

Эффект Яна–Теллера низкоспинового Ni^{3+} в керамике $LaAlO_3$

© Т.А. Иванова, В.Е. Петрашень, Н.В. Чежина*, Ю.В. Яблоков**

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

* Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

** Институт молекулярной физики Польской академии наук,
60-179 Познань, Польша

E-mail: alex@dionis.kfti.knc.ru

Изучен ЭПР твердых растворов $LaAl_{1-x}Ni_xO_3$ с $x \leq 0.12$ в диапазоне температур 4.2–300 К. В X -диапазоне наблюдалось уширение одиночной линии ЭПР с $g_{\text{eff}} = 2.148$ при температурах ниже ~ 40 К. В Q -диапазоне обнаружена трансформация слегка анизотропной линии ЭПР с $g'_{\perp} = 2.145 \pm 0.002$, $g'_{\parallel} = 2.154 \pm 0.002$ в ромбический спектр с $g_1 = 2.183 \pm 0.002$, $g_2 = 2.143 \pm 0.002$, $g_3 = 2.118 \pm 0.002$. Показано, что наблюдаемые низкотемпературные эффекты связаны с понижением симметрии комплекса при совместном действии тетрагональных ян-теллеровских искажений и тригональной компоненты кристаллического поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32266).

Основное число исследований эффекта Яна–Теллера (ЭЯТ) в случае орбитально выраженного электронного дублета выполнено для иона Cu^{2+} (конфигурация d^9), причем определяющую роль в изучении этих явлений сыграл метод ЭПР [1–3]. Для d^7 -ионов число наблюдений проявления электронно-колебательных взаимодействий в ЭПР значительно меньше. Обусловленные ЭЯТ искажения октаэдрических комплексов Ni^{3+} обнаружены в кристаллах $KTaO_3$, $SrTiO_3$, в некоторых фторидах со структурой альпасолита [4–6]. Динамический ЭЯТ выше 77 К наблюдался в MgO , CaO , Al_2O_3 , $SrTiO_3$ [7–9].

В настоящей работе сообщаются результаты изучения ЭПР центров низкоспинового Ni^{3+} в октаэдрической позиции с небольшими тригональными искажениями. Совместное действие тригональной компоненты кристаллического поля и ЭЯТ, приводящего к тетрагональным искажениям, должно понизить симметрию спектра ЭПР до ромбической [10]. Нам известны две работы, в которых экспериментально изучалась такая ситуация [8,11], но в них ромбических искажений спектров ЭПР обнаружено не было.

1. Структура $LaAlO_3$

$LaAlO_3$ имеет слегка искаженную структуру перовскита. Угол между ребрами ромбической единичной ячейки α составляет 60.13° при комнатной температуре. При нагревании кристалл претерпевает фазовый переход второго рода к кубической симметрии; угол α уменьшается и становится ровно 60.00° при $\sim 500^\circ\text{C}$ [12]. Позиция Al представляет собой октаэдр с небольшими тригональными искажениями вдоль оси [111]. Согласно [13] при понижении температуры ниже точки фазового перехода происходит разворот октаэдра вокруг оси [111], однако в диапазоне температур 4.2–200 К угол разворота не меняется в пределах ошибок эксперимента.

2. ЭПР низкоспинового Ni^{3+} в ряду твердых растворов $LaAl_{1-x}Ni_xO_3$

Изучение ЭПР керамических образцов $LaAl_{1-x}Ni_xO_3$ с $x = 0.009$; 0.06; 0.07; 0.126 в X -диапазоне показало, что в интервале температур 4.2–300 К наблюдается одиночная линия с $g_{\text{eff}} = 2.148 \pm 0.002$, характерным для низкоспинового Ni^{3+} . Изменение ширины линии ΔH_{eff} в зависимости от температуры приведено на рис. 1. Из рисунка видно, что для всех изученных образцов при температурах ниже ~ 40 К имеет место увеличение ширины линии. Учитывая возможность проявления ян-теллеровских эффектов в октаэдрических комплексах низкоспинового Ni^{3+} , мы полагаем, что это связано со стабилизацией низкосимметричных искажений в минимумах адиабатического потенциала, то есть с переходом от динамического ЭЯТ к статическому. При этом наблю-

