

## Квадрупольные эффекты в спектрах ЯМР $^{27}\text{Al}$ в неупорядоченных смешанных соединениях $\text{CaREAlO}_4$ ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Y}$ )

© Л.С. Воротилова, Л.В. Дмитриева, О.Е. Квятковский, Б.Ф. Щеголев

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199155 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 23 октября 1996 г.)

Приведены результаты измерений спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$  для ряда неупорядоченных редкоземельных алюминатов  $\text{CaREAlO}_4$ . Обнаружено изменение формы резонансной линии перехода ( $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ) в поперечной ориентации в ряду  $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Y}$  — от узкой ( $\sim 16$  kHz), бесструктурной линии в соединении с La до широкой ( $\sim 130$  kHz), трехкомпонентной линии в соединении с Y, что объясняется неоднородным распределением тензора градиента электрического поля (ГЭП) в позиции  $^{27}\text{Al}$ . В модели деформируемого кислородного октаэдра выполнены неэмпирические (методом MO LCAO SCF) расчеты тензора ГЭП на  $^{27}\text{Al}$  для кластера  $(\text{AlO}_6)^{-9}$ , результаты которых находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными значениями  $\langle V_{zz} \rangle$  и позволяют получить экспериментальное расщепление резонансной линии в соединении с Y при разумных значениях параметров локальных деформаций октаэдра  $\text{AlO}_6$ . Обсуждается природа сильных осевых корреляций в распределении атомов Ca и Y в  $\text{CaYAlO}_4$ .

Резонансные методы (ЯМР, ЯКР и др.) широко используются для изучения электронной и кристаллической структуры неупорядоченных материалов. В данной работе рассматриваются спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в смешанных алюминатах  $\text{CaREAlO}_4$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Y}$ ) со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (пр. гр.  $I4/mmm-D_{4h}^{17}$ ) [1–3]. Слоистые материалы с такой структурой являются модельными для изучения явлений в квазидвумерных системах (в том числе магнетизма [4] и сверхпроводимости [5]). Смешанные редкоземельные алюминаты используются также как подложки для выращивания пленок ВТСП [6] и в качестве оптических материалов [7,8].

Соединения  $\text{CaREAlO}_4$ , как и сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом (“релаксоры”) [9,10], являются смешанными ионными кристаллами с неизовалентным заполнением эквивалентных кристаллографических позиций атомами двух сортов (в данном случае заполнением позиций К в структуре  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  атомами Ca и RE). Как показывают результаты работ [11,12], неупорядоченность такого рода существенно влияет на форму линии спектров ЯМР для квадрупольных ядер.

Для интерпретации данных ЯМР на таких ядрах необходимо учитывать влияние неупорядоченности материала на тензор градиента электрического поля (ГЭП) в позиции исследуемого ядра [13]. Обычно такой учет осложняется наличием нескольких, имеющих различную природу, случайных вкладов в тензор ГЭП. Так, в смешанных ионных кристаллах, в которых эквивалентные кристаллографические позиции заполняются двумя (или более) сортами ионов, случайная часть тензора ГЭП содержит два вклада. Один из них (кулоновский вклад) обусловлен различием зарядов этих ионов, а другой (деформационный вклад) обусловлен локальными напряжениями, возникающими из-за различия в размерах этих ионов.

Обычно при анализе данных ЯМР в неупорядоченных смешанных ионных кристаллах [11] учитывают только кулоновский случайный вклад в ГЭП, а для расчетов

этого вклада используют модель Штернхеймера [14]. При этом близкоедействующим деформационным вкладом просто пренебрегают.

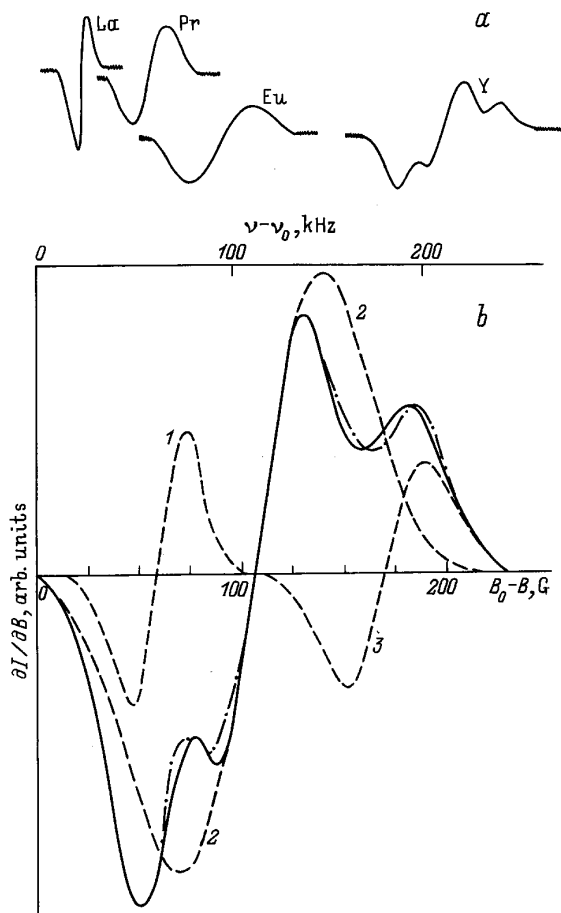
В данной работе мы проанализировали влияние обоих вкладов в тензор ГЭП на форму линии ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в соединениях  $\text{CaREAlO}_4$ . Для оценки кулоновского вклада в тензор ГЭП мы использовали модель Штернхеймера [14]. Для нахождения деформационного вклада в ГЭП нами предложена модель деформируемого кислородного октаэдра и выполнены неэмпирические расчеты тензора ГЭП методом МО ЛКАО ССП в позиции  $^{27}\text{Al}$  для кластеров  $(\text{AlO}_6)^{9-}$ .<sup>1</sup> Результаты расчетов показывают, что модель точечных ионов оказывается в целом неудовлетворительной, и для объяснения ориентационных зависимостей формы линии ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в соединениях  $\text{CaREAlO}_4$  необходим учет деформационного вклада в тензор ГЭП. Кроме того, в работе показано, что в соединении с иттрием резонансная линия в поперечной ориентации имеет сложную трехкомпонентную структуру, которая указывает на наличие сильных корреляций в заполнении позиций К атомами Ca и Y, а также обсуждается природа этих корреляций.

### 1. Спектры ЯМР $^{27}\text{Al}$ в $\text{CaREAlO}_4$

Ориентационные зависимости спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в рассматриваемых соединениях изучались с использованием стационарной методики, описанной в [12].<sup>2</sup> Эти зависимости, частично приведенные в [12], а также представленные на рис. 1, обладают следующими особенностями.

<sup>1</sup> Ранее этот метод успешно использовался нами для расчетов тензора ГЭП на  $^{27}\text{Al}$  в корунде  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [15] и в редкоземельных алюминатах со структурой перовскита  $\text{REAlO}_3$  [16].

<sup>2</sup> Смешанные редкоземельные алюминаты выращиваются обычно методом Чохральского [17]. В данной работе обсуждаются экспериментальные результаты для монокристаллических образцов  $\text{CaREAlO}_4$ , выращенных этим методом [8].



**Рис. 1.** *a*) Резонансная линия ЯМР  $^{27}\text{Al}$  для перехода  $(1/2 \leftrightarrow -1/2)$  в поперечной ориентации для соединений  $\text{CaREAlO}_4$  [RE = La, Pr, Eu, Y]. *b*) Разложение резонансной линии ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в  $\text{CaYAlO}_4$  (сплошная линия) на три гауссовы компоненты (штриховые линии), штрихпунктирная линия представляет собой подгоночную кривую (сумму трех гауссианов).

1) Для большинства позиций Al во всех соединениях отклонения от аксиальной симметрии малы: параметр асимметрии  $\eta \leq 0.1$ , угол между главной осью тензора ГЭП и осью  $C_4$  (ось  $Z$ ) кристалла  $\alpha \leq 2^\circ$ . Это позволяет считать тензор ГЭП аксиальным и характеризовать его одной (максимальной) компонентой  $V_{zz}$ .

2) В продольной ориентации ( $B_0 \parallel C_4$ ) резонансная линия центрального перехода  $(1/2 \leftrightarrow -1/2)$  является относительно узкой (7–10 kHz). Исключение составляет кристалл с Pr, в котором ширина этой линии равна 40 kHz, что вызвано влиянием парамагнетизма ионов  $\text{Pr}^{3+}$ .

3) Среднее значение константы квадрупольной связи  $e(V_{zz})Q/h$  монотонно растет в ряду RE = La, Pr, Eu, Y от 8.2 для La до 10 MHz для соединения с Y при  $T = 4.2 \text{ K}$ .<sup>3</sup>

<sup>3</sup> При комнатной температуре из-за недостаточной чувствительности установки измерения удалось выполнить лишь для соединений с La и Pr, в которых резонансные линии значительно уже, чем в остальных образцах.

4) В поперечной ориентации ( $B \perp C_4$ ) ширина резонансной линии перехода  $(1/2 \leftrightarrow -1/2)$  резко растет в ряду RE = La, Pr, Eu, Y от 16 до 130 kHz (рис. 1, *a*).<sup>4</sup>

5) В соединении с Y в поперечной ориентации наблюдается расщепление резонансной линии перехода  $(1/2 \leftrightarrow -1/2)$  на три компоненты (рис. 1, *b*).<sup>5</sup>

Для правильной интерпретации спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$  важно установить какая часть неосевых спектров остается за пределами чувствительности установки. Доля регистрируемых ядер  $^{27}\text{Al}$  определялась путем сравнения интегральных интенсивностей перехода  $(1/2 \leftrightarrow -1/2)$  в соединении с La и в рубине, выбранном в качестве эталона. Сравнивались образцы с одинаковыми формой и размером. Доля регистрируемых ядер составила  $85 \pm 15\%$  от полного количества. Будем предполагать, что эта оценка справедлива для всех рассматриваемых соединений.

Анализ ориентационных зависимостей спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$  показывает, что для всех соединений (кроме соединения с Pr) наблюдаемое уширение и искажение формы линии в поперечной ориентации обусловлены отсутствующими в продольной ориентации квадрупольными эффектами, а именно разбросом константы квадрупольного взаимодействия в позиции  $^{27}\text{Al}$ , который вызван неупорядоченным заполнением позиций К (в структуре  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ) ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{RE}^{3+}$ .

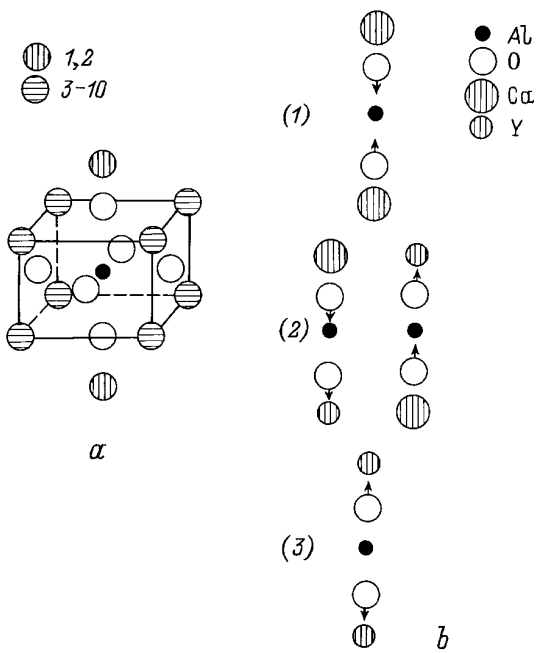
## 2. Теоретическая модель

Будем предполагать, что связь атомов Ca и RE с остальной решеткой имеет ионный характер. Введем понятие "средней" решетки, в которой позиции атомов соответствуют заполнению позиций К "средним" ионом с радиусом  $\langle r_{\text{ion}} \rangle = [r_{\text{ion}}(\text{Ca}^{2+}) + r_{\text{ion}}(\text{RE}^{3+})]/2$  и с зарядом  $\langle q_{\text{ion}} \rangle = +2.5e$ . Будем предполагать, что положение резонансной линии определяется тензором ГЭП для "средней" решетки, т.е. величиной  $\langle V_{zz} \rangle$ . Будем предполагать также, что форма резонансной линии определяется разбросом тензора ГЭП на  $^{27}\text{Al}$ , который в свою очередь определяется флуктуациями ионного заряда  $\delta q_{\text{ion}} = \pm 0.5e$  и флуктуациями размеров ионов ( $\delta r_{\text{ion}} = r_{\text{ion}} - \langle r_{\text{ion}} \rangle$ ) в неупорядоченных подрешетках.

Влияние неупорядоченности на тензор ГЭП мы учитывали, суммируя вклады различных конфигураций ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{RE}^{3+}$  из двух ближайших к атому Al координационных сфер (позиции 1, 2 и 3–10 на рис. 2, *a*). Учет вкладов от более удаленных координационных сфер практически не влияет на тензор ГЭП в позиции  $^{27}\text{Al}$ . Разброс максимальной компоненты  $V_{zz}$  в основном определяется заполнением позиций 1 и 2, а отклонение главной оси тензора ГЭП от оси  $C_4$  (угол  $\alpha$ ) и параметр асимметрии  $\eta$  определяются заполнением позиций 3–10.

<sup>4</sup> Учитывая сложный характер резонансной линии для соединения с Y, будем характеризовать ее эффективной шириной, оценив последнюю как расстояние между крайними экстремумами на кривой  $\partial I / \partial B$ .

<sup>5</sup> В дальнейшем для краткости будем называть это расщепление "триплетом" и говорить о "триплетной" структуре этой линии.



**Рис. 2.** Фрагмент структуры  $\text{CaREAlO}_4$  с двумя ближайшими к атому Al неупорядоченными координационными сферами (a) и три типа искажения кислородного октаэдра, обусловленные заполнением позиций 1 и 2 атомами Ca и Y (b).

В качестве первого шага мы выполнили расчеты тензора ГЭП на  $^{27}\text{Al}$  в рамках стандартной модели точечных ионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{RE}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) с фактором Штернхеймера  $1 - \gamma_\infty(\text{Al}^{3+}) = 5$ . Позиции атомов определялись по рентгеноструктурным данным из работ [1–3]. Координаты Z апикальных атомов кислорода, а также атомов Ca и RE измерены лишь для  $\text{CaSmAlO}_4$  [2] и  $\text{CaYAlO}_4$ ,  $\text{CaNdAlO}_4$ ,  $\text{SrLaAlO}_4$  [3]. Для остальных соединений эти координаты определялись по интерполяционным кривым из [3].

Такой подход дает среднее значение константы квадрупольного взаимодействия с достаточно хорошей точностью ( $\sim 20\%$ ). Однако модель точечных ионов плохо описывает или даже совсем не описывает остальные особенности спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$ . Эта модель предсказывает значительное отклонение от аксиальной симметрии тензора ГЭП в позиции  $^{27}\text{Al}$  ( $\eta \approx 0.2-0.7$  и  $\alpha \approx 5-20^\circ$ ), что противоречит эксперименту [12]. Далее эта модель предсказывает трехкомпонентную структуру резонансной линии перехода ( $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ) в поперечной ориентации для всех соединений  $\text{CaREAlO}_4$ .<sup>6</sup> Теоретическая модель должна описывать наблюдаемый в ряду  $\text{RE} = \text{La}, \dots, \text{Y}$  сильный рост ширины резонансной

<sup>6</sup> В этой модели "триплетная" структура линии связана с тремя неэквивалентными зарядовыми конфигурациями на рис. 2, b, возникающими при заполнении позиций 1 и 2 на рис. 2, a ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{RE}^{3+}$ . "Нейтральные" конфигурации ( $\sum \delta q = 0$ ) дают "центральную" линию "триплета", соответствующую положению резонансной линии для "средней" решетки, а "заряженные" конфигурации ( $\sum \delta q = \pm 1$ ) дают "боковые" (смещенные) линии (левую для знака  $-$  и правую для знака  $+$ ).

линии (ширины "триплета") от 16 до 130 kHz. Однако модель точечных ионов с флуктуирующими зарядами предсказывает лишь незначительный рост ширины "триплета" в ряду  $\text{RE} = \text{La}, \dots, \text{Y}$  (от 18 до 25 kHz).

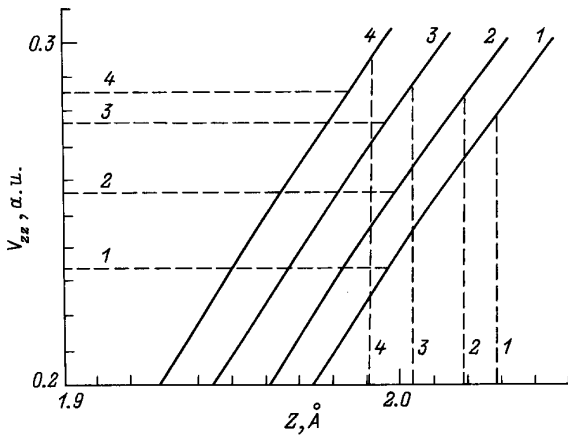
Эти факты указывают на необходимость учета вызванных различием размеров ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{RE}^{3+}$  искажений кислородного октаэдра при расчетах тензора ГЭП в позиции  $^{27}\text{Al}$ . С учетом сказанного выше флуктуации размеров ионов в позициях 1–10 на рис. 2, a приводят к смещениям соседних атомов кислорода из их положений в "средней" решетке и тем самым косвенно (через искажение кислородного октаэдра) влияют на ГЭП в позиции  $^{27}\text{Al}$  (модель деформируемого кислородного октаэдра). Различие размеров ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{RE}^{3+}$  приводит в этой модели к трем по-разному деформированным кислородным октаэдрам для конфигураций 1, 2 и 3 на рис. 2, b, что в свою очередь приводит к "триплетной" структуре линии ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в поперечной ориентации. При этом конфигурации 2 на рис. 2, b дают "центральную" компоненту, соответствующую положению резонансной линии в "средней" решетке, а конфигурации 1 и 3 дают левую и правую "боковые" линии.

Достоинством этой модели является то, что она правильно описывает поведение ширины "триплета" в ряду  $\text{RE} = \text{La}, \dots, \text{Y}$ . Действительно, ширина "триплета" тем больше, чем сильнее искажен кислородный октаэдр, а следовательно, чем больше различие в размерах ионов  $|\delta r_{\text{ion}}| = |r_{\text{ion}}(\text{Ca}^{2+}) - r_{\text{ion}}(\text{RE}^{3+})|/2$ . Величина  $|\delta r_{\text{ion}}|$  для ряда  $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Y}$  имеет соответственно значения 0.02, 0.00, 0.03 и 0.05 Å [18], т.е. ведет себя немонотонно. Учитывая замечание, сделанное в сноске <sup>6</sup>, нетрудно увидеть, что для конфигураций 1 и 3 на рис. 2, b зарядовый и деформационный вклады в отклонение  $V_{zz}$  от  $\langle V_{zz} \rangle$  имеют одинаковый знак в соединениях с Eu и Y, но противоположны по знаку в соединении с La. Это обстоятельство обеспечивает монотонный рост квадрупольной ширины линии в рассматриваемом ряду соединений.

### 3. Кластерные ab initio расчеты тензора ГЭП на $^{27}\text{Al}$ в модели деформируемого кислородного октаэдра

Для определения вклада в ГЭП на  $^{27}\text{Al}$  от октаэдра  $\text{AlO}_6$  мы использовали результаты неэмпирических расчетов для кластеров  $(\text{AlO}_6)^{9-}$ . Электронная структура кластеров рассчитывалась методом самосогласованного поля Хартри–Фока–Рутаана (МО ЛКАО ССП) с помощью программы GAMESS [19]. При расчетах использовались triple- $\zeta$  базисные наборы:  $(12s, 9p)/[6s, 5p]$  для атома алюминия [19,20] и  $(10s, 6p)/[5s, 3p]$  для атома кислорода [19,21].

Для интерпретации результатов эксперимента в модели деформируемого октаэдра мы выполнили кластерные ab initio расчеты  $V_{zz}$  на  $^{27}\text{Al}$  как функции координаты Z апикального атома кислорода при нескольких значениях расстояния Al–O в плоскости (001). Результаты



**Рис. 3.** Теоретические (кластерный расчет) зависимости  $V_{zz}$  на  $^{27}\text{Al}$  от координаты  $Z$  апикального кислорода в октаэдре  $\text{AlO}_6$  для расстояний  $\text{Al}-\text{O}$  в плоскости, соответствующих соединениям  $\text{CaREAlO}_4$ . Штриховые линии соответствуют экспериментальным значениям  $\langle V_{zz} \rangle$  (горизонтальные линии) и  $\langle Z \rangle$  (вертикальные линии). 1 — La, 2 — Pr, 3 — Eu, 4 — Y.

расчетов представлены на рис. 3. Кроме того, мы провели кластерные ab initio расчеты параметров  $\eta$  и  $\alpha$ , характеризующих отклонение симметрии тензора ГЭП от аксиальной. Расчеты были выполнены для нескольких искажений кислородного октаэдра, соответствующих заполнению позиций 3–10 на рис. 2, a ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{RE}^{3+}$  для конфигураций  $(3\text{Ca} + 5\text{RE})$ ,  $(5\text{Ca} + 3\text{RE})$  и  $(4\text{Ca} + 4\text{RE})$ .

Вклад в  $\langle V_{zz} \rangle$  на  $^{27}\text{Al}$  координационных сфер за пределами кислородного октаэдра  $V_{zz}^{lr}$  рассчитывался в модели точечных зарядов для "средней" решетки. Следует отметить, что в данном случае этот расчет должен включать не фактор Штернхеймера для иона  $\text{Al}^{3+}$ , а скорее его аналог для кластера  $(\text{AlO}_6)^{9-}$ . Наши расчеты показывают, что с учетом антиэкранирующего действия октаэдра  $\text{AlO}_6$  величина  $V_{zz}^{lr}$  составляет  $\approx 2\%$  для соединения с лантаном и  $\approx 5\%$  для соединения с иттрием.

Рассчитанный тензор ГЭП на  $^{27}\text{Al}$  является с высокой точностью осевым, что согласуется с экспериментом. Одновременный учет флуктуаций ионного заряда в позициях 3–10 и соответствующих искажений кислородного октаэдра приводит к незначительной асимметрии тензора ГЭП, не выходящей за рамки экспериментальной погрешности его определения.

В таблице приведены результаты кластерных расчетов  $\langle V_{zz} \rangle$  на  $^{27}\text{Al}$  для геометрии октаэдра  $\text{AlO}_6$ , соответствующей "средней" решетке. Эти результаты находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом.<sup>7</sup> Однако

<sup>7</sup> В скобках в таблице приведены для сравнения результаты расчетов с использованием базисов типа double- $\zeta$  Худзинаги–Даннинга из работ [22,23]. Заметное изменение результатов при переходе от базисов double- $\zeta$  к базисам triple- $\zeta$  получено нами и для корунда (соответственно 0.060) [15] и 0.0668 а.е. при экспериментальном значении 0.0673 а.е. Для редкоземельных алюминатов  $\text{REAlO}_3$  результаты расчетов с использованием базисов типа triple- $\zeta$  практически совпадают с результатами [16].

погрешность расчета  $V_{zz}$  существенно выше, чем в предыдущих наших расчетах ГЭП на  $^{27}\text{Al}$  для корунда [15] и редкоземельных алюминатов  $\text{REAlO}_3$  [16]. Кроме того, погрешность, вопреки ожиданиям, не постоянна, а убывает от La к Y.

Максимальное смещение апикальных атомов кислорода из "средних" положений, приводящее к максимальной ширине "триплета", должно наблюдаться в соединении с иттрием (см. значения ионных радиусов в таблице). Экспериментальное расщепление линии в  $\text{CaYAlO}_4$  может быть описано с учетом трех конфигураций на рис. 2, b при смещении апикальных атомов кислорода на  $\pm 0.04 \text{ \AA}$  из "средних" позиций. В  $\text{CaLaAlO}_4$  ширина линии (рис. 1, a) в предположении, что она обусловлена "триплетной" структурой линии, описывается смещениями апикальных атомов кислорода на  $\pm 0.01 \text{ \AA}$ . Отметим, что эти смещения значительно меньше смещений апикальных кислородов из "средних" позиций в модели твердых шаров, равных  $\pm 0.13$  и  $\pm 0.04 \text{ \AA}$  для соединений с Y и La.

#### 4. Форма линии перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ в поперечной ориентации в $\text{CaYAlO}_4$

Для уточнения формы линии, изображенной на рис. 1, a, мы предположили, что она состоит из трех компонент, имеющих гауссову форму. Параметры трех гауссианов были определены из подгонки к экспериментальной кривой  $\partial I / \partial B$  (рис. 1). Как видно из рис. 1, b, интегральная интенсивность центральной линии значительно превосходит интенсивности боковых компонент. Найденные параметры гауссианов дают следующее отно-

Экспериментальные (ЯМР) [12] и теоретические (кластерный расчет) значения  $\langle V_{zz} \rangle$  на  $^{27}\text{Al}$  (в атомных единицах) для соединений  $\text{CaREAlO}_4$

RE	$V_{zz}$ , a.u.			$V_{zz}^{\text{theor}} / V_{zz}^{\text{exp}}$		$r_{\text{ion}}$ , Å
	теория	эксперимент		4.2 K	300 K	
		4.2 K	300 K			
La	0.282 (0.306)	0.234	0.200	1.21	1.41	1.216
Pr	0.287 (0.312)	0.257	0.214	1.12	1.34	1.179
Eu	0.290 (0.317)	0.277	—	1.05	—	1.120
Y	0.298 (0.325)	0.286	—	1.04	—	1.075

Примечание. Значения радиусов для ионов  $\text{RE}^{3+}$  взяты из [18],  $r_{\text{ion}}(\text{Ca}^{2+}) = 1.18 \text{ \AA}$ .

шение интегральных интенсивностей этих трех линий:

$$I_1 : I_2 : I_3 = 1 : 15 : 1.7. \quad (1)$$

Если предположить, что трехкомпонентная структура линии перехода ( $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ) в  $\text{CaYAlO}_4$  соответствует трем возможным неэквивалентным способам заполнения позиций 1 и 2 ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  (рис. 2, *b*), то интенсивности каждой из трех компонент (1, 2 и 3) определяются вероятностями соответствующих конфигураций 1, 2 и 3 на рис. 2, *b*. Чисто статистический подход (предполагающий равновероятность конфигураций) дает следующее отношение интегральных интенсивностей:

$$I_1 : I_2 : I_3 = 1 : 2 : 1, \quad (2)$$

что существенно отличается от экспериментальных значений (1). Это различие указывает на существование сильных корреляций в заполнении позиций 1 и 2 ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Y}^{3+}$ .

Обсудим вопрос о природе этих корреляций. Позиции 1