

О ХАРАКТЕРЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМАГНИТНОЙ ПРИМЕСИ В КЕРАМИКАХ $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ и $\text{YCaAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

Ю. В. Яблоков, Т. А. Иванова, С. Ю. Шипунова,
И. А. Зверева, Н. П. Бобрышева

Керамики LaSrAlO_4 и YCaAlO_4 принадлежат к классу слоистых перовскитов типа K_2NiF_4 (пространственная группа $I_{4/mmm}$) и являются структурными аналогами ВТСП типа A_2BO_4 . С целью получения информации о реальной микроструктуре такого типа материалов изучен ЭПР изоморфных твердых растворов $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ и $\text{YCaAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ с $x < 0.15$. Выбор в качестве парамагнитной метки ионов хрома обусловлен высокой чувствительностью их спектров ЭПР к изменению кристаллохимической ситуации. Керамические твердые растворы $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ и $\text{YCaAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ синтезированы по обычной керамической методике [1, 2]. Магнетохимические исследования данных образцов описаны там же. Спектры ЭПР измерялись в X - и Q -диапазонах при $T = 4.2 \div 293$ К.

В X -диапазоне в обеих матрицах наблюдались сигналы ЭПР сложной формы (рис. 1, 2). Для образцов с различными x относительные интенсивности сигналов I — III изменяются, их положение по полю и ширина остаются постоянными. Это показывает, что сигналы I — III принадлежат различным типам центров. В обеих матрицах интенсивность сигнала III увеличивается с ростом x . Растет также его относительная интенсивность по сравнению с сигналами I , II . Сравнение интегральных интенсивностей сигнала III в разных матрицах при равных x показывает, что LaSr -матрице число спинов, дающих вклад в этот сигнал, в $\sim 6 \div 8$ раз больше, чем в YCa -матрице (оценки проводились при $x = 0.03$ и 0.05). Относительное содержание центров I по сравнению с центрами III в LaSr -матрице существенно меньше, а центров II — больше, чем в YCa -матрице при тех же x . При понижении температуры соотношение интенсивностей сигналов I — III для конкретного образца не меняется. Увеличение интенсивности сигналов при этом соответствует больцмановскому распределению заселенности энергетических уровней.

Интерпретация наблюдаемых спектров проведена на основе представлений, полученных при изучении особенностей теоретической формы линии Cr^{3+} в неупорядоченных твердых телах [3, 4].

Сигналы типа I принадлежат центрам Cr^{3+} ($3d^3$, $S = 3/2$). Они описываются спин-гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g \beta H S + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (1)$$

с $g = 1.98$, $D = 220$ мТл, $E = 0$ для LaSr -матрицы и $D = 630$ мТл, $E = 50$ мТл, для YCa -матрицы.

На рис. 1 приведены спектр $\text{LaSrAl}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$ в X -диапазоне и угловые зависимости резонансных магнитных полей $H_{\text{рез}}(\theta)$ центров типа I , рассчитанные путем диагонализации матрицы спин-гамильтониана (1) с указанными выше параметрами; здесь θ — угол между осью z комплекса и направлением внешнего магнитного поля H . Пик I представляет собой слабополевой пик компоненты, отвечающей переходу¹ $3 \rightarrow 4$ при $\theta = 90^\circ$ ($H_{\pm}^{3 \rightarrow 4}$), а пик I' — сингулярность перехода $2 \rightarrow 3$ (пик дополнительного поглощения). Переход $1 \rightarrow 2$ в спектре не на-

¹ Для обозначения переходов мы используем нумерацию энергетических уровней в порядке убывания энергии, поскольку собственные значения проекций электронного спина M не являются хорошей характеристикой энергетических уровней при $D \sim g \beta H$.

