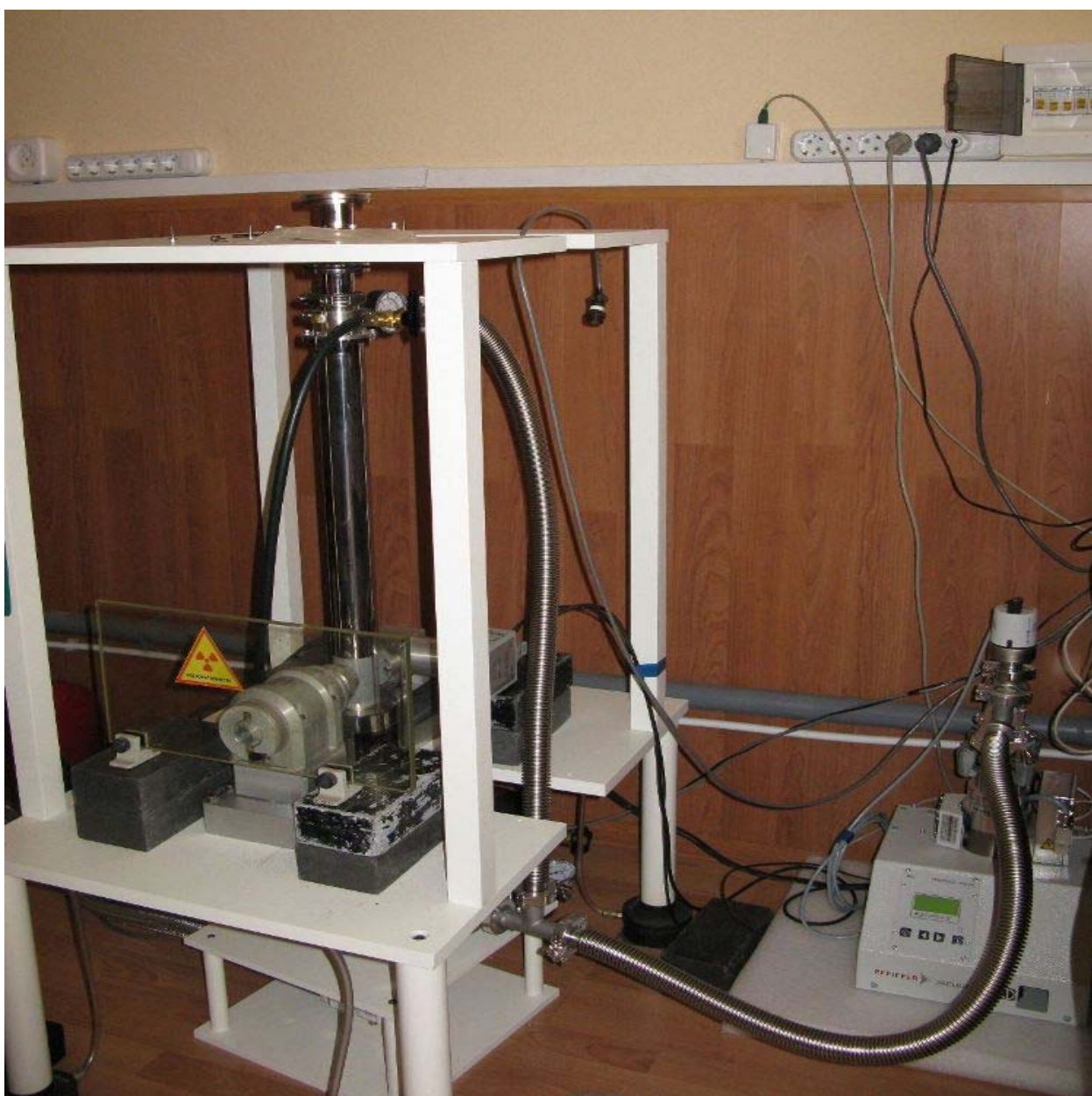


Рис. 2.5. Гелиевый криостат

Система замкнутого цикла не требует наличия жидкого гелия или жидкого азота как источника охлаждения. Вместо этого давление замкнутой системы газообразного гелия уменьшается и увеличивается на основании термодинамического цикла Гиффорда-МакМахона. Во время фазы расширения каждого цикла температура охлаждающего пальца, на котором установлен собственно криостат с образцом, понижается. Нагреватель и термометр установлены на охлаждающем пальце для точного управления температурой на образце. Внешний вид азотного криостата представлен рис. 2.5.

## ГЛАВА III. МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НИКЕЛАТОВ

### $TmNi_{0.98}^{57}Fe_{0.02}O_3$ и $YbNi_{0.98}^{57}Fe_{0.02}O_3$

#### 3.1. Фазовый переход изолятор – металл

Как было отмечено выше (см. пункт 1.1), фазовый переход изолятор  $\leftrightarrow$  металл сопровождается структурным переходом  $P2_1/n \leftrightarrow Pbnm$ , а также зарядовым диспропорционированием  $2Ni^{3+} \leftrightarrow Ni^{(3+\sigma)+} + Ni^{(3-\sigma)+}$ . Предполагается, что допированные атомы  $^{57}Fe$  заменяют собой атомы  $Ni$  кристаллической решетки  $TmNiO_3$  и  $YbNiO_3$ . Из этого следует, что ниже температуры фазового перехода изолятор  $\leftrightarrow$  металл  $T_{им}$  мёссбауэровский спектр в общем случае будет представлять собой сумму двух парциальных спектров, каждый из которых соответствует спектру атомов  $^{57}Fe$ , находящихся в кристаллографически неэквивалентной позиции данного типа ( $Ni1$  и  $Ni2$ ).

Отдельный интерес представляет вопрос о том, какие положения  $Ni$  в  $TmNiO_3$  и  $YbNiO_3$  предпочтительнее замещаются атомами  $^{57}Fe$ .

Для решения всех выше поставленных задач (см. Введение) мёссбауэровские спектры никелатов  $TmNi_{0.99}^{57}Fe_{0.01}O_3$  и  $YbNi_{0.99}^{57}Fe_{0.01}O_3$  снимались при температурах от 300 К до 620 К.

##### 3.1.1. Кристаллохимическая идентификация парциальных мессбауэровских спектров

Мессбауэровские спектры примесных ядер  $^{57}Fe$  в никелатах  $TmNiO_3$  и  $YbNiO_3$  при температурах выше комнатной представлены на рис. 3.1 и 3.2 соответственно. В спектрах обоих никелатов отчётливо видно, что при комнатной температуре имеются два ярко выраженных максимума, причём максимум, соответствующий меньшему доплеровскому ускорению, значительно больше другого максимума.



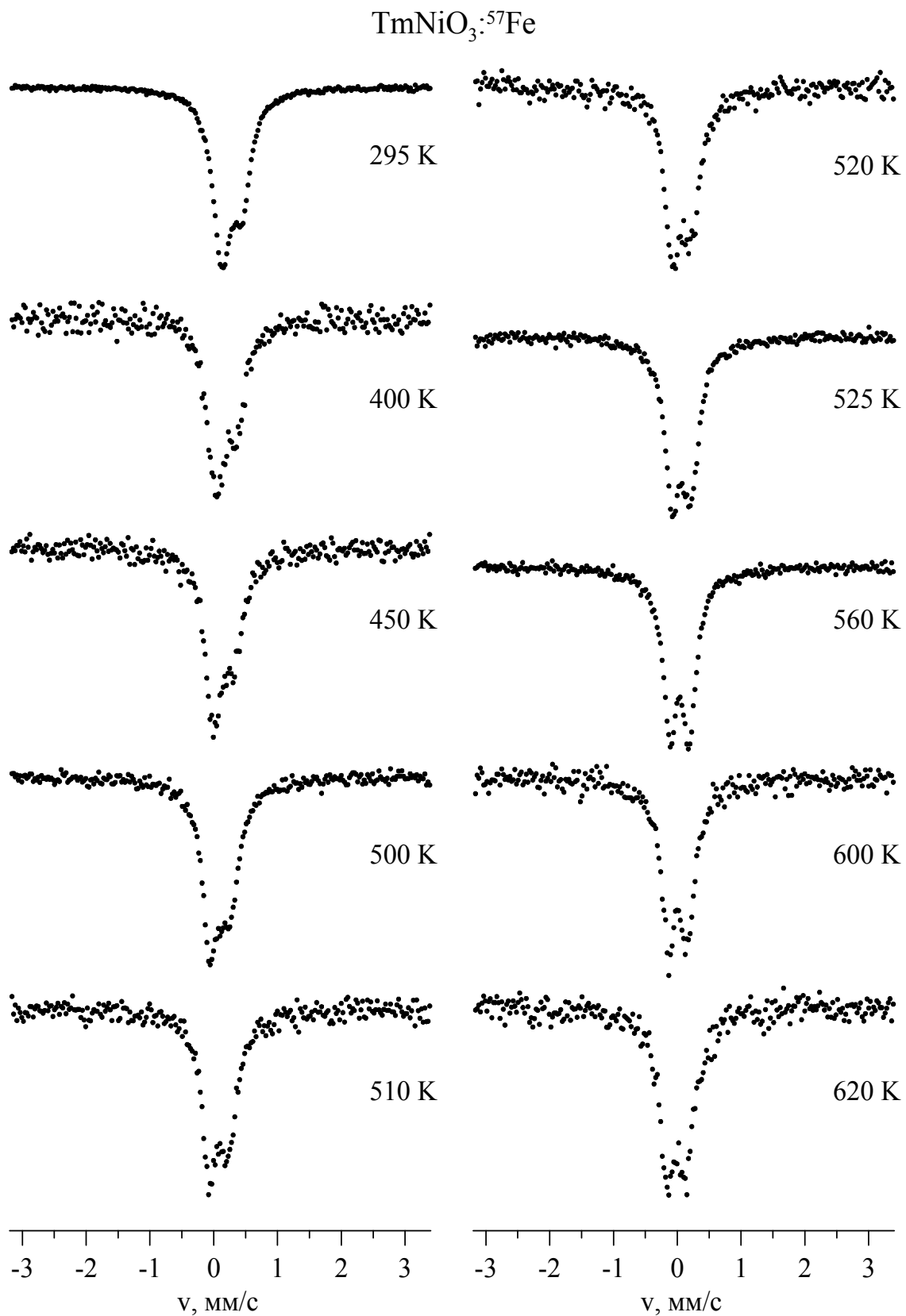


Рис. 3.1. Мессбауэровские спектры примесных ядер  ${}^{57}\text{Fe}$  в  $\text{TmNiO}_3$  в температурной области структурного фазового перехода  $P2_1/n \leftrightarrow Pbnm$

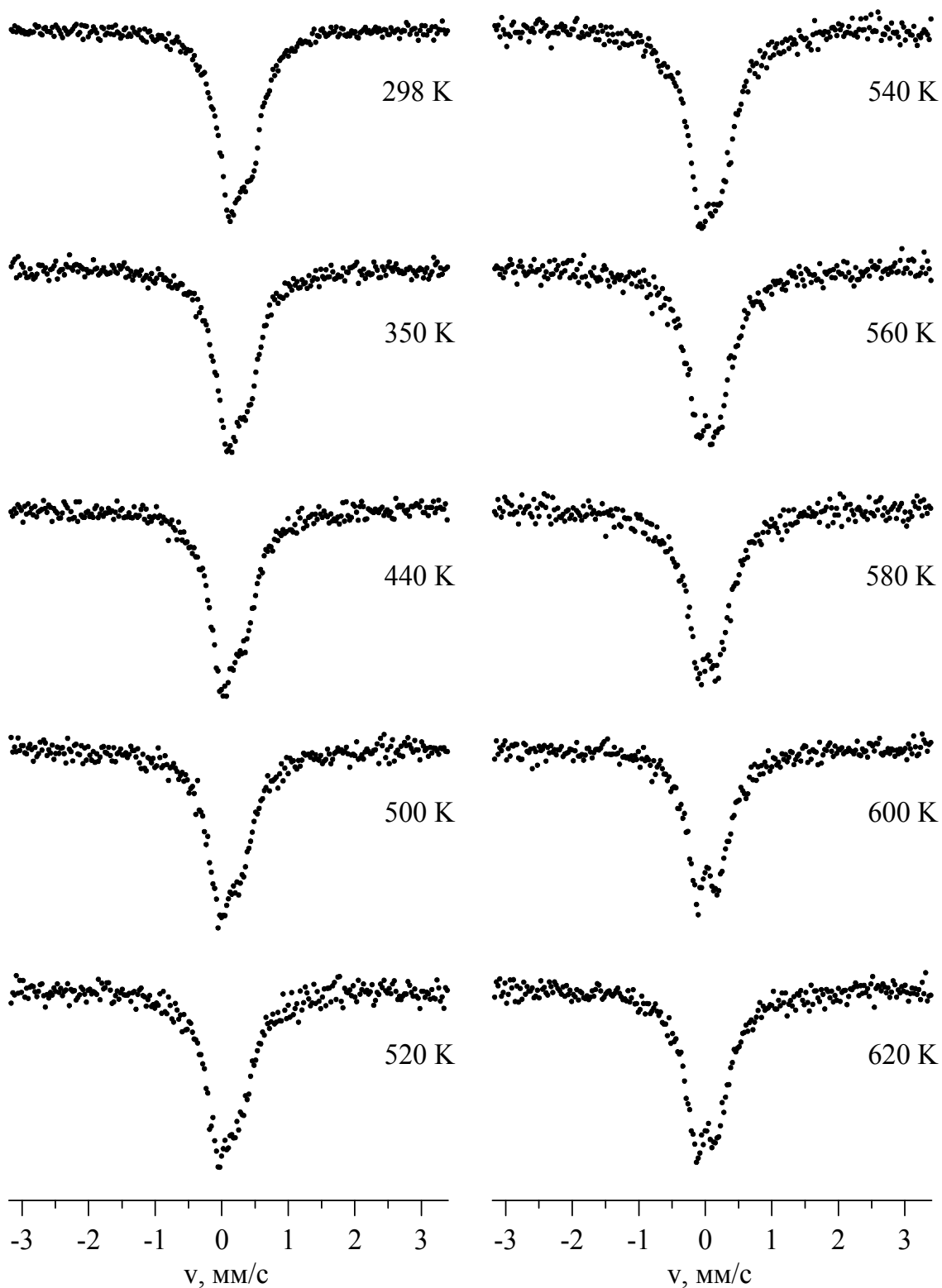
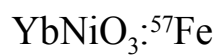


Рис. 3.2. Мессбауэровские спектры примесных ядер  ${}^{57}\text{Fe}$  в  $\text{YbNiO}_3$  в температурной области структурного фазового перехода  $P2_1/n \leftrightarrow Pbnm$

С повышением температуры обоих образцов разница амплитуды пиков уменьшается, и при определённой температуре (различной для разных образцов) амплитуды максимумов сравниваются друг с другом.

