

ния; наблюдения за ним продолжены (вторая строка таблицы). Аналогичным образом таблица заполнялась далее.

Вероятно, что данное явление по своей природе аналогично эффекту Баркгаузена [2]: изменение положения доменной границы (т. е. перемагничивание локального участка образца) осуществляется при неизменности внешних условий и состоит из последовательности метастабильных состояний, время существования которых и длина скачков являются характеристиками самого материала.

Уникальность данного явления заключается в возможности наглядной визуализации хорошо известного эффекта Баркгаузена: как видно из таблицы, в отличие от классического эффекта сам факт скачков и их величина хорошо заметны для стандартных магнитооптических исследований и является проявлением изменения состояния одного домена, а не их совокупности. Можно с хорошей точностью измерить как времена между скачками, так и их длину. что дает принципиальную возможность изучать эффекты последействия и дефекты структуры ЦМД-содержащих материалов. В качестве примера укажем разницу в свойствах ИПД на имплантированной и неимплантированной сторонах одного и того же образца: на последней описанные скачки практически отсутствуют вплоть до температур, близких к температуре Кюри.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Вайсман Ф. Л., Горобец Ю. И., Зудиков В. Б. // Препринт ДонФТИ-90-14. Донецк, 1990. 13 с.
[2] Бозорт Р. Ферромагнетизм: Пер. с англ. М., 1956. 420 с.

Донецкий
государственный университет

Поступило в Редакцию
5 мая 1991 г.

УДК 537.622.3

© Физика твердого тела, том 33, № 12, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 12, 1991

СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ Ni^{3+} В КЕРАМИКЕ $YCaAl_{1-x}Ni_xO_4$

Г. А. Иванова, Н. В. Чежина,
С. Ю. Шипунова, Ю. В. Яблоков

В слоистых перовскитоподобных оксидах со структурой типа K_2NiF_4 для ряда переходных металлов возможна стабилизация различных спиновых состояний [1]. Проблема спинового перехода ионов Ni^{3+} в керамике $LaSrAl_{1-x}Ni_xO_4$ обсуждалась в [2-4]. С целью выяснения влияния изоморфной замены тяжелых металлов на свойства магнитных центров никеля синтезированы и исследованы методами ЭПР и магнитной восприимчивости твердые растворы замещения $YCaAl_{1-x}Ni_xO_4$ с $x < 0.10$. Соединение $YCaAlO_4$ изоструктурно $LaSrAlO_4$ и имеет пространственную группу $I_{41/mmm}$ с $a=3.638 \text{ \AA}$, $c=11.862 \text{ \AA}$ [5]. Ионы Y^{3+} , Ca^{2+} распределены статистически беспорядочно в подрешетке тяжелых металлов.

Твердые растворы готовились по керамической методике прокаливанием смеси оксидов и карбоната кальция при $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 ч. Время прокаливания, необходимое для получения образцов, близких к равновесному состоянию, определялось по данным рентгенофазового анализа и измерений магнитной восприимчивости. Содержание парамагнитной примеси x определялось калориметрическим методом с точностью 2 %. Магнитная восприимчивость измерялась по методу Фарадея в интервале температур $77-400 \text{ K}$, точность относительных измерений со-

ставляла $\sim 1\%$. Величина $\mu_{\text{эфф}}$ во всем интервале концентраций изменяется от 2.1 до 2.7 мкВ.

Измерения ЭПР выполнены в интервале температур 4.2–500 К в X - и Q -диапазонах. Спектр ЭПР $\text{YCaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ при 4.2 К, как и спектр $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ [4], состоит из двух типов сигналов: I) при значениях $H \approx 280 \div 330$ мТл и II) при $H \approx 100 \div 150$ мТл, однако сигналы типа II более чем на порядок слабее по интенсивности и с трудом детектируются при комнатной температуре. Сигналы типа I представляют собой суперпозицию двух спектров, принадлежащих центрам (1) и (2) Ni^{3+} в низкоспиновом состоянии [4]. Они описываются спин-гамильтонианом ромбической симметрии с $S=1/2$ и параметрами, указанными в подписи к рис. 1. С понижением температуры наблюдается некоторое уменьшение величин g_i : $\Delta g_1, \Delta g_2 \approx 0.0043/200$ К; $\Delta g_3 \approx 0.0021/200$ К. Соотношение интенсивно-