блюдается, так как его интенсивность мала: в слабополевой части спектра — из-за малой вероятности перехода, в сильнополевой — из-за сильного уширения линии ЭПР, обусловленного разбросом локальных кристаллических полей. Для центров этого типа в области $g \sim 1.98$ зависимости $H_{\text{рез}}(\theta)$ ни для одного перехода не имеют сингулярности и пика не дают. В Q -диапазоне переход 2—3 приводит к анизотропному сигналу с шириной ~ 63 мТл, а при $x \leq 0.015$ наблюдается также широкая линия, соответствующая H_{\perp}^{3-4} ($H_{\text{рез}} \sim 1080$ мТл). Это согласуется с величинами параметров спин-гамильтониана, определенными из спектров X -диапазона. В спектре $\text{YCaAl}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ (рис. 2) положение и

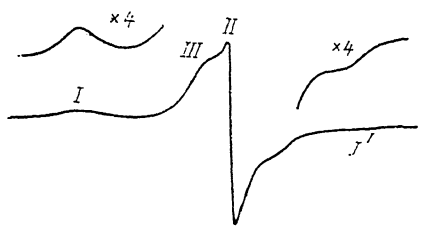


Рис. 1. Спектр ЭПР $\text{LaSrAl}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$ ($\nu = 9.47$ ГГц, $T = 293$ К) и угловые зависимости $H_{\text{рез}}$ для центров типа I.

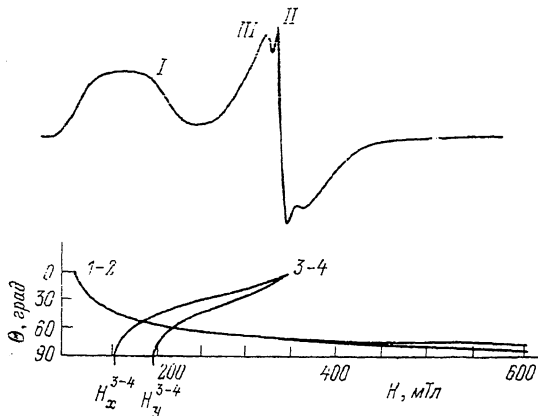


Рис. 2. Спектр ЭПР $\text{YCaAl}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ ($\nu = 9.47$ ГГц, $T = 293$ К) и угловые зависимости $H_{\text{рез}}$ для центров типа I.

форма сигнала I указывают на наличие ромбических искажений в спектре: на различие H_x^{3-4} и H_y^{3-4} указывает плоская вершина сигнала I при аксиальной симметрии $g_{\text{эфф}} \leq 2g$ [3], в то время как величине H_x^{3-4} соответствует $g_{\text{эфф}} \sim 4.5$.

Сигналы типа II представляют собой слегка асимметричную линию с $g_{\text{эфф}} = 1.983$, похожую на спектр порошка с $S = 1/2$. Ширина линии в X -диапазоне составляет $\delta H_{\text{LaSr}} = 6$ мТл, $\delta H_{\text{YCa}} = 9$ мТл и уменьшается до $\delta H_{\text{LaSr}} \approx 3.2$ мТл и $\delta H_{\text{YCa}} \approx 3.6$ мТл в Q -диапазоне (приведены данные для минимальных x , с ростом x величины δH увеличиваются в $\sim 1.2 \div 1.5$ раза). Факт уменьшения δH с повышением частоты указывает, что данная линия не принадлежит спектру с $S = 1/2$, а является компонентой тонкой структуры (переход 2—3) спектра Cr^{3+} с малой величиной D (~ 30 мТл). Ширина линии δH определяется в этом случае [4]

$$\delta H \approx 3D^2(7 + D/2H_0)/16H_0. \quad (2)$$

Сигналы типа III представляют собой одиночную линию с $g_{\text{эфф}} \approx 1.975$, по форме близкую к лоренцевой. Они принадлежат группам взаимодействующих между собой ионов хрома (многоядерные кластеры). Ширина сигнала III ΔH уменьшается с повышением частоты: $\Delta H_{\text{LaSr}} = 58$ мТл, $\Delta H_{\text{YCa}} = 40$ мТл в X -диапазоне, $\Delta H_{\text{LaSr}} = 19$ мТл, $\Delta H_{\text{YCa}} = 15$ мТл в Q -диапазоне, что подтверждает ее обменную природу («эффект $10/3$ ») [5].