Для обработки спектров в парамагнитной области температур  $T_N < T < T_{\text{ИМ}}$  нами была выбрана модель, представляющая собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов Fe1 и Fe2 (рис. 3.3 и 3.4) с различными значениями химических сдвигов ( $\delta_1$  и  $\delta_2$ ) и квадрупольных расщеплений ( $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ ) (табл. 3.1 и 3.2). Можно с уверенностью утверждать, что каждый из квадрупольных дублетов соответствует атому  $^{57}\text{Fe}$  в определённой позиции никеля в моноклинно-искаженной кристаллической структуре образца. Химические сдвиги обоих парциальных спектров Fe1 и Fe2 соответствуют значениям химических сдвигов катионов железа с формальной степенью окисления "+3". Разница между значениями  $\delta_1$  и  $\delta_2$  обуславливается различным характером химических связей Fe-O в полиэдрах (Fe1O<sub>6</sub>) и (Fe2O<sub>6</sub>).

Известно также, что с увеличением расстояния Fe-O увеличивается значение  $\delta$ . Следовательно, можно утверждать, что дублет Fe1 с бóльшим химическим сдвигом  $\delta_1$  относится к катионам железа, замещающим никель в бóльших по объему полиэдрах (Ni1O<sub>6</sub>), а дублет Fe2 – замещению в меньших полиэдрах (Ni2O<sub>6</sub>).

Исходя из локальной кристаллической структуры никелатов, можно судить о том, что большему химическому сдвигу ( $\delta_1$ ) соответствует и большая величина квадрупольного расщепления ( $\Delta_1$ ). Это и подтверждается данными, полученными в ходе эксперимента. Ранее, благодаря нейтронографическим исследованиям [1], было показано, что большие по объему полиэдры (Ni1O<sub>6</sub>) сильнее искажены по сравнению с меньшими по объему полиэдрами (Ni2O<sub>6</sub>).

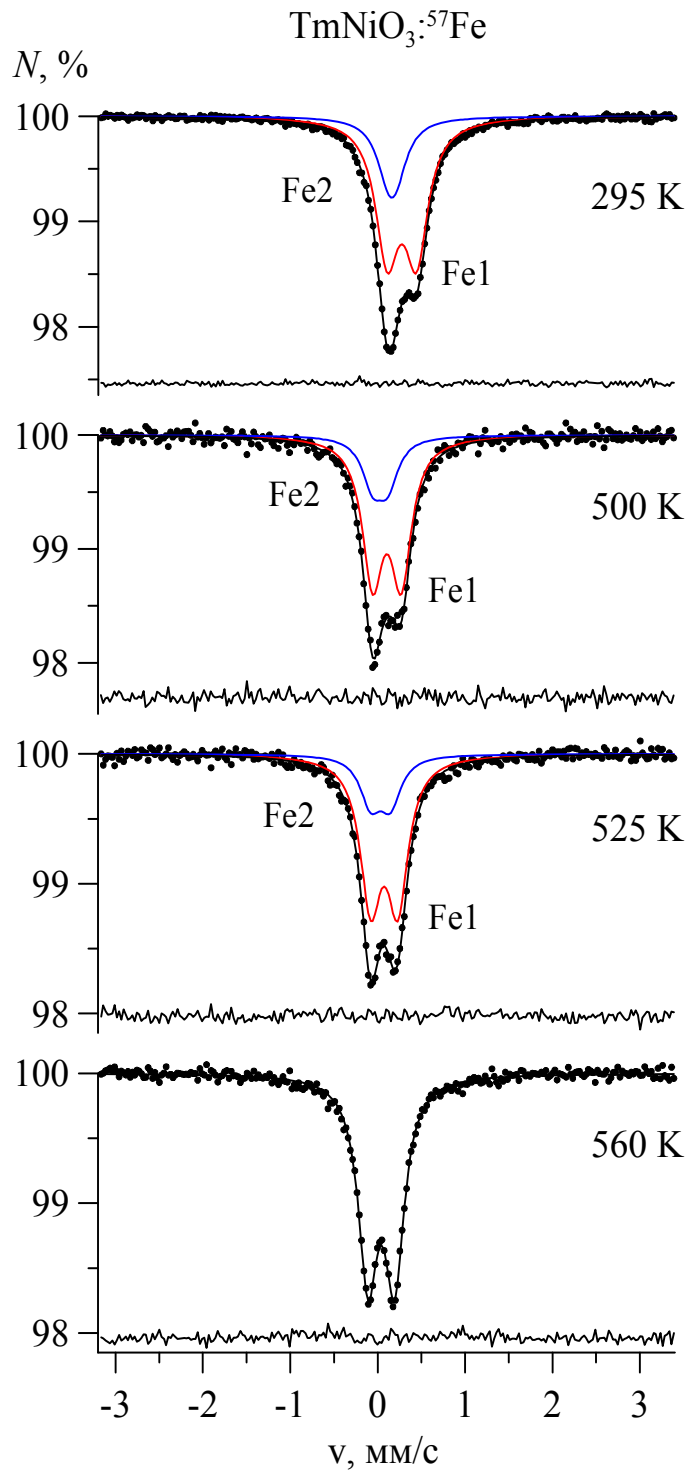


Рис. 3.3. Результат модельной расшифровки характерных мессбауэровских спектров примесных ядер  ${}^{57}\text{Fe}$  в  $\text{TmNiO}_3$  в температурной области структурного фазового перехода  $P2_1/n \leftrightarrow Pbnm$

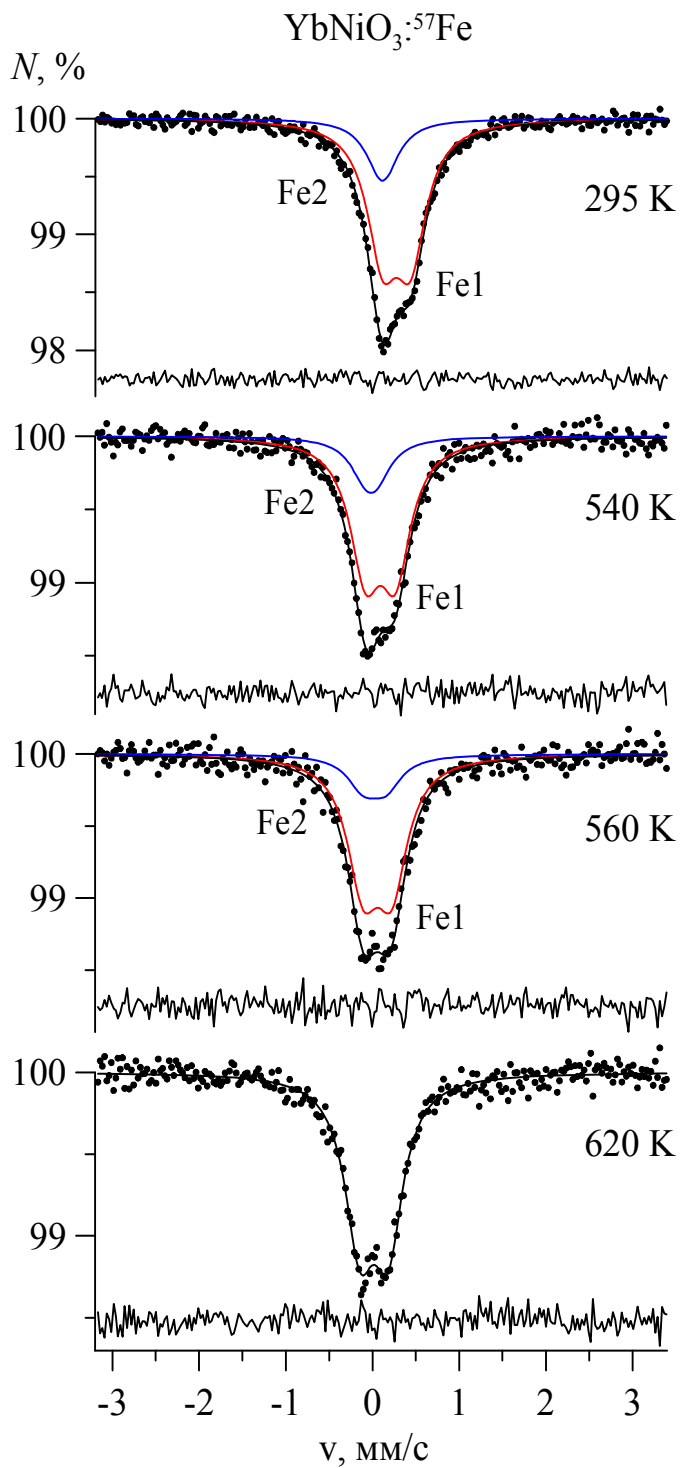


Рис. 3.4. Результат модельной расшифровки характерных мессбауэровских спектров примесных ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{YbNiO}_3$  в температурной области структурного фазового перехода  $P2_1/n \leftrightarrow Pbnm$

Табл. 3.1. Значения относительных интенсивностей  $I$ , сдвигов  $\delta$  и квадрупольных расщеплений  $\Delta$  парциальных мессбауэровских спектров примесных ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{TmNiO}_3$  в температурной области от 300 К до 600 К

$T$ , К	Позиция Fe	$I$ , %	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с
300	Fe1	77,7	0,28	0,156
	Fe2	22,3	0,125	0,0365
400	Fe1	75,5	0,182	0,169
	Fe2	24,8	0	0,025
450	Fe1	75,47	0,154	0,158
	Fe2	24,5	0	0,025
475	Fe1	75,47	0,13	0,155
	Fe2	24,53	0	0,025
500	Fe1	75,47	0,1032	0,1647
	Fe2	24,53	0,016	0,077
510	Fe1	75,47	0,0897	0,1623
	Fe2	24,53	0,02	0,093
520	Fe1	75,47	0,0814	0,1627
	Fe2	24,53	0,013	0,094
525	Fe1	75,47	0,0747	0,1543
	Fe2	24,53	0,034	0,113
530	Fe1	75,47	0,076	0,1572
	Fe2	24,53	0,036	0,118
540	–	100	0,0541	0,1502
560	–	100	0,0406	0,1518
600	–	100	0,0118	0,1499
620	–	100	-0,0065	0,1489

Табл. 3.2 Значения относительных интенсивностей  $I$ , сдвигов  $\delta$  и квадрупольных расщеплений  $\Delta$  парциальных мессбауэровских спектров примесных ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{YbNiO}_3$  в температурной области от 300 К до 600 К

$T, \text{ К}$	Позиция Fe	$I, \%$	$\delta, \text{ мм/с}$	$\Delta, \text{ мм/с}$
300	Fe1	79,9	0,2775	0,1618
	Fe2	20,1	0,1131	0,025
350	Fe1	80,9	0,23665	0,169
	Fe2	19,1	0,0696	0,025
400	Fe1	80	0,1931	0,16275
	Fe2	20	0,02385	0,025
440	Fe1	80	0,1705	0,16905
	Fe2	20	-0,0016	0,025
460	Fe1	80	0,1555	0,1626
	Fe2	20	-0,0111	0,025
480	Fe1	80	0,133	0,1645
	Fe2	20	-0,0265	0,025
500	Fe1	80	0,1315	0,1665
	Fe2	20	-0,0386	0,025
520	Fe1	80	0,005	0,173
	Fe2	20	-0,0497	0,025
540	Fe1	80	0,005	0,164
	Fe2	20	-0,017	0,062
560	Fe1	80	0,057	0,164
	Fe2	20	0,022	0,129
580	Fe1	80	0,054	0,16
	Fe2	20	0,033	0,138
600	-	100	0,0365	0,166
620	-	100	0,0171	0,163

Различие в степени искажения анионного окружения никеля может быть связано с особенностями химических связей Ni1-O и Ni2-O. Для крупных полиэдров (Ni1O<sub>6</sub>) связи Ni1-O являются практически полностью ионными, и поэтому электронное состояние никеля хорошо описывается ян-теллеровской конфигурацией Ni<sup>3+</sup>(t<sub>2g</sub><sup>6</sup>e<sub>g</sub><sup>1</sup>), для которой, вследствие сильного электрон-решеточного взаимодействия, следует ожидать значительного искажения анионного окружения. Напротив, высокая степень ковалентности коротких связей Ni2-O приводит к частичной делокализации e<sub>g</sub><sup>1</sup>-состояний, что в существенной степени понижает эффективность электрон-решеточного взаимодействия и, как следствие, практически полностью подавляет эффект Яна-Теллера.

Определив значения сдвига  $\delta$  и квадрупольного расщепления  $\Delta$  парциальных мессбауэровских спектров <sup>57</sup>Fe в позициях Fe1 и Fe2 для TmNi<sub>0.99</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> и YbNi<sub>0.99</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> при комнатной температуре, мы сопоставили эти данные с уже известными значениями для других редкоземельных никелатов. Построив зависимость значения сдвига  $\delta$  и квадрупольного расщепления  $\Delta$  парциальных мессбауэровских спектров RNi<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от радиуса катиона R<sup>3+</sup> (рис. 3.5), мы убедились, что точки катионов Tm и Yb хорошо ложатся на общую зависимость.

Соотношение площадей парциальных спектров Fe1 и Fe2 (76%/24% для TmNi<sub>0.99</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> и 80%/20% для YbNi<sub>0.99</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub>) в парамагнитной области температур, представленное на рис. 3.6 и 3.7, позволяет нам выдвинуть предположение о том, что атомы <sup>57</sup>Fe предпочитают заменять позиции никеля Ni1. Возможной причиной этого может быть разница в размерах полиэдров (Ni1O<sub>6</sub>) ( $R_{\text{Ni1-O}} \approx 2.00 \text{ \AA}$ ) и (Ni2O<sub>6</sub>) ( $R_{\text{Ni2-O}} \approx 1.92 \text{ \AA}$ ), тогда как размер полиэдра (FeO<sub>6</sub>) ( $R_{\text{Fe-O}} \approx 2.03 \text{ \AA}$ ) [24] по своему значению ближе к полиэдру (Ni1O<sub>6</sub>).