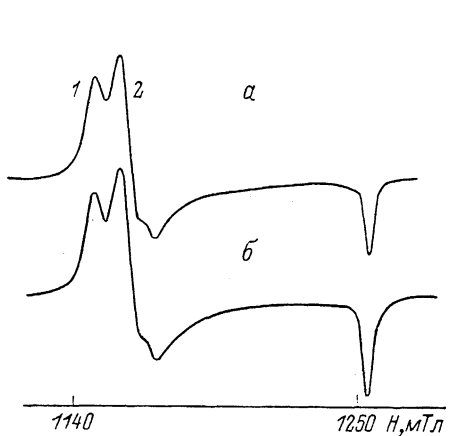


Рис. 1. Экспериментальный ($T=293$ К, $\nu=35.6$ ГГц) (а) и теоретический (б) спектры ЭПР $\text{YCaAl}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_4$.

Теоретический спектр рассчитан при $g_1^{(1)}=2.217g$, $g_2^{(1)}=2.192g$, $g_3^{(1)}=2.202g$, $g_1^{(2)}=2.195g$, $g_2^{(2)}=2.170g$, $g_3^{(2)}=2.202g$, $\delta H_1^{(1)}=6.5$, $\delta H_2^{(1)}=6.5$, $\delta H_3^{(1)}=4.0$, $\delta H_1^{(2)}=6.2$, $\delta H_2^{(2)}=9.0$, $\delta H_3^{(2)}=4.0$ мТл, $K_1/K_2=1.45$. δH — ширина индивидуальной линии, форма линии гауссова, K_i — относительная концентрация соответствующего центра.

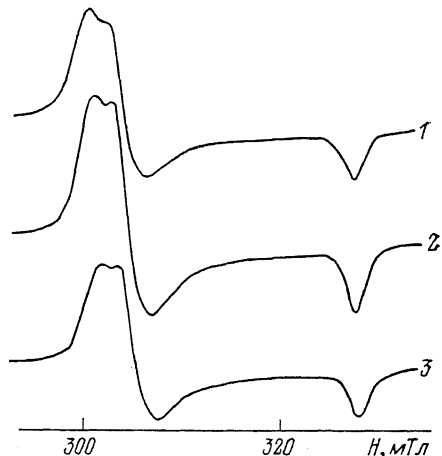


Рис. 2. Температурная зависимость спектров ЭПР $\text{YCaAl}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_4$. $\nu=0.43$ ГГц, $T=503$ (1), 293 (2), 113 К (3).

стей сигналов при этом несколько изменяется (рис. 2), что связано, по-видимому, с различной зависимостью $\delta H_i^{(1)}$ и $\delta H_i^{(2)}$ от температуры. При увеличении x параметры спин-гамильтониана не меняются; относительная концентрация центров 1 и 2 имеет тенденцию к уменьшению: $K_1/K_2=2; 1.45, 1.15$ при $x \approx 0.005, \approx 0.01 \div 0.04, \approx 0.05 \div 0.10$ соответственно. Сопоставление интегральных интенсивностей сигналов исследуемых образцов и эталонного образца BaMnF_4 с известным числом спинов показало, что при $x < 0.15$ суммарная концентрация центров 1 и 2 составляет $\sim 60 \div 80\%$ от введенного количества никеля и уменьшается с ростом x до $\sim 5\%$ при $x=0.10$. Это связано с увеличением числа ионов никеля, образующих кластеры, сигнал ЭПР которых не наблюдается. Отметим, что доля ионов Ni^{3+} , дающих сигнал ЭПР, во всем диапазоне x существенно больше, чем в LaSr -матрице при равных x . Сигналы в слабых магнитных полях ($g_{1\text{эфф}}^{\text{I}}=4.53, g_{2\text{эфф}}^{\text{II}}=6.12$), как и в [4], относим к Ni^{3+} в высокоспиновом состоянии. Их интенсивность соответствует количеству центров не более 2% от x и согласуется с высказанным в [4] предположением о дефектной природе этих центров.

Из данных ЭПР следует, что в исследованных соединениях для ионов Ni^{3+} реализуется в основном низкоспиновое состояние. Соотношение g -факторов (ситуация, близкая к случаю $g_1 > g_1$, но с небольшим разли-

чем g_1 и g_2 , если принять $g_{||} = g_3$ и $g_{\perp} = (g_1 + g_2)/2$ свидетельствует о том, что локальное окружение иона Ni^{3+} представляет собой тетрагонально вытянутый октаэдр с небольшими ромбическими искажениями. Отметим, что аналогичные центры в $LaSrAl_{1-x}Ni_xO_4$ имеют более высокую (аксиальную) симметрию. Величины g -факторов (в частности, $g_3(YCa) < g_{||}(LaSr)$) указывают на более сильное кристаллическое поле в YCa -матрице. По этой же причине, видимо, температурные изменения соотношения интенсивностей сигналов 1 и 2 в YCa -матрице наблюдаются при более высоких температурах, чем в $LaSr$ -матрице. Наблюдаемое увеличение g -факторов с ростом температуры связано, видимо, с ослаблением кристаллического поля и может быть объяснено расширением кристаллической решетки при нагревании образца.

Наличие двух разновидностей центров Ni^{3+} в позиции Al^{3+} объясняется статистически беспорядочным распределением ионов Y^{3+} , Ca^{2+} в подрешетке тяжелых металлов. Из ближайших к NiO_6 10 ионов $Y^{3+}(Ca^{2+})$ наиболее сильное влияние на степень тетрагональных искажений комплекса оказывают ионы Y^{3+} , Ca^{2+} , расположенные по оси z комплекса. Трех возможным комбинациям $Y^{3+}-Y^{3+}$, $Y^{3+}-Ca^{2+}$, $Ca^{2+}-Ca^{2+}$ соответствуют три октапозиции, заполняемые ионами Ni^{3+} избирательно. По-видимому, в исследованном диапазоне концентраций заполнены две из них, энергетически более выгодные. Уменьшение отношения K_1/K_2 при увеличении x указывает на изменение характера распределения ионов Ni^{3+} между позициями двух типов. Чередование ионов Y^{3+} , Ca^{2+} в других позициях приводит к разбросу локальных кристаллических полей и проявляется в неоднородном уширении линий ЭПР. Аналогичная ситуация наблюдалась и в $LaSr$ -матрице.

Концентрация парамагнитных центров NiO_6 в YCa -матрице существенно больше, чем в $LaSr$ -матрице, при равных x . Это показывает, что в YCa -матрице ионы никеля проявляют меньшую склонность к кластеризации, чем в $LaSrAlO_4$. При минимальных x (< 0.15) концентрация изолированных центров близка к ожидаемой для данного x и характер распределения ионов Ni^{3+} в $YCaAlO_4$ близок к статистически равновероятному.

Список литературы

- [1] Demazeau G., Buffat B., Pochard M., Hagenmuller P. // J. Solid State Chem. 1984. V. 53. N 3. P. 389—399.
- [2] Mohan Ram R. A., Sing K. K., Madhusudan W. H., Ganguly P., Rao C. N. R. // Mat. Res. Bull. 1983. V. 18. P. 703—715.
- [3] Брач Б. Я., Зверева И. А., Рябков Ю. И., Чежина Н. В. // ЖНХ. 1988. Т. 33. № 9. С. 2211—2216.
- [4] Yablokov Yu. V., Ivanova T. A., Shipunova S. Yu., Chezhina N. V., Zvereva I. A., Bobrysheva N. P. // Appl. Magn. Res. 1991. V. 2. N 3.
- [5] Kustov E. F., Petrov V. P., Petrova D. S., Udalov J. P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1977. V. 41. P. 379—383.

Казанский

физико-технический институт
РАН

Поступило в Редакцию
21 мая 1991 г.