Центры типа I мы относим к ионам Cr^{3+} , замещающим Al^{3+} и образующим октаэдрические комплексы CrO_6 в слоистой перовскитоподобной структуре. Для позиции Al^{3+} характерно наличие аксиальной составляющей кристаллического поля [6] ($OZ \parallel c$), что согласуется с достаточно большими значениями D для центров этого типа. В YCa -матрице центры CrO_6 характеризуются более

сильной аксиальной компонентой кристаллического поля ($D_{YCa} > D_{LaSr}$) и более низкой симметрией ($E_{YCa} \neq 0$, $E_{LaSr} = 0$), чем в LaSr-матрице. Согласно [6, 7], расстояние Cr—O в плоскости ab в YCa-матрице меньше, чем в LaSr-матрице (для YCaAlO₄ $a=3.638$ Å, $c=11.862$ Å; для LaSrAlO₄ $a=3.769$ Å, $b=12.643$ Å). Уменьшение расстояния Me—O в плоскости xy кислородного октаэдра, как правило, приводит к более сильному его вытягиванию вдоль оси z [8]. Это феноменологическое правило подтверждается и в данном случае. Понижение симметрии центров CrO₆ в YCa-матрице до ромбической отражает тенденцию комплексов CrO₆ образовывать центры ромбической симметрии в этой решетке: в YCaCrO₄ $a \neq b$ [9]. Сигналы II имеют, видимо, «дефектную» природу. Мы полагаем, что это центры CrO₆, расположенные вблизи кластеров. Характерно, что увеличение содержания центров III в LaSr-матрице по сравнению с YCa-матрицей коррелирует с увеличением относительного содержания центров II (при равных x).

Наличие в спектрах сигнала от кластеров хрома свидетельствует о том, что распределение ионов Cr³⁺ отличается от среднестатистического уже при малых x . При этом соотношение интегральных интенсивностей сигналов II и отношений I_I/I_{II} показывает, что в LaSr-матрице ионы Cr³⁺ более склонны к кластеризации, чем в YCa-матрице. Этот вывод согласуется с данными [1, 2], полученными методом магнитной восприимчивости. Сужение линии при переходе от измерений в X-диапазоне к Q-диапазону позволяет оценить величину изотропного обменного взаимодействия в кластерах $0.3 \text{ см}^{-1} < J < 1.2 \text{ см}^{-1}$.

Список литературы

- [1] Брач Б. Я., Бобрышева Н. П., Зверева И. А., Рябков Ю. И. // Вестник ЛГУ. 1987. Сер. 4. № 1. С. 99—101.
- [2] Зверева И. А., Анашкина Н. Ф., Чежина Н. В. // Вестник ЛГУ. 1991. Сер. 4. № 1. С. 108—110.
- [3] Абдрахманов Р. С., Иванова Т. А., Шатруков Л. Ф. // Физика и химия стекла. 1977. Т. 3. № 2. С. 101—107.
- [4] Жидомиров Г. М., Лебедев Я. С., Добряков С. Н., Штейншнейдер Н. Я., Чирков А. К., Губанов В. А. Интерпретация сложных спектров ЭПР. М.: Наука, 1975. 215 с.
- [5] Абрагам А., Блечи Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. М.: Мир, 1972. 651 с.
- [6] Ganguli F., Rao C. N. R. // J. Solid State Chem. 1984. V. 53. P. 193—216.
- [7] Kustov E. F., Petrov V. P., Petrova D. S., Udalov J. P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1977. V. 41. P. 379—383.
- [8] Gažo J., Voča R., Jona E., Kabesová M., Makášková L., Šima J., Pelikan P., Valach F. // Coordin. Chem. Rev. 1982. T. 43. С. 87—131.
- [9] Verjoan R., Coutures J. P. // J. Solid State Chem. 1982. V. 42. P. 75—79.

Казанский
физико-технический институт

Поступило в Редакцию
11 апреля 1991 г
В окончательной редакции
4 сентября 1991 г.