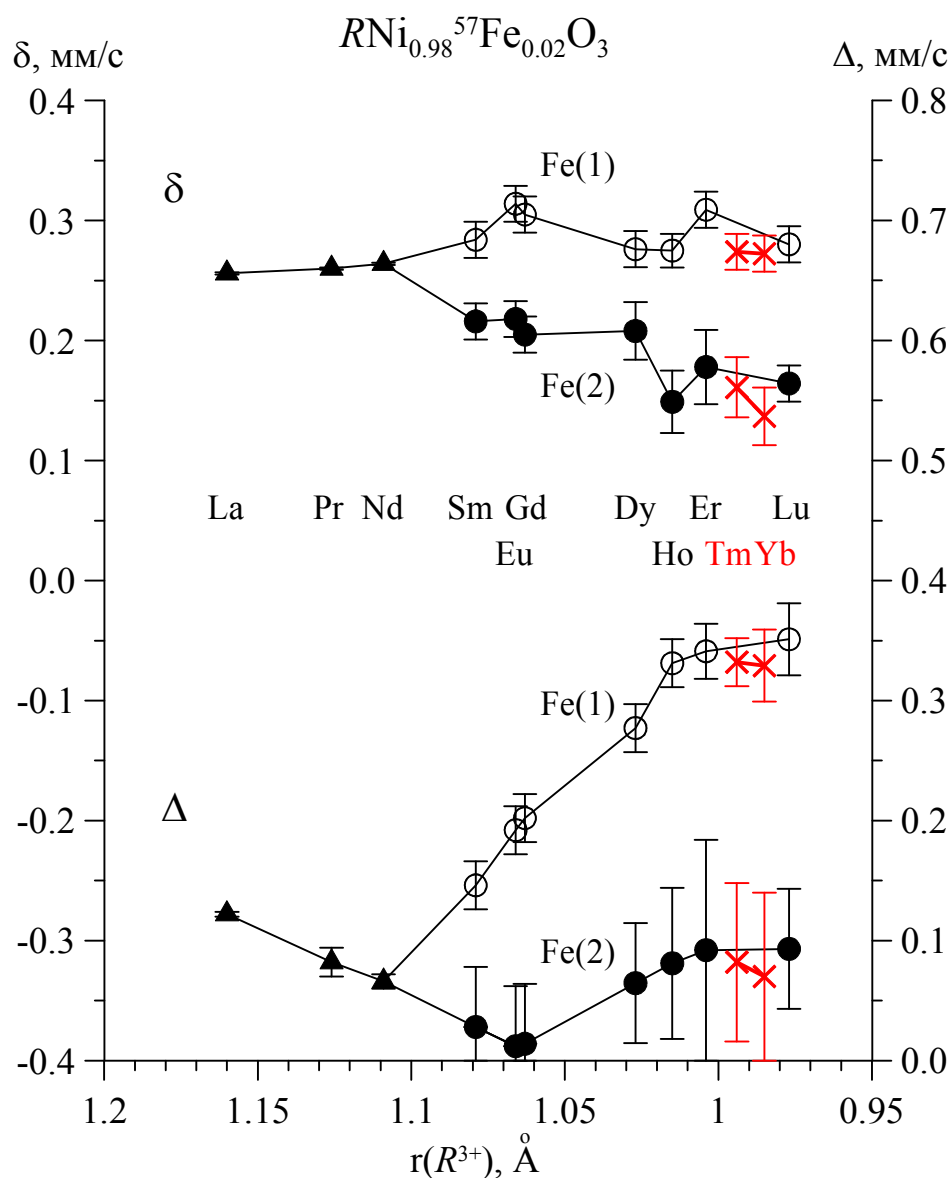


Рис. 3.5. Значения сдвигов  $\delta$  и квадрупольных расщеплений  $\Delta$  парциальных мессбауэровских спектров  $RNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  в зависимости от радиуса редкоземельного катиона  $R^{3+}$

Таким образом, мессбауэровские спектры зондовых атомов  $^{57}Fe$  не противоречат данным о существовании двух кристаллографических позиций Ni1 и Ni2, а также хорошо отражают особенности их локального кристаллохимического окружения в исследуемых образцах.

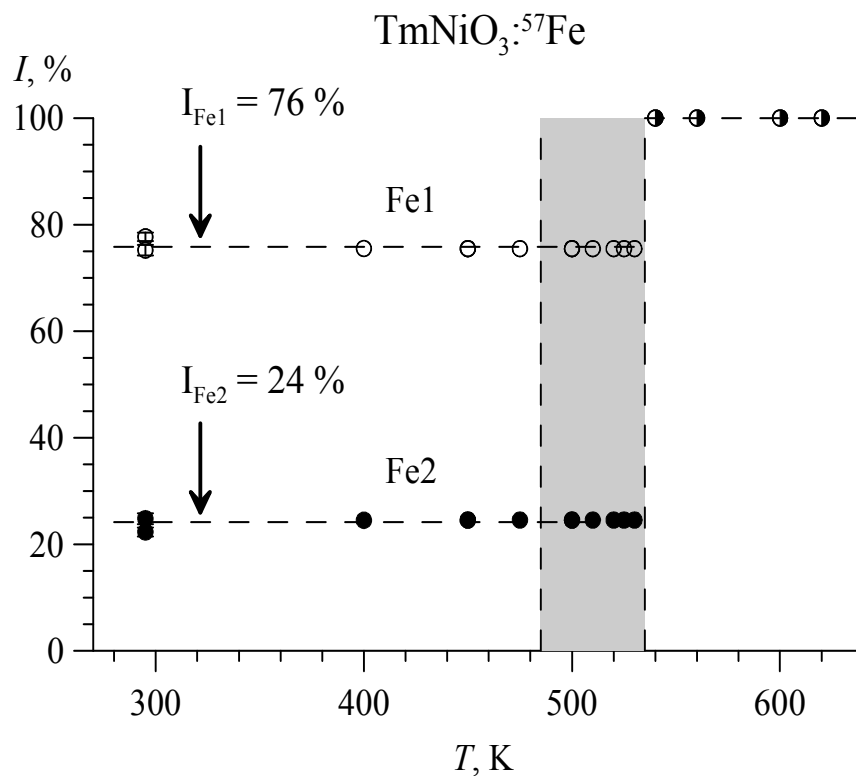


Рис. 3.6. Температурные зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров примесных ядер  ${}^{57}\text{Fe}$  в  $\text{TmNiO}_3$

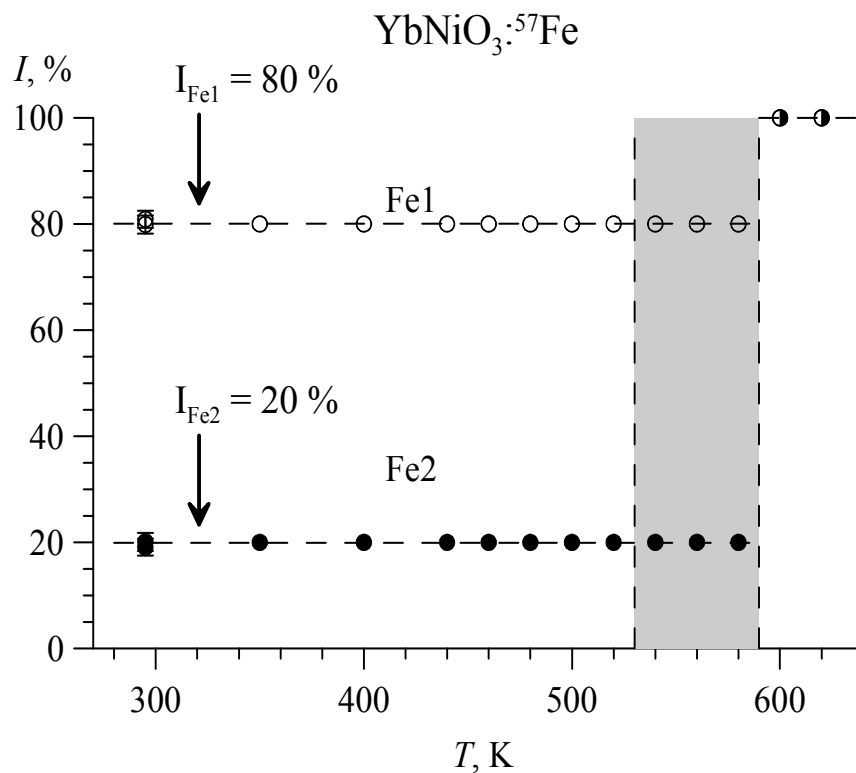


Рис. 3.7. Температурные зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров примесных ядер  ${}^{57}\text{Fe}$  в  $\text{YbNiO}_3$

### 3.1.2. Изменение сверхтонких параметров мессбауэровского спектра в области фазового перехода изолятор – металл

Построив температурные зависимости сдвига  $\delta$  и квадрупольного расщепления  $\Delta$  парциальных мессбауэровских спектров примесных ядер  $^{57}\text{Fe}$  (рис 3.8 и 3.9) мы убедились, что поведение этих параметров коррелируется с данными, полученными другими методами.

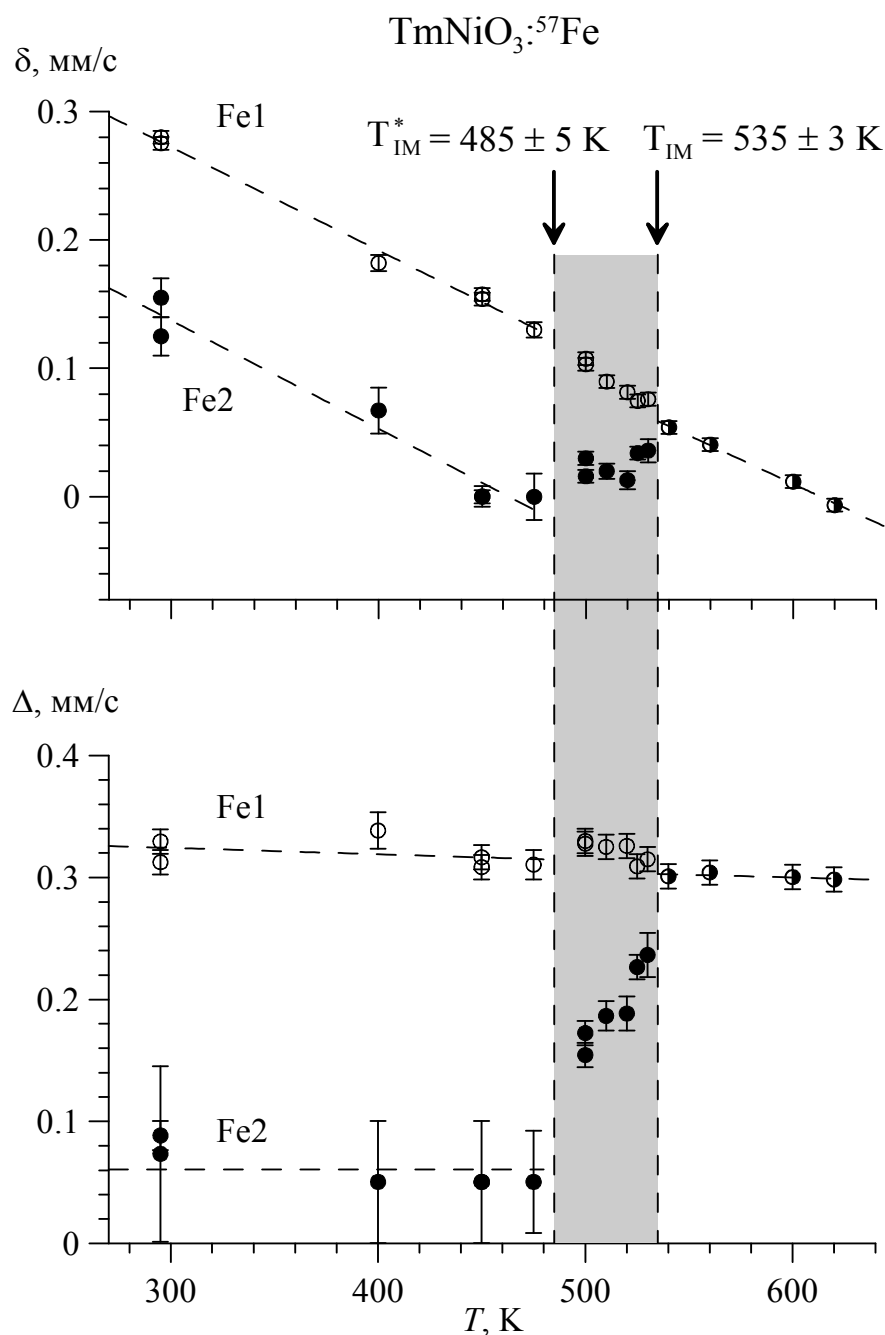


Рис. 3.8. Температурные зависимости сдвигов  $\delta$  и квадрупольных расщеплений  $\Delta$  парциальных мессбауэровских спектров примесных ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{TmNiO}_3$

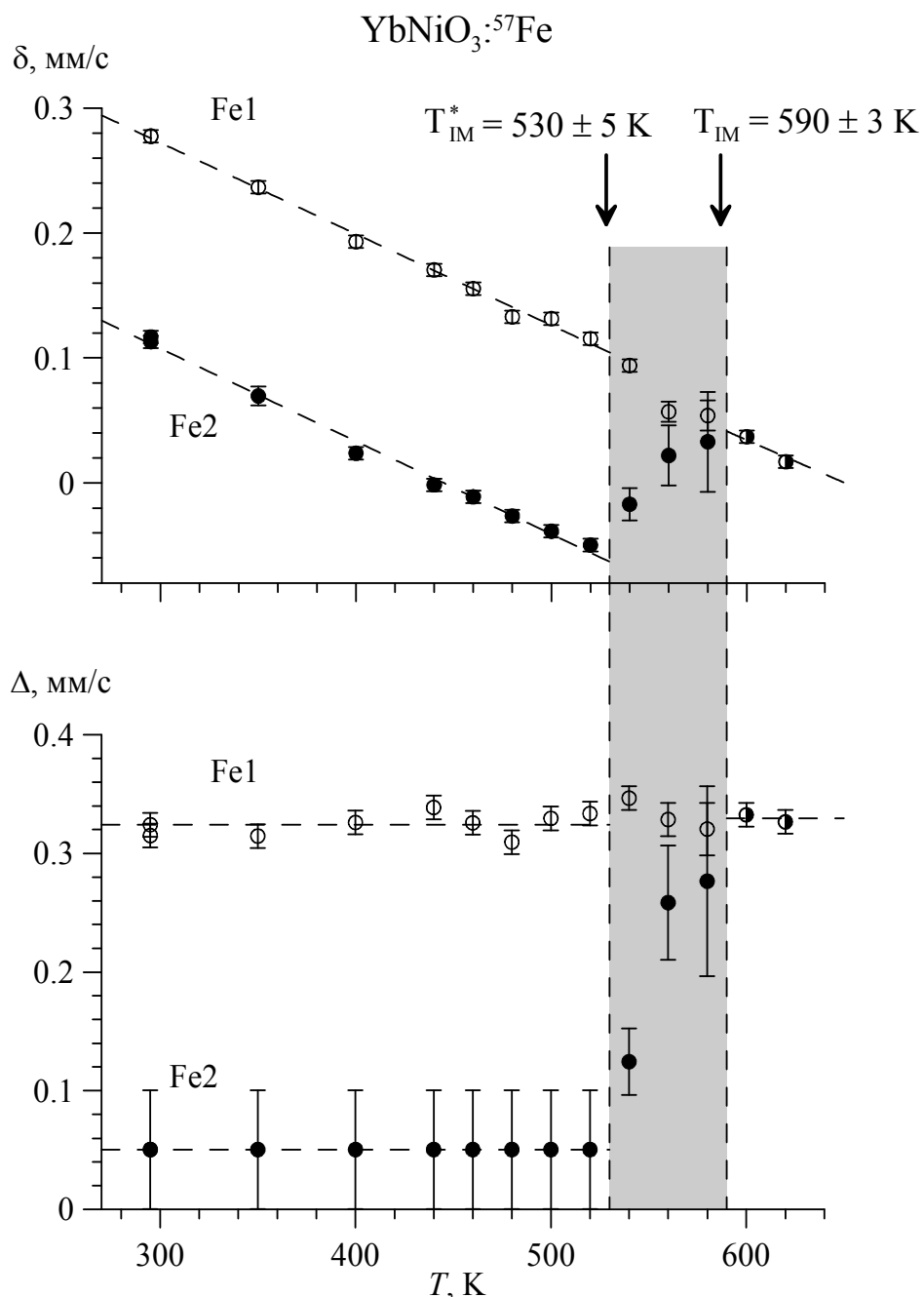


Рис. 3.9. Температурные зависимости сдвигов  $\delta$  и квадрупольных расщеплений  $\Delta$  парциальных мессбауэровских спектров примесных ядер  ${}^{57}\text{Fe}$  в  $\text{YbNiO}_3$

Тот факт, что при температурах от 300К и до 485К для  $\text{TmNi}_{0.99}{}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  (530К для  $\text{YbNi}_{0.99}{}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ ) в спектре примесных ядер  ${}^{57}\text{Fe}$  имеется наличие двух парциальных спектров с различными значениями сдвига  $\delta$  и квадрупольного расщепления  $\Delta$ , подтверждает наличие двух неэквивалентных позиций никеля, причём катион  ${}^{57}\text{Fe}$  может заменить никель в каждой из этих позиций. Надо отметить, что в этих областях

температур наблюдается линейное уменьшение сдвига  $\delta$  и квадрупольного расщепления  $\Delta$  обоих парциальных спектров с увеличением температуры. Подобный характер изменения сверхтонких параметров позволяет сделать вывод, что в рассматриваемых интервалах температур никаких структурных и электронных изменений в подрешетке никеля не происходит.