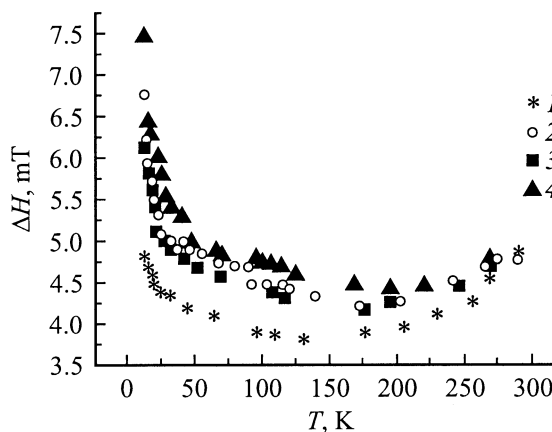


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линии ЭПР dH низкоспинового Ni^{3+} в образцах $LaAl_{1-x}Ni_xO_3$ при $x = 0.009$ (1), 0.06 (2), 0.07 (3), 0.12 (4) на частоте $\nu = 9.43$ GHz.

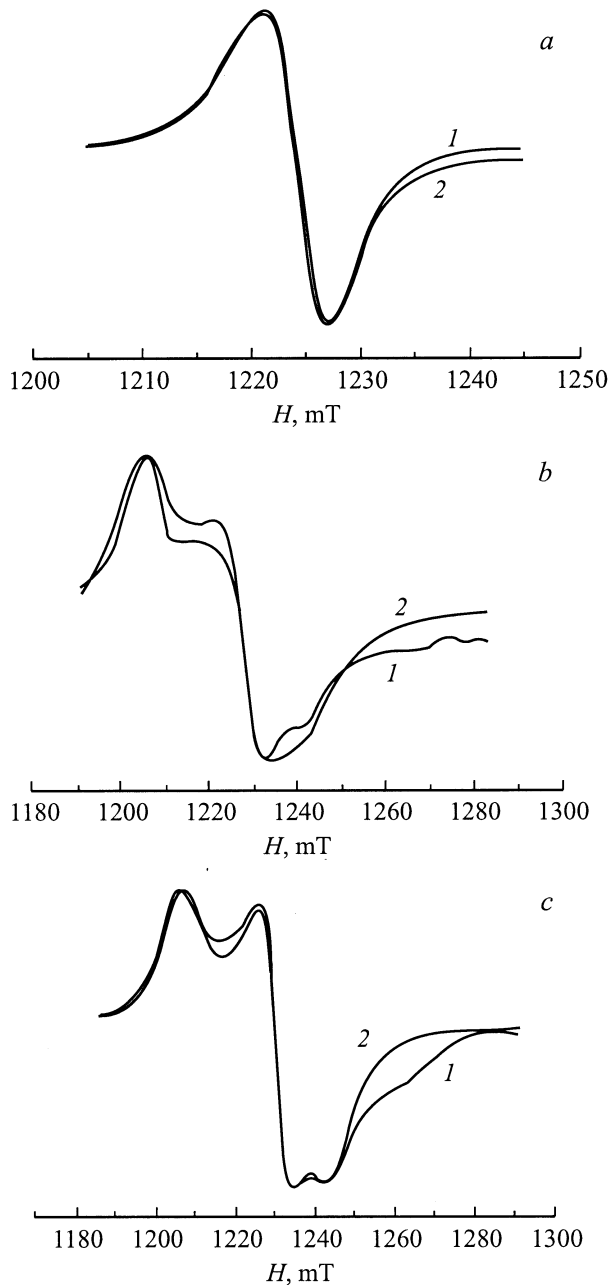


Рис. 2. Спектры ЭПР образцов $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ Q -диапазона: 1 — экспериментальный спектр, 2 — теоретический спектр, синтезированный при указанных в соответствующем пункте a – c параметрах; индивидуальная форма линии гауссова; a — $x = 0.07$, $T = 77$ К, $g'_\perp = 2.145$, $g'_\parallel = 2.154$, $\Delta H_\perp = 4.6$ мТ, $\Delta H_\parallel = 5.6$ мТ; b — $x = 0.07$, $T = 4.2$ К, $g_1 = 2.183$, $g_2 = 2.143$, $g_3 = 2.118$, $\Delta H_1 = 6.7$ мТ, $\Delta H_2 = 6.2$ мТ, $\Delta H_3 = 12.0$ мТ; c — $x = 0.009$, $T = 4.2$ К, $g_1 = 2.183$, $g_2 = 2.140$, $g_3 = 2.114$, $\Delta H_1 = 6.8$ мТ, $\Delta H_2 = 6.5$ мТ, $\Delta H_3 = 8.3$ мТ.