В следующих интервалах температур (485 – 535К для  $\text{TmNi}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  и 530 – 590К для  $\text{YbNi}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ ) мы наблюдаем постепенное “выравнивание” значений сверхтонких параметров  $\delta$  и  $\Delta$  для обоих парциальных спектров. При этом изменения параметров парциального спектра Fe2, соответствующего катионам  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающим никель в наименьших по объему полиэдрах ( $\text{Ni}_2\text{O}_6$ ) значительно превосходят изменения параметров парциального спектра Fe1. Важным является и тот факт, что измерения в режимах “нагрева” и “охлаждения” не выявили гистерезиса в температурных зависимостях сверхтонких параметров квадрупольных дублетов Fe1 и Fe2, позволяя нам предположить, что переход от моноклинной к кубической структуре носит непрерывный и однородный характер по всей структуре никелата.

При температурах выше 535К для  $\text{TmNi}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  и 590К для  $\text{YbNi}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  сверхтонкие параметры обоих парциальных спектров полностью совпадают, подтверждая, что все позиции никеля в данной области температур становятся эквивалентными. При этом сдвиг мёссбауэровской линии  $\delta$  линейно уменьшается с увеличением температуры практически с тем же температурным коэффициентом, что и сдвиги  $\delta_1$  и  $\delta_2$  в первой области температур.

Зависимости подтверждают наличие температурной области фазового перехода изолятор  $\leftrightarrow$  металл, позволяя нам с приемлемой точностью определить эти температурные области (для  $\text{TmNi}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3 - T_{\text{ИМ}} = (485 - 535 \text{ К})$ , и для  $\text{YbNi}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3 - T_{\text{ИМ}} = (530 - 590 \text{ К})$ ).

На основании дифракционных методов для  $R\text{Ni}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  ( $R = \text{Tm}, \text{Yb}$ ) было установлено наличие моноклинного искажения решетки при  $T < T_{\text{ИМ}}$  и

ромбической структуры с единственным типом позиций никеля при  $T > T_{\text{ИМ}}$ . Методами мёссбаэровской спектроскопии мы определили параметры локальной структуры образца, которые коррелируются с параметрами, полученными дифракционными методами.

Также мы убедились, что в температурной области фазового перехода изолятор  $\leftrightarrow$  металл, изменение сверхтонких параметров  $\delta$  и  $\Delta$  происходит постепенно. Это позволяет нам предположить что переход от моноклинной к ромбической структуре является непрерывным и постепенным, благодаря постепенному уменьшению в узком диапазоне температур степени зарядового диспропорционирования  $\eta$  катионов  $\text{Ni}^{(3-\eta)+}$  и  $\text{Ni}^{(3+\eta)+}$ , достигающей нулевого значения при  $T \geq T_{\text{ИМ}}$  (рис. 3.10).

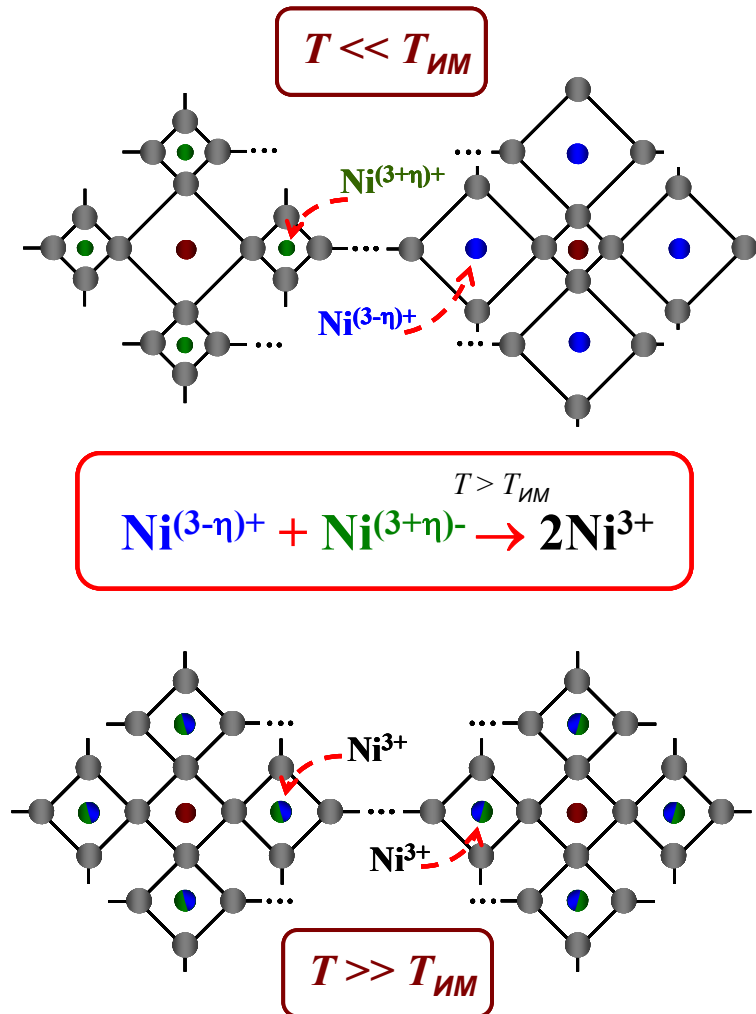


Рис. 3.10. Схематическое представление характера изменения локального окружения зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  в никелатах  $\text{RNi}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  при структурном фазовом переходе  $P2_1/n \leftrightarrow Pbnm$  при  $T = T_{\text{ИМ}}$ .

### 3.1.3. Динамические свойства примесных ядер $^{57}\text{Fe}$

На рис. 3.11 и 3.12 представлены температурные зависимости интенсивностей (площадей) мессбауэровских спектров редкоземельных никелатов  $\text{TmNi}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  и  $\text{YbNi}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ . Эти зависимости были обработаны в рамках дебаевского приближения колебательного спектра ядра по формулам:

$$S(T; \vartheta_D) = S_0 \cdot f(T; \vartheta_D) = S_0 \cdot e^{-2W(T; \vartheta_D)}, \quad (9)$$

$$2W(T; \vartheta_D) = \frac{E^\gamma}{2mc^2} \cdot \frac{3}{k_B \vartheta_D} \int_0^1 x \cdot \text{cth}\left(\frac{\vartheta_D}{2T} \cdot x\right) dx, \quad (10)$$

где  $E^\gamma$  - энергия гамма-кванта;  $m$  - масса атома;  $c$  - скорость света;  $k_B$  - постоянная Больцмана;  $\vartheta_D$  - температура Дебая.

Далее в программе DYNAMICS в интервале температур от 300К до 620К по температурной зависимости площади спектра  $S(T)$  и температурного сдвига линии  $\delta_T(T)$  мы определили оптимальные значения дебаевской температуры в рамках МНК. Таким образом, были получены оценки дебаевской температуры -  $425 \pm 27$  К для  $\text{TmNi}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  и  $402 \pm 20$  К для  $\text{YbNi}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ .

Данные, полученные в результате обработки, представлены в табл. 3.3.

Табл. 3.3. Результат обработки температурной зависимости интенсивности мессбауэровского спектра в рамках дебаевского приближения колебательного спектра ядра.

Никелат	$S_0$ , мм/с	$\theta_D$ , К
$\text{TmNi}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$	$0.0209 \pm 0.0005$	$426 \pm 27$
$\text{YbNi}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$	$0.02306 \pm 0.00067$	$402 \pm 20$

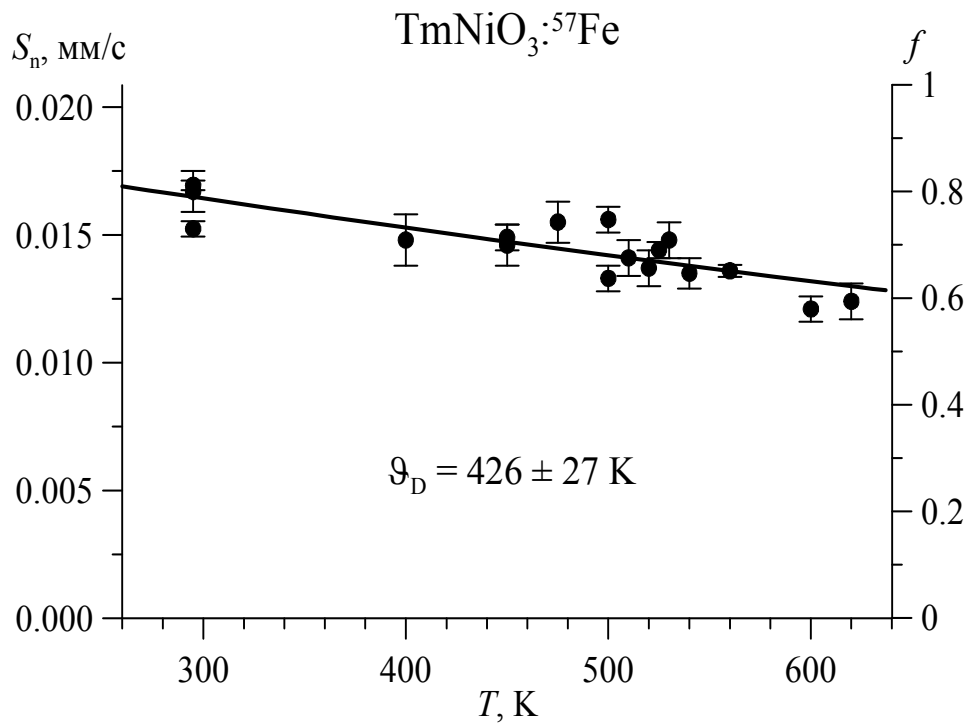


Рис. 3.11. Температурная зависимость интенсивности мессбауэровского спектра и вероятности эффекта Мессбауэра для примесных ядер  ${}^{57}\text{Fe}$  в  $\text{TmNiO}_3$

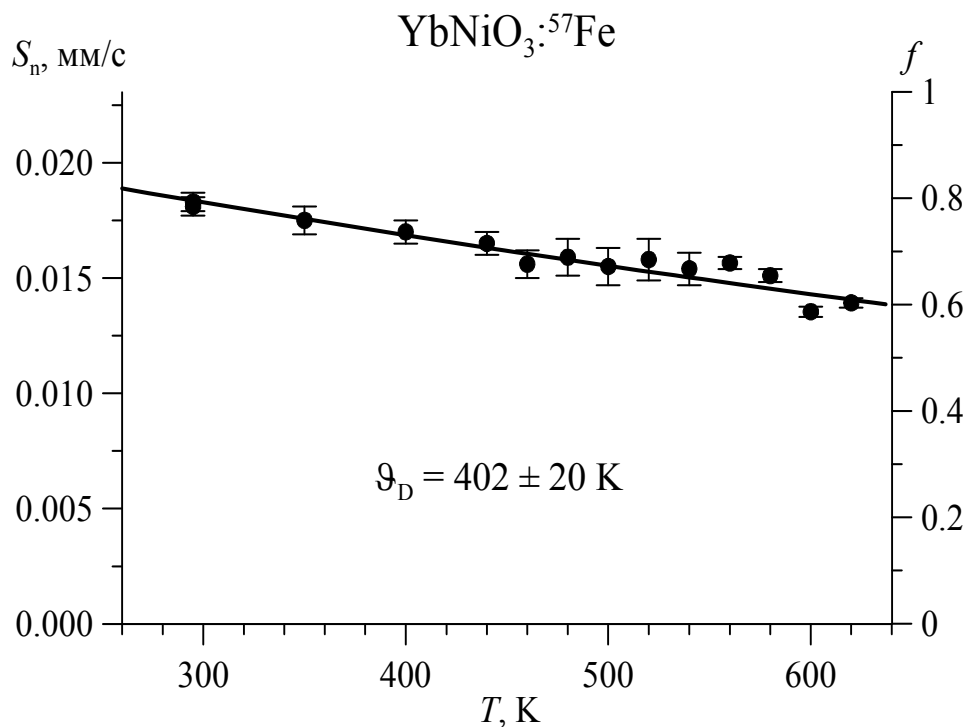


Рис. 3.12. Температурная зависимость интенсивности мессбауэровского спектра и вероятности эффекта Мессбауэра для примесных ядер  ${}^{57}\text{Fe}$  в  $\text{YbNiO}_3$



## 3.2. Магнитный фазовый переход

Магнитный фазовый переход в редкоземельных никелатах  $RNiO_3$  представляет большой интерес. В частности в литературе нет данных по значениям температур Нееля для редкоземельных никелатов  $TmNiO_3$  и  $YbNiO_3$ . Для изучения магнитоупорядоченной области этих никелатов требовалось получить мёссбауэровские спектры образцов при низких температурах. Для этого мы охлаждали образцы в азотном (до температур от 78К до комнатной) и гелиевом (температур от 4.8К до 78К) криостатах. Далее, мы использовали метод восстановления распределений сверхтонких параметров мессбауэровских спектров в программе SpectrRelax. Таким образом, мы получили значения магнитные сверхтонкие параметры для  $TmNi_{0.99}^{57}Fe_{0.01}O_3$  и  $YbNi_{0.99}^{57}Fe_{0.01}O_3$  в области магнитного фазового перехода.

### 3.2.1. Характерные особенности мессбауэровских спектров в температурной области магнитного фазового перехода

На рис. 3.13, 3.14 и 3.15 представлены мёссбауэровские спектры редкоземельных никелатов  $TmNi_{0.99}^{57}Fe_{0.01}O_3$  и  $YbNi_{0.99}^{57}Fe_{0.01}O_3$  в области магнитного фазового перехода. На рисунках непосредственно видно, что при температурах близких к температуре кипения жидкого Не мы имеем спектры магнитоупорядоченного типа, однако мы наблюдаем наличие вкладов парамагнитного типа даже при  $T = 4.8K$ . Возможно это связано с релаксацией магнитного момента катионов  $Fe^{3+}$ . Это позволяет нам судить о том, что мессбауэровские спектры примесных ядер  $^{57}Fe$  в никелатах  $TmNiO_3$  и  $YbNiO_3$  имеют релаксационный характер при температурах ниже температуры магнитного фазового перехода. Далее, при повышении температуры, мы наблюдаем плавное исчезновение вкладов магнитоупорядоченного типа, и уже при температурах выше 130 К мы имеем квадрупольные дублеты с малым расщеплением для обоих образцов.

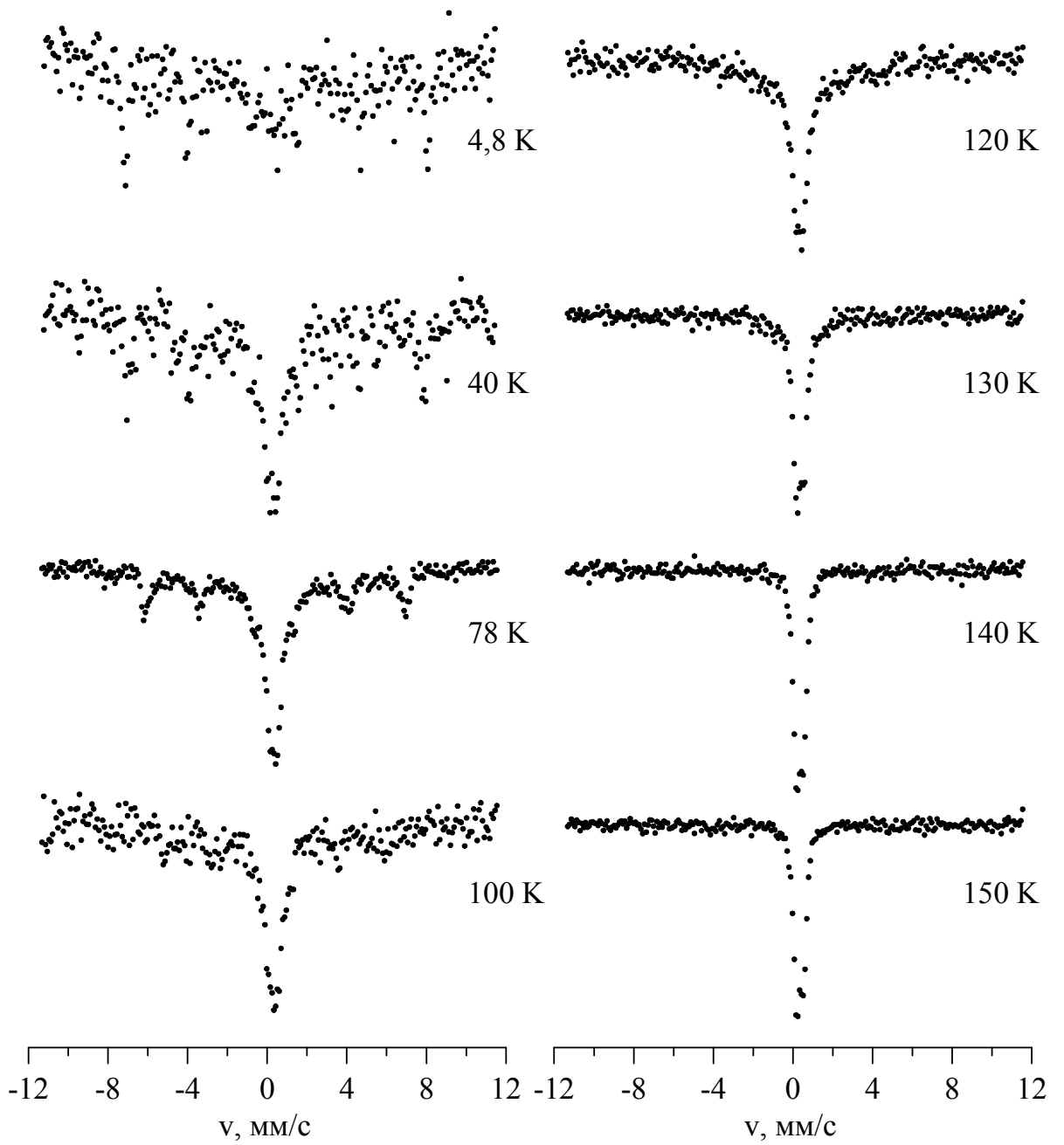
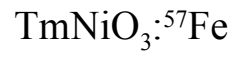


Рис. 3.13. Мессбауэровские спектры примесных ядер  ${}^{57}\text{Fe}$  в  $\text{TmNiO}_3$  в температурной области магнитного фазового перехода

$\text{YbNiO}_3: {}^{57}\text{Fe}$

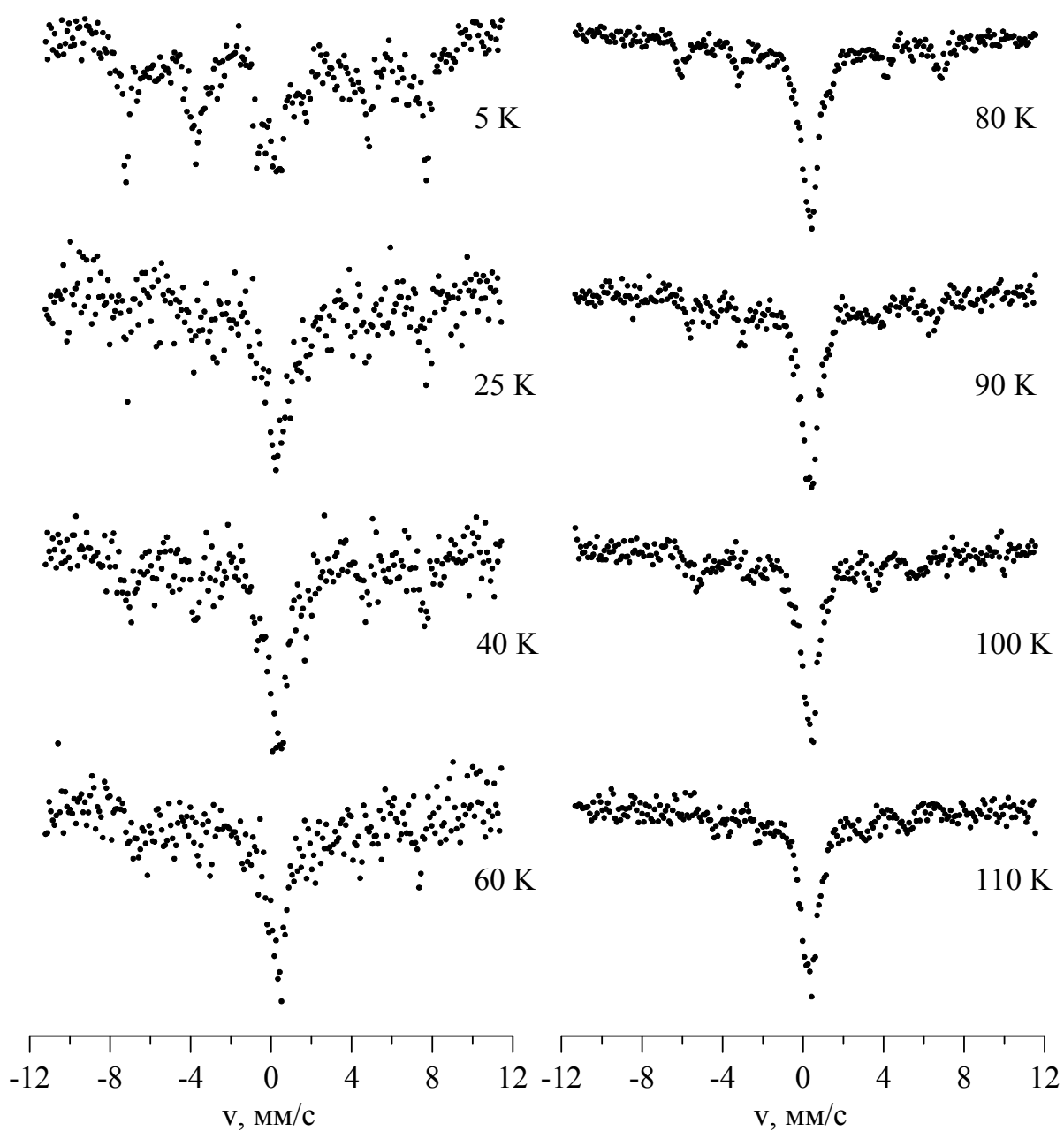


Рис. 3.14. Мессбауэровские спектры примесных ядер  ${}^{57}\text{Fe}$  в  $\text{YbNiO}_3$  в температурной области магнитного фазового перехода (при  $T = 5 - 110$  K)

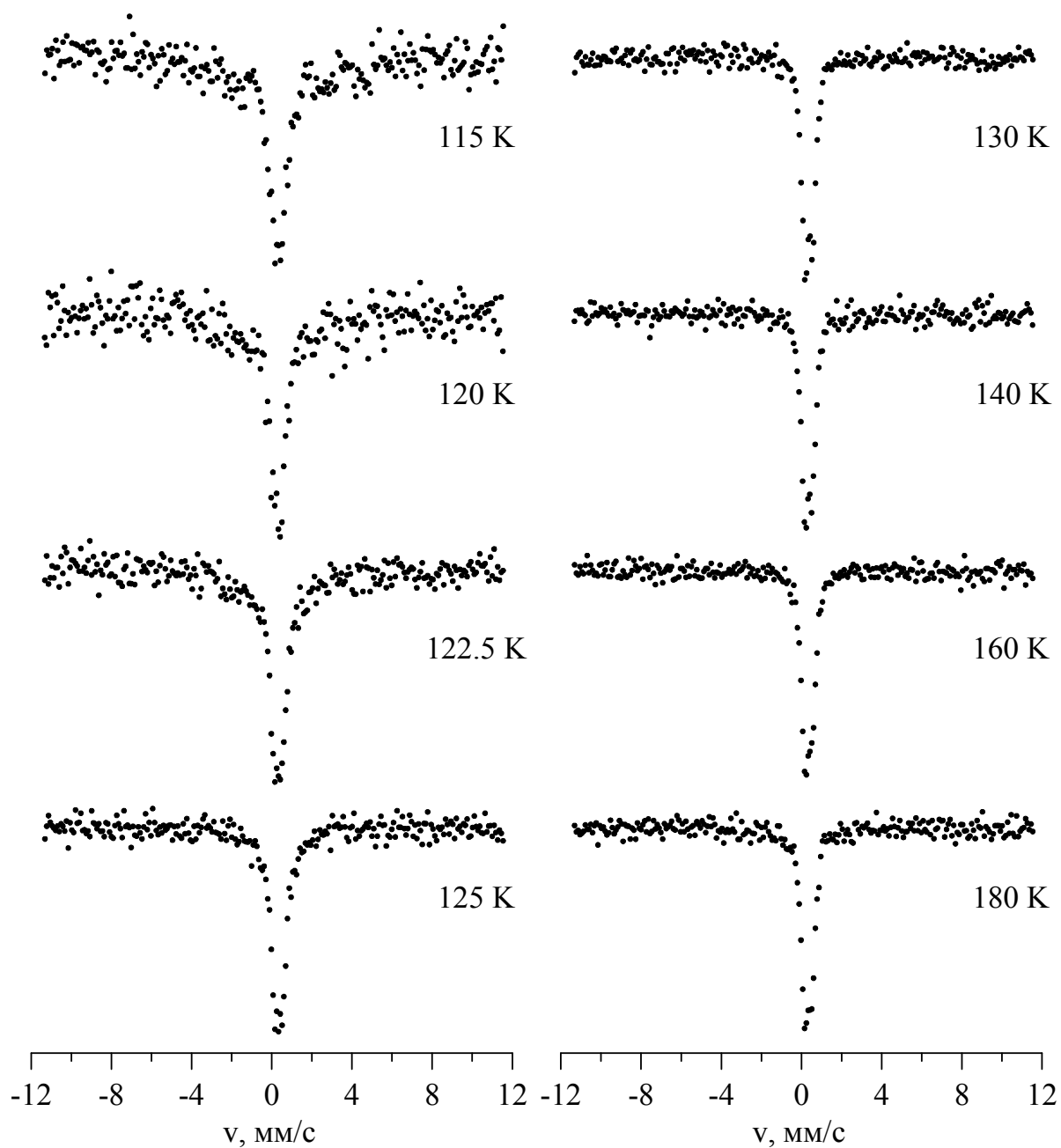
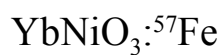


Рис. 3.15. Мессбауэровские спектры примесных ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{YbNiO}_3$  в температурной области магнитного фазового перехода (при  $T = 115 - 180$  K)

### 3.2.2. Сверхтонкие магнитные поля на ядрах $^{57}\text{Fe}$ в температурной области магнитного фазового перехода

Воспользовавшись методом восстановления распределений сверхтонких параметров мессбауэровских спектров, мы получили графики распределения  $p(H_n)$  сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  на примесных ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{TmNiO}_3$  и  $\text{YbNiO}_3$  (рис. 3.16 – 3.20). При температурах  $T < \sim 130\text{K}$  в мессбауэровских спектрах редкоземельных никелатов  $\text{TmNi}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  и  $\text{YbNi}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  наблюдается широкая область резонансного поглощения. При низких температурах мы наблюдаем наличие локального максимума для некоторого значения сверхтонкого магнитного поля  $H_n$ . Однако, с повышением температуры образцов уменьшается как амплитуда этого максимума, так и значение поля  $H_n$ , соответствующее локальному максимуму. Другими словами локальный максимум сдвигается влево по оси сверхтонкого магнитного поля  $H_n$ . При этом вероятность обнаружить нулевое значение сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  возрастает. Соответственно при некоторой температуре (различной для  $\text{TmNi}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  и  $\text{YbNi}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ ), сверхтонкое магнитное поле  $H_n$  принимает значение близкое нулю во всём образце. Данные сверхтонких параметров мессбауэровских спектров представлены в табл. 3.4 и 3.5.

Построив температурные зависимости дисперсии  $D_{p(H_n)}$  распределения  $p(H_n)$  и среднего значения сверхтонкого магнитного поля  $\bar{H}_n$  на примесных ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{TmNiO}_3$  и  $\text{YbNiO}_3$  (рис. 3.21 и 3.22), мы отметили излом на графике, который соответствует значению температуры магнитного фазового перехода  $T_N$ , т.к. резкое возрастание величин  $D_{p(H_n)}$  и  $\bar{H}_n$  связано с появлением на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  сверхтонких магнитных полей и является достаточным подтверждением возникновения магнитного упорядочения катионов  $\text{Ni}^{3+}$  в кристаллической решётке никелата. Таким образом, были получены первые значения температур Нееля: для  $\text{TmNiO}_3$  –  $T_N = 133 \pm 3\text{K}$  и для  $\text{YbNiO}_3$  –  $T_N = 127 \pm 2\text{K}$ .

$\text{TmNiO}_3: {}^{57}\text{Fe}$

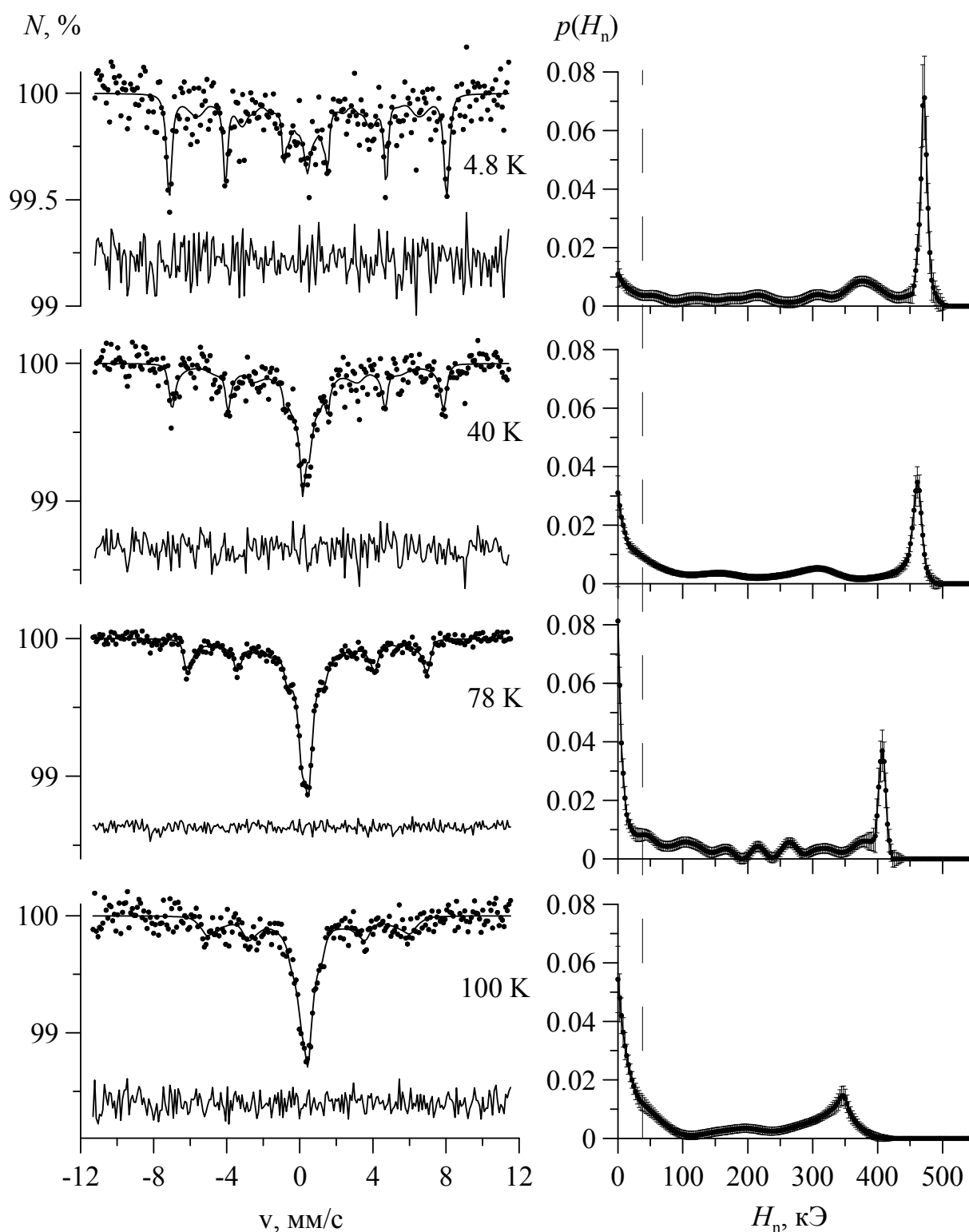


Рис. 3.16. Результат восстановления распределения  $p(H_n)$  сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  на примесных ядрах  ${}^{57}\text{Fe}$  в  $\text{TmNiO}_3$  в области магнитного фазового перехода (при  $T = 4,8; 40; 78; 100 \text{ K}$ )

$\text{TmNiO}_3: {}^{57}\text{Fe}$

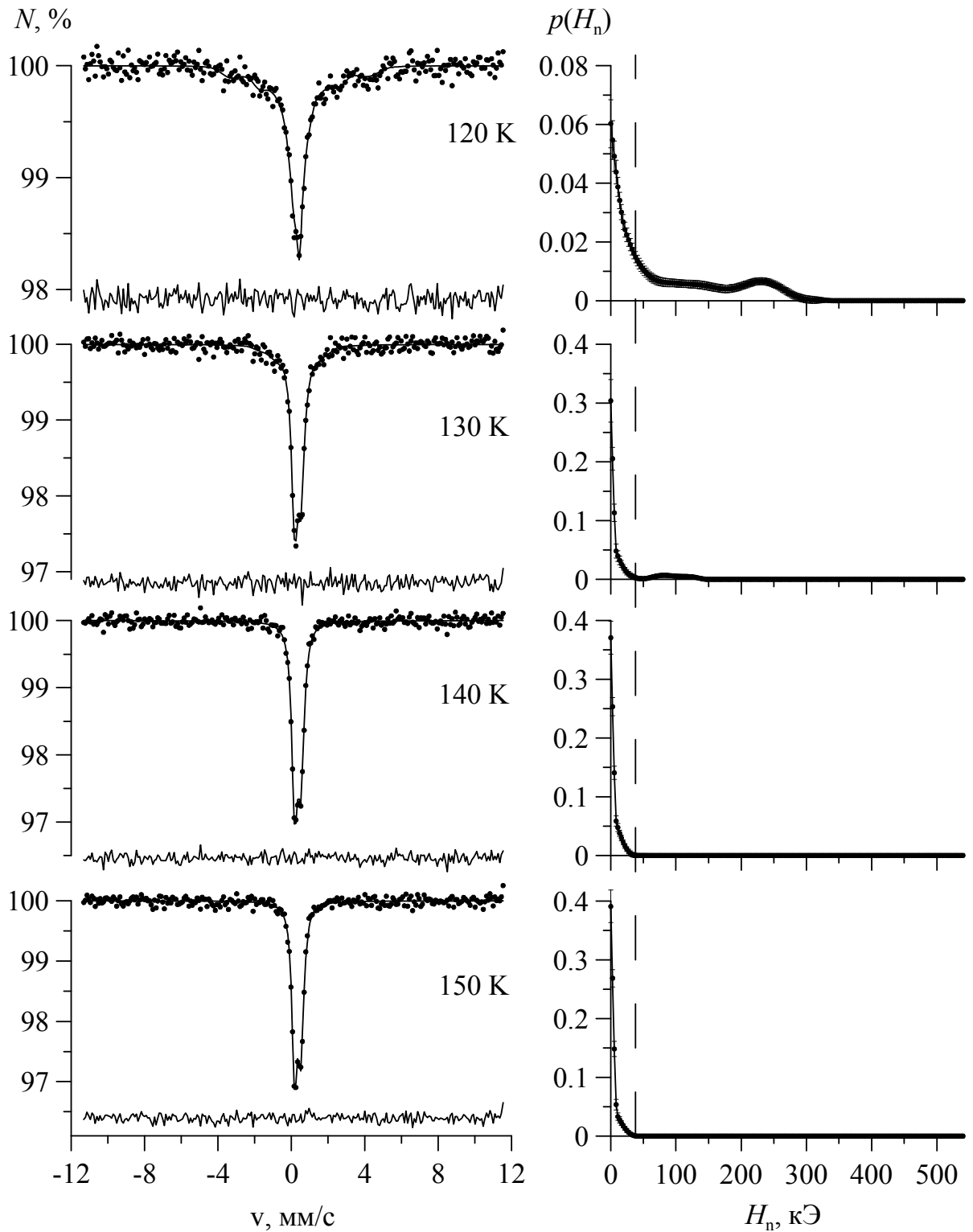


Рис. 3.17. Результат восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  на примесных ядрах  ${}^{57}\text{Fe}$  в  $\text{TmNiO}_3$  в области магнитного фазового перехода (при  $T = 120; 130; 140; 150$  K)

YbNiO<sub>3</sub>:<sup>57</sup>Fe

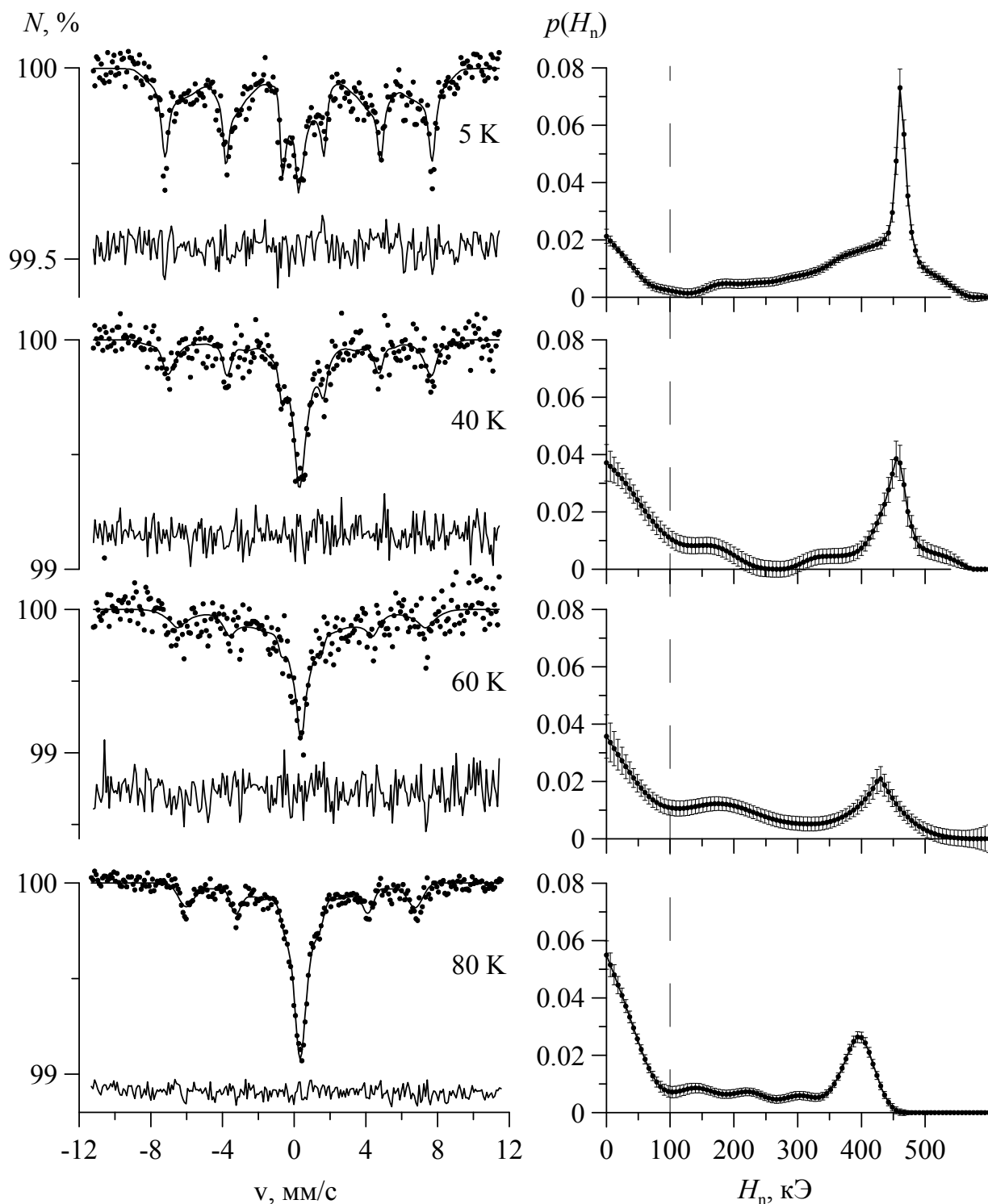


Рис. 3.18. Результат восстановления распределения  $p(H_n)$  сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  на примесных ядрах <sup>57</sup>Fe в YbNiO<sub>3</sub> в области магнитного фазового перехода (при  $T = 4,8; 40; 60, 80\text{ K}$ )



YbNiO<sub>3</sub>:<sup>57</sup>Fe

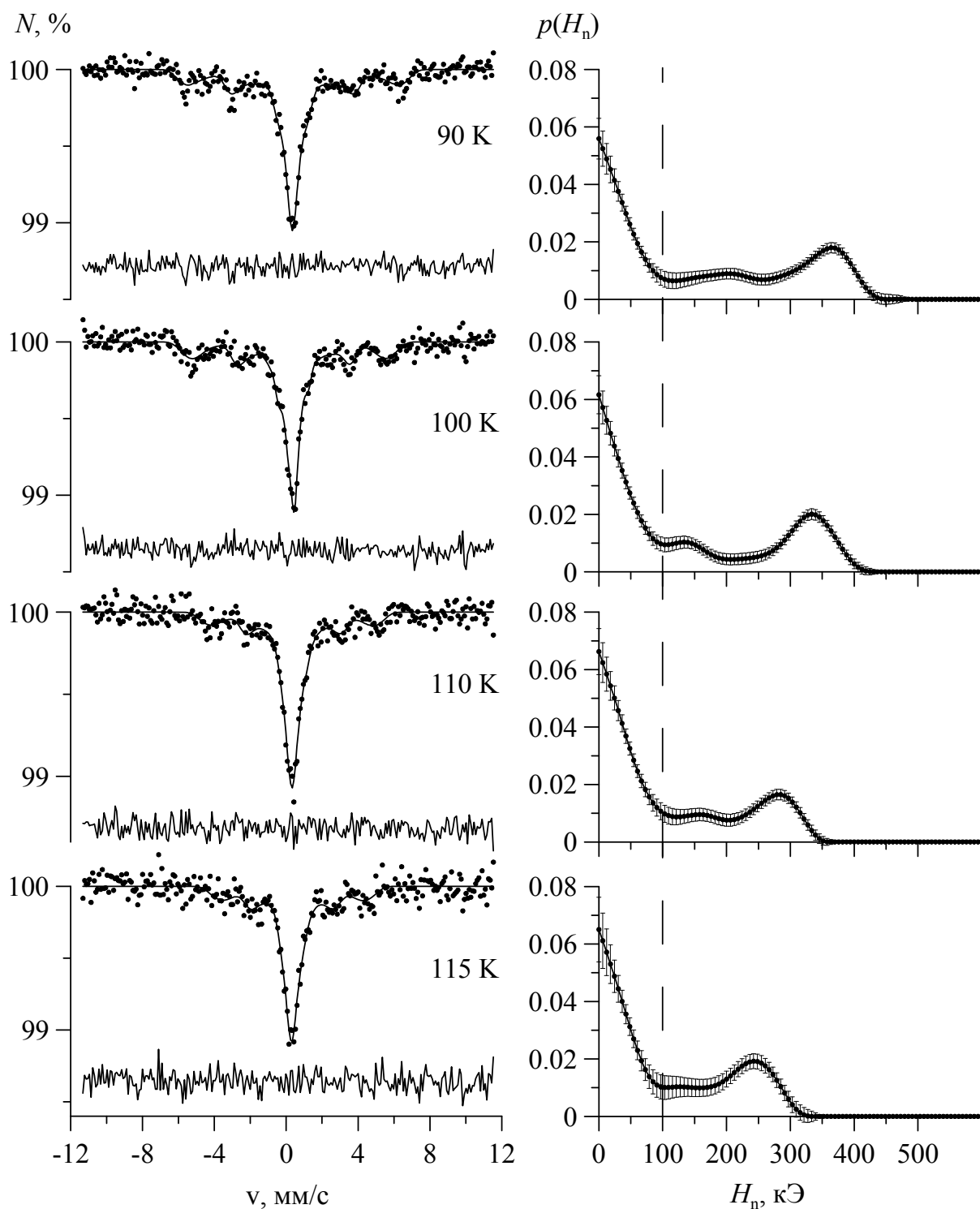


Рис. 3.19. Результат восстановления распределения  $p(H_n)$  сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  на примесных ядрах <sup>57</sup>Fe в YbNiO<sub>3</sub> в области магнитного фазового перехода (при  $T = 90; 100; 110, 115$  K)

$\text{YbNiO}_3 \cdot ^{57}\text{Fe}$

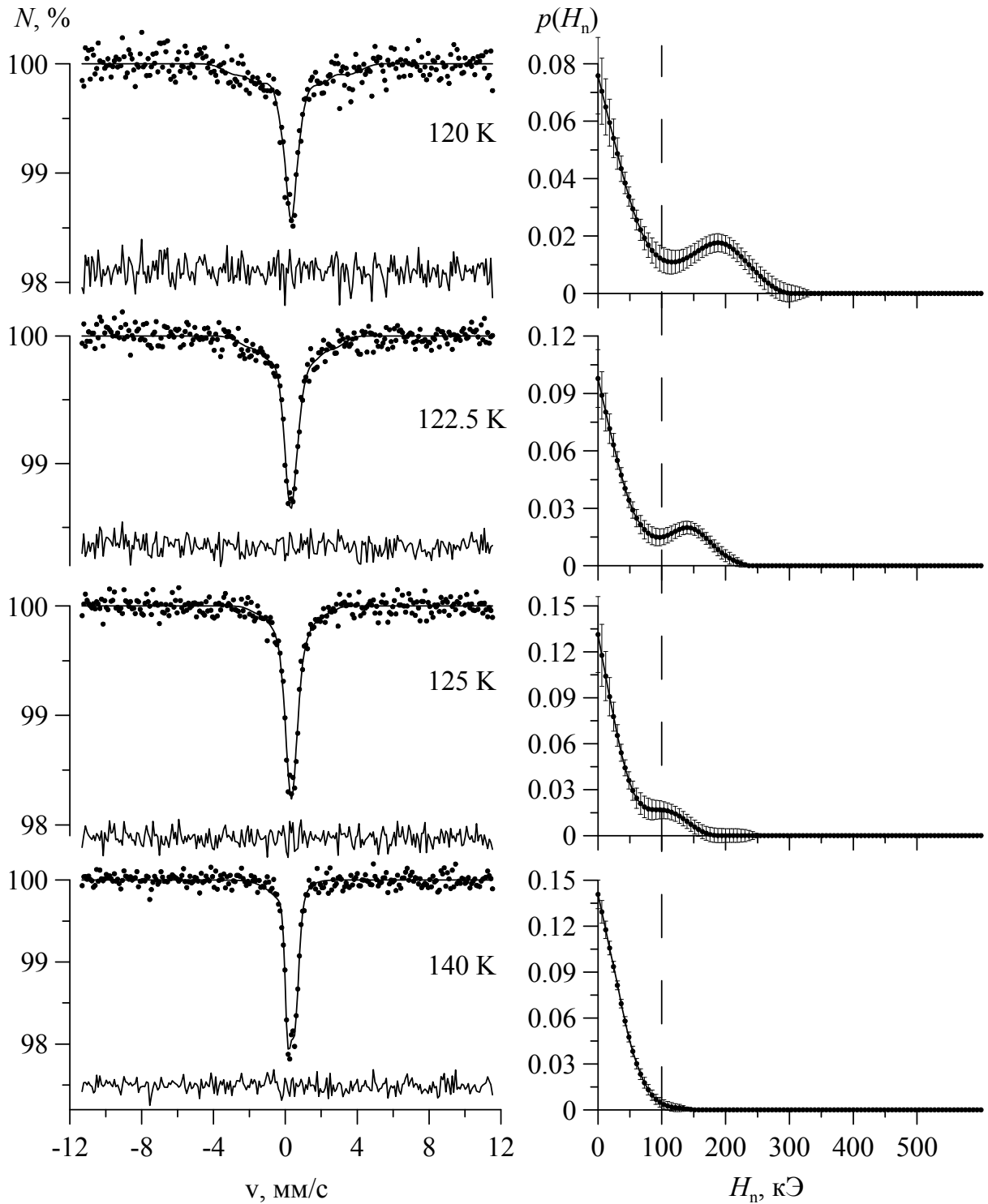


Рис. 3.20. Результат восстановления распределения  $p(H_n)$  сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  на примесных ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{YbNiO}_3$  в области магнитного фазового перехода (при  $T = 120; 122.5; 125, 140 \text{ K}$ )

Табл. 3.4. Значения дисперсии  $D_{p(H_n)}$  распределения  $p(H_n)$ , среднего значения сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  и сверхтонкого магнитного поля  $H_{p(H_n)}^{\max}$ , соответствующего локальному максимуму распределения  $p(H_n)$ , в модели эффективного молекулярного поля Вейсса при температурах от 4,8К до 300К для в  $TmNiO_3$

$T, K$	$H_n, kЭ$	$D_{p(H_n)}, kЭ^2$	$H_{p(H_n)}^{\max}, kЭ$
4,8	328,21	25900	471,47
40	232,65	31800	459,1
78	180,19	26400	405,92
100	149,46	19800	347,28
110	140,89	15000	302,73
120	84,64	7500	230,18
125	86,97	7600	195,97
130	19,15	1130	120
140	4,85	40	0
150	4,36	40	0
170	6,09	60	0
300	13,01	260	0

Табл. 3.5. Значения дисперсии  $D_{p(H_n)}$  распределения  $p(H_n)$ , среднего значения сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  и сверхтонкого магнитного поля  $H_{p(H_n)}^{\max}$ , соответствующего локальному максимуму распределения  $p(H_n)$ , в модели эффективного молекулярного поля Вейсса при температурах от 4,8К до 300К для в  $YbNiO_3$

$T, K$	$H_n, kЭ$	$D_{p(H_n)}, kЭ^2$	$H_{p(H_n)}^{\max}, kЭ$
4,8	335,09	26400	455,57
25	212	30000	454,83
40	233,37	37000	449,36
60	208,29	26000	427,53
80	175,9	24600	388,19
90	161,77	20200	359,32
100	145,92	18100	330,13
110	112,4	11300	285,51
115	108,56	9300	240,04
120	85,56	6200	186,81
122,5	61,47	3400	138,78
125	39,62	1600	100
130	26,31	540	0
140	27,34	600	0
160	27,96	590	0
180	30,51	700	0

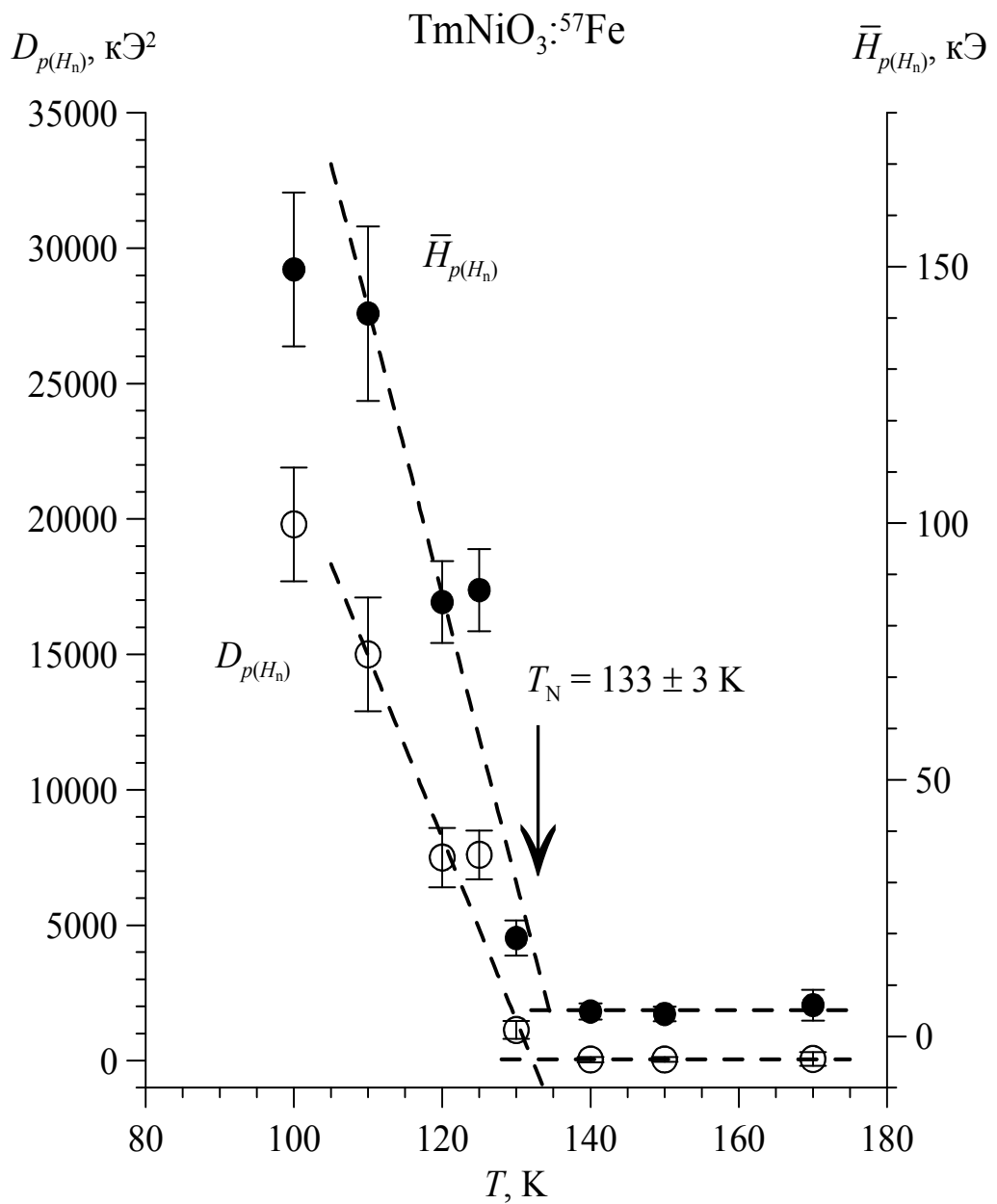


Рис. 3.21. Температурная зависимость дисперсии  $D_{p(H_n)}$  распределения  $p(H_n)$  и среднего значения сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  на примесных ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{TmNiO}_3$

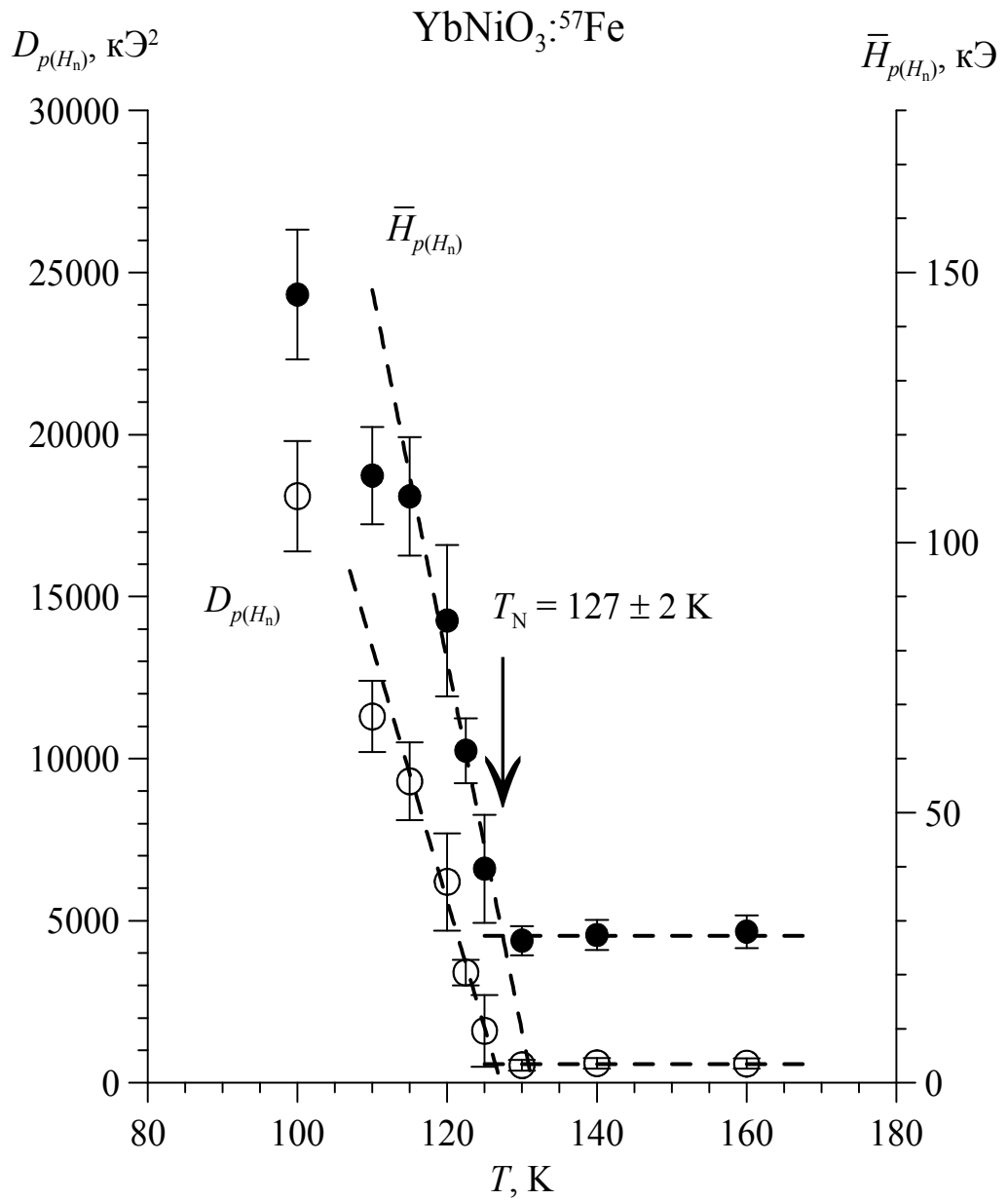


Рис. 3.22. Температурная зависимость дисперсии  $D_{p(H_n)}$  распределения  $p(H_n)$  и среднего значения сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  на примесных ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{YbNiO}_3$

Другой метод нахождения температуры магнитного фазового перехода  $T_N$  заключается в определении значения сверхтонкого магнитного поля  $H_{p(H_n)}^{\max}$ , соответствующего максимальному значению распределения  $p(H_n)$ , в модели эффективного молекулярного поля Вейсса (рис. 3.23 и 3.24). Для оптимального описания полученной зависимости, используется кривая Брюллиена, описываемая формулами (12) и (13)

$$H_n(T; S; H_0; T_N) = H_0 \cdot B_S \left( \frac{3S}{S+1} \cdot \frac{H_n}{H_0} \cdot \frac{T_N}{T} \right), \quad (11)$$

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cth} \left( \frac{2S+1}{2S} \cdot x \right) - \frac{1}{2S} \operatorname{cth} \left( \frac{1}{2S} \cdot x \right). \quad (12)$$

Температур Нееля, полученная таким методом, несколько отличается от значений  $T_N$ , полученных ранее., однако разница между результатами лежит в пределах погрешностей: для  $\text{TmNiO}_3 - T_N = 136.4 \pm 0.9 \text{ K}$  и для  $\text{YbNiO}_3 - T_N = 130.4 \pm 0.9 \text{ K}$ .

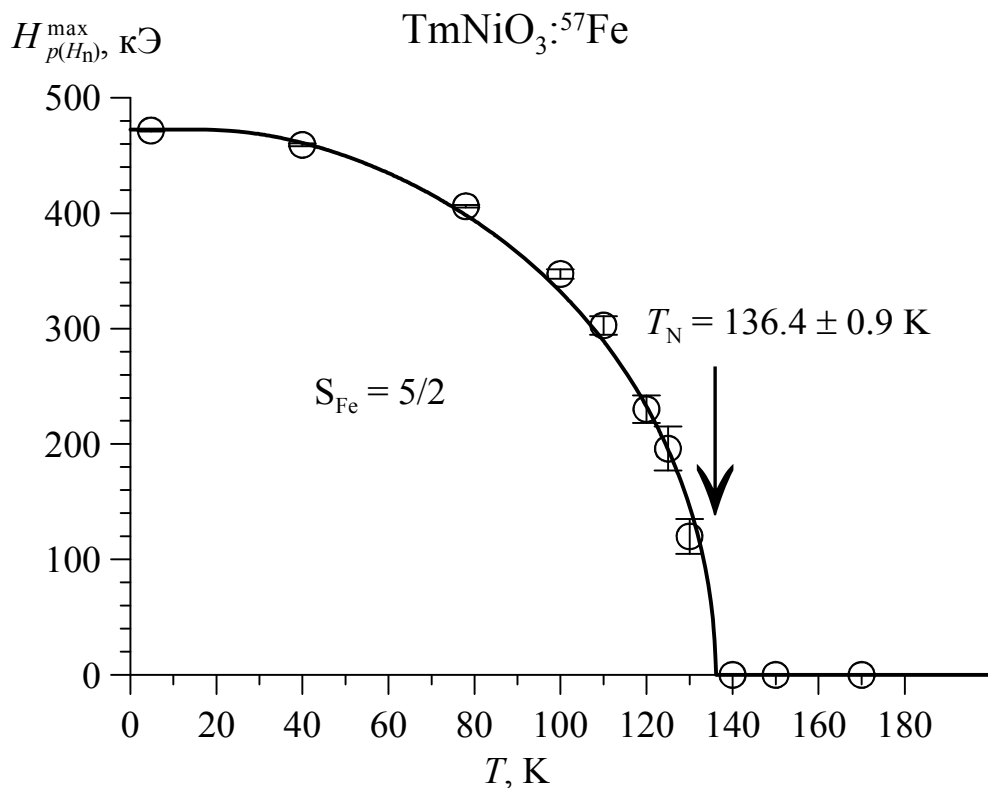


Рис. 3.23. Результат обработки температурной зависимости сверхтонкого магнитного поля  $H_{p(H_n)}^{\max}$ , соответствующего локальному максимуму распределения  $p(H_n)$ , в модели эффективного молекулярного поля Вейсса

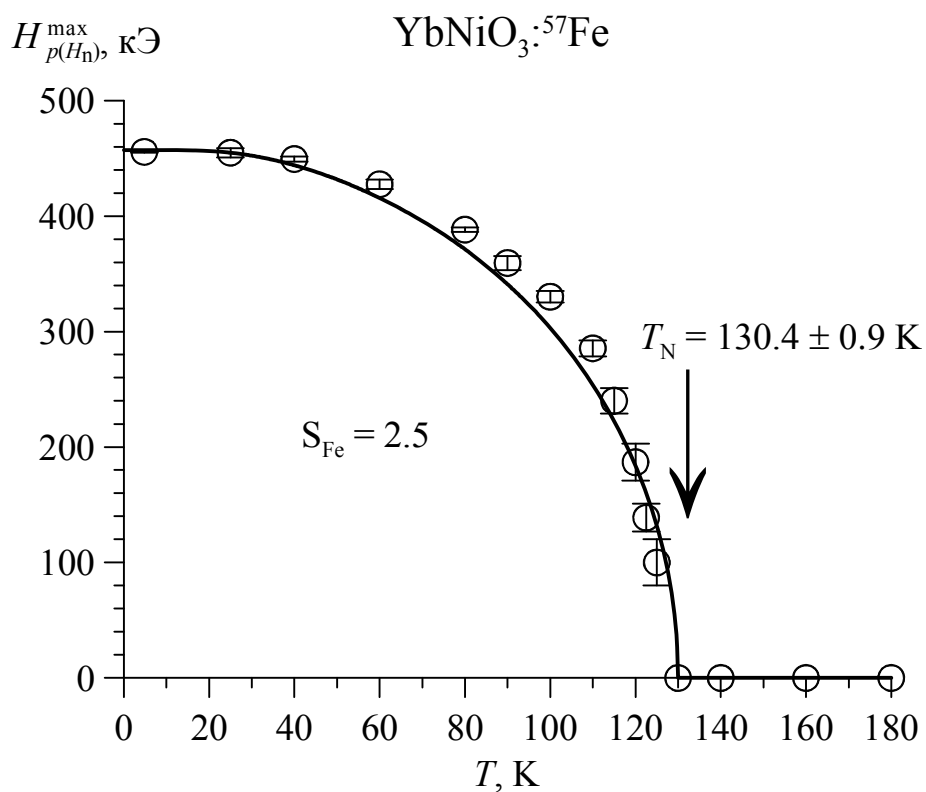


Рис. 3.24. Результат обработки температурной зависимости сверхтонкого магнитного поля  $H_{p(H_n)}^{\max}$ , соответствующего локальному максимуму распределения  $p(H_n)$ , в модели эффективного молекулярного поля Вейсса

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Впервые на примесных ядрах  $^{57}\text{Fe}$  проведены мессбауэровские исследования никелатов  $\text{TmNiO}_3$  и  $\text{YbNiO}_3$  в области температур структурного и магнитного фазовых переходов. В результате проведенных исследований получены следующие результаты.

1. Установлено, что зондовые атомы  $^{57}\text{Fe}$ , замещая атомы Ni в никелатах  $\text{TmNiO}_3$  и  $\text{YbNiO}_3$  с перовскитоподобной структурой, находятся в трехвалентном высокоспиновом состоянии и локализуются:

- при  $T > T_{\text{им}}$  в кристаллографической октаэдрической позиции (4b) орторомбической структуры  $Pbnm$ ;

- при  $T < T_{\text{им}}$  в двух кристаллографически неэквивалентных октаэдрических позициях (2d) и (2c) моноклинной структуры  $P2_1/n$ .

2. Показано, что примесные атомы  $^{57}\text{Fe}$  в никелатах  $\text{TmNiO}_3$  и  $\text{YbNiO}_3$  с моноклинной структурой предпочитают занимать (до 76 ат.%  $^{57}\text{Fe}$  для  $\text{TmNiO}_3$  и до 80 ат.%  $^{57}\text{Fe}$  для  $\text{YbNiO}_3$ ) октаэдрические позиции (2d) с бóльшим значением среднего расстояния до ближайших атомов кислорода.

3. Определены температурные области структурного фазового перехода  $P2_1/n \leftrightarrow Pbnm$  для  $\text{TmNiO}_3$  (485 – 535 К) и для  $\text{YbNiO}_3$  (530 – 590 К).

4. Показано, что мессбауэровские спектры примесных ядер  $^{57}\text{Fe}$  в никелатах  $\text{TmNiO}_3$  и  $\text{YbNiO}_3$  имеют релаксационный характер при температурах ниже температуры магнитного фазового перехода.

5. Определены температуры фазового перехода антиферромагнетик  $\leftrightarrow$  парамагнетик для  $\text{TmNiO}_3$  ( $T_N = 135 \pm 2$  К) и  $\text{YbNiO}_3$  ( $T_N = 129 \pm 2$  К).

6. При однопараметрическом описании колебательного спектра примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  в исследованных никелатах получены оценки дебаевской температуры –  $425 \pm 27$  К для  $\text{TmNiO}_3$  и  $402 \pm 20$  К для  $\text{YbNiO}_3$ .



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alonso J.A., Martinez-Lope M. J., Casais M.T., Aranda M.A.G., Fernandez-Diaz M.T. Metal-insulator transition, structural and microstructural evolution of  $RNiO_3$  ( $R = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y$ ) // J. Am. Chem. Soc. 121, 1999, p.4754.
2. A. Alonso, J. L. Garcia-Muñoz, M. T. Fernández-Díaz, M. A. G. Aranda, M. J. Martinez-Lope, and M. T. Casais. Charge Disproportionation in  $RNiO_3$  Perovskites: Simultaneous Metal-Insulator and Structural Transition in  $YNiO_3$ // Phys. Rev. Letters, 10 MAY 1999.
3. Medarde M.L. Structural, magnetic and electronic properties of  $RNiO_3$  perovskites ( $R = rare\ earth$ ) // J. Phys.: Condens. Matter 9, 1997, p. 1679.
4. C. Piamonteze, H.C.N. Tolentino, A.Y. Ramos, N.E. Massa, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais. Short-range charge order in  $RNiO_3$  perovskites ( $R=Pr, Nd, Eu, Y$ ) probed by x-ray-absorption spectroscopy // Phys. Rev. 2005. B.71.012104
5. I. Vobornik, L. Perfetti, M. Zacchigna, M. Grioni, and G. Margaritondo. Electronic-structure evolution through the metal-insulator transition in  $RNiO_3$  // Phys. Rev. B. 1999. V.60.P.R8426.
6. M. Zaghrioui, A. Bulou, P. Lacorre, and P. Laffez. // Electron diffraction and Raman scattering evidence of a symmetry breaking at the metal-insulator transition of  $NdNiO_3$ . Phys. Rev. B. 2001. V.64.P.081102R
7. M. T. Causa, R. D. S´anchez, M. Tovar. Charge disproportionation in  $YNiO_3$ : ESR and susceptibility study // Phys. Rev. B. 2003. V.68.P.024429.
8. Пресняков И.А., Баранов А.В., 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  $^{57}Fe$  в никелатах  $RNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  ( $R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Gd$ ) // Изв. РАН, сер. физ. 2005. т. 69. №10, с.1503-1507.

9. U. Staub, G.I.Meijer, F. Fauth, R. Allenspach, J. G. Bednorz, J. Karpinski, S.M.. Kazakov, L. Paolasini, F. d'Acapito. Direct Observation of Charge Order in an Epitaxial NdNiO<sub>3</sub> Film. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. 126402-1.
10. De la Cruz F.P., Piamonteze C., Massa N.E., Salva H. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. 153104.
11. Presniakov I., Baranov A., Demazeau G. et al. // J. Phys.: Condens Matter. 2007. V. 19. 036201.
12. I.D. Brown. What factors determine cation coordination numbers? // J. Appl. Crystallogr. 1996. V.29.P.479.
13. M. Medarde, A. Fontaine, J.L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, M. Rossi, P. Lacorre. X-ray photoemission spectroscopy of RNiO<sub>3</sub> // Phys. Rev. B46 1992, p.14975.
14. J.B. Torrance, P. Laccore, A.I. Nazzal, E.J. Ansaldo, C.Niedermayer. Phase transitions and distortions in perovskites RNiO<sub>3</sub> // Phys. Rev. B45, 1992, p.8209.
15. J.L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, P. Lacorre. Orbital ordering of magnetic structure in nickelates // Phys. Rev. B50, 1994, p.978.
16. Weht R., Pickett W.E. Magneto-electronic properties of a ferrimagnetic semiconductor: the hybrid cupromanganite CaCu<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> Phys. Rev. B65, 2001, p. 014415.
17. C. Zobel, M. Kriener, D.Bruns, J.Baier, T. Lorenz. Resonance X-ray scattering in monocrystals NdNiO<sub>3</sub> // Phys. Rev. B66, 2002, p.020402.
18. Presniakov I.A., Rusakov V.S., Demazeau G., Alonso J.A., Sobolev A.V., Gubaidulina T.V., Lukyanova E.N.. Structure of the local environment and hyperfine interactions of <sup>57</sup>Fe probe atoms in DyNiO<sub>3</sub> nickelate // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2010, v. 74, No. 3, p. 335–338.
19. J.B. Torrance, P. Laccore, C. Asavaroengchai, R. Metzger. Structural and magnetic properties of rare earth nickelates // J. Solid State Chem. 90,1991, p.168.
20. G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard, P. Hagenmuller. Preparation and

- properties of  $RNiO_3$  ( $R$  = rare earth) // J. Solid State Chem. **151**, 2000, p.1.
21. M. Blum, J.A. Tjon. Mossbauer Spectra in a Fluctuating Environment.// Phys. Rev. **165**, (1968), p. 446.
  22. M. Blum, J.A. Tjon. Mossbauer Spectra in a Fluctuating Environment II. Randomly Varing Electric Field Gradients.// Phys. Rev. **165**, 1968, p. 456.
  23. S. C. Bhargava. Magnetic behavior of  $Mg(Fe,Al)_2O_4$ : A Mossbauer study. Phys. Rev., **B58**, 1998, p.3240.
  24. Пресняков И.А. Зондовая мессбауэровская диагностика зарядового, орбитального и спинового упорядочений в перовскитоподобных оксидах. Докторская диссертация. Москва – 2011.
  25. 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  $^{57}Fe$  в никелатах  $RNi_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  ( $R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Gd$ ). // Известия РАН. 2005. Т.69. №10. С.1503-1507.
  26. Alonso J.A., Mart.inez-Lope M.J., Demazeau G., Fernandez-Diaz M.T., Presniakov I.A., Rusakov V.S., Gubaidulinad T.V. and Sobolev A.V. On the evolution of the  $DyNiO_3$  perovskite across the metal–insulator transition though neutron diffraction and M.ossbauer spectroscopy studies. // Dalton Trans., 2008, 6584–6592. DOI: 10.1039/b808485h.
  27. Presniakov I., Baranov A., Demazeau G., Rusakov V., Alonso J., Sobolev A., Pokholok K. Evidence through Mössbauer Spectroscopy of two different states for  $^{57}Fe$  probe atoms in  $RNiO_3$  perovskites with intermediate-size rare earths,  $R = Sm, Eu, Gd, Dy$ . // Journal of Physics: Condens Matter. (2007). **19**. pp.036201-1-12.

\*\*\*

Автор работы выражает глубокую благодарность и признательность своему научному руководителю профессору Русакову В.С. за предложенную интересную тему исследований, чуткое руководство и тщательное обсуждение всех результатов и возникших вопросов. Автор благодарит кандидата хим. наук Преснякова И.А. за предоставленные образцы, младшего научного сотрудника Гапочку А.М. за помощь при обработке результатов, а также всех сотрудников научной группы «Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем» кафедры общей физики физического факультета МГУ.