даемый спектр становится анизотропным, однако из-за малой анизотропии g -фактора по сравнению с шириной индивидуальной линии анизотропия сигнала в спектре не проявляется, а приводит лишь к увеличению эффективной ширины наблюдаемого спектра. Отметим, что в

пределах изученных составов температура стабилизации не зависит от концентрации парамагнитных центров. Некоторое увеличение ширины линии с повышением концентрации (при фиксированной температуре) связано, видимо, с усилением диполь–дипольных взаимодействий. Уширение сигналов в высокотемпературной части кривых можно объяснить увеличением вклада от релаксационного уширения.

Измерения в Q -диапазоне подтвердили ЯТ природу наблюдаемых центров. При $T = 77$ К наблюдалась слегка анизотропная линия ЭПР, которая может быть удовлетворительно описана параметрами $g'_\perp = 2.145 \pm 0.002$, $g'_\parallel = 2.154 \pm 0.002$ (рис. 2, a). При $T = 4.2$ К наблюдался спектр ромбической симметрии (рис. 2, b) с $g_1 = 2.183 \pm 0.002$, $g_2 = 2.143 \pm 0.002$, $g_3 = 2.118 \pm 0.002$. Параметры спектров от концентрации парамагнитного иона не зависят (рис. 2, b и c).

3. Обсуждение результатов

Ион Ni^{3+} , замещающий Al^{3+} , является низкоспиновым. Он находится в октаэдрическом поле тригональной симметрии. Тригональная компонента кристаллического поля (без учета спин-орбитального взаимодействия) оставляет основной орбитальный дублет вырожденным, и симметрия комплекса должна понизиться до тетрагональной за счет ЭЯТ. При совместном действии тригональной компоненты кристаллического поля кристалла и тетрагональных ян-теллеровских искажений симметрия комплекса понижается до C_i и при низких температурах должен наблюдаться ромбический спектр ЭПР. Возникающее при этом отклонение главных осей g -тензора от осей четвертого порядка характеризуется величиной угла $\Delta\gamma = \gamma - \gamma_0$, где γ — угол между направлением главной оси g -тензора и осью C_3 кристалла, он равен $\gamma_0 = 54.7^\circ$ в случае равенства нулю тригональной компоненты кристаллического поля. При повышении температуры тетрагональная ян-теллеровская компонента кристаллического поля усредняется, симметрия комплекса повышается до C_{3v} . Соотношения между параметрами низкотемпературного спектра g_1 , g_2 , g_3 и усредненного высокотемпературного спектра g'_\perp , g'_\parallel позволяют определить величину γ :

$$g'_\parallel = g_\parallel \cos^2 \gamma + g_\perp \sin^2 \gamma,$$

$$g'_\perp = (g_\parallel \sin^2 \gamma + g_\perp \cos^2 \gamma + g_\perp)/2, \quad (1)$$

где $g_\perp = (g_x + g_y)/2$.

Принимая $g_\parallel = g_1$ и $g_\perp = (g_2 + g_3)/2$, мы получили соответствие экспериментальным величинам при $\Delta\gamma$ порядка 6.7° .

Для d^7 ионов в сильном кристаллическом поле октаэдрической симметрии величины g -факторов получены в [14]. При более низкой симметрии получение аналогичных выражений связано с большими вычислительными трудностями. Полагая на основании структурных

данных, что аксиальная компонента кристаллического поля существенно меньше кубической, для оценки параметра кристаллического поля Dq и интервалов между основными и возбужденными состояниями будем использовать результаты [14]. Соотношение g -факторов высокотемпературного спектра $g'_{\perp} < g'_{\parallel}$ показывает, что неспаренный электрон находится в тригональном поле кристалла (при усредненном ян-теллеровском взаимодействии) на $d_{x^2-y^2}$ орбитали. В этом случае

$$g'_{\parallel} = 2 + 4\xi/E + 2\xi^2/\delta^2,$$

$$g'_{\perp} = 2 + \xi/E + 2\xi^2/\delta^2,$$

$$1/E = (1/E_3 + 1/E_4 + 0.38(1/E_3 - 1/E_4)), \quad (2)$$

где ξ — константа спин-орбитальной связи для единичного d -электрона, E_3 и E_4 — нижняя и верхняя 2T_2 компоненты возбужденной t^5e^2 конфигурации; δ -энергия низколежащего 4T_1 уровня; его расщепление спин-орбитальным взаимодействием и полями низкой симметрии не учитывается. Используя ковалентно ослабленный параметр спин-орбитальной связи $\xi = 520 \text{ cm}^{-1}$ и параметр Рака, рассчитанный с учетом ковалентности $B = 660 \text{ cm}^{-1}$ [4], получаем из уравнений (2) оценку для $\delta = 1950 \text{ cm}^{-1}$, что соответствует величине $Dq/B = 2.5$ на диаграмме Танабе–Сугано. Однако величина E , обеспечивающая наблюдающуюся в эксперименте анизотропию g -фактора, примерно на порядок выше, чем это ожидается согласно диаграмме. По-видимому, вблизи точки cross-over уравнения (2) нуждаются в уточнении: расщепление уровня 4T_1 должно быть рассмотрено. Если использовать для оценки Dq среднюю величину g -фактора $\langle g \rangle = (2g'_{\perp} + g'_{\parallel})/3 = 2.148$, которая должна быть менее чувствительна к аксиальному расщеплению 4T_1 уровня, то из соотношения $\langle g \rangle = 2 + 2(\xi/E + (\xi/\delta)^2)$ получим, что соответствие экспериментальной величины $\langle g \rangle$ и приведенных на диаграмме E и δ обеспечивается при $Dq/B = 2.4$ и $(\xi/\delta)^2 = 0.05$, что дает $Dq = 1600 \text{ cm}^{-1}$.

Список литературы

- [1] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Наука, М. (1972–73). Т. 1, 2.
- [2] F.S. Ham. Jahn–Teller effects in electron paramagnetic resonance. Plenum press, N.Y. (1972). P 1.
- [3] Ю.В. Яблоков, А.Е. Усачев, Т.А. Иванова. В кн.: Радиоспектроскопия конденсированных сред. Наука, М. (1990). С. 141.
- [4] D.M. Hannon. Phys. Rev. **164**, 366 (1967).
- [5] K.A. Müller, W. Berlinger, R.S. Rubins. Phys. Rev. **186**, 361 (1969).
- [6] D. Reinen, C. Friebel, V. Propach. Z. Anorg. Allg. Chem. **408**, 187 (1974).
- [7] U. Hochli, K.A. Müller, P. Wyslimg. Phys. Lett. **15**, 5 (1965).
- [8] S. Geshwind, J.P. Remeika, J. Appl. Phys. Suppl. **33**, 370 (1962).
- [9] R.S. Rubins, W. Low, K.A. Müller, L. Rimai, G.A. de Mars. Proc. of the First Internat. Conf. on Paramagnetic Resonance. Academic Press, N. Y. (1963).
- [10] Ю.Н. Толпаров, Г.Л. Бир, Л.С. Сочава, Н.Н. Ковалев. ФТТ **16**, 895 (1974).
- [11] P. Ganguly, G. Demazzeau, J.M. Dance, P. Hagenmuller. Sol. Stat. Commun. **73**, 617 (1990).
- [12] H.M. O'Bryan, P.K. Gallagher, G.W. Berkstresser, C.D. Brandle. J. Mater. Res. **5**, 183 (1990).
- [13] K.A. Müller, W. Berlinger, F. Waldner. Phys. Rev. Lett. **21**, 814 (1968).
- [14] R. Lacroix, U. Hochli, K.A. Müller. Helv. Phys. Acta **37**, 627 (1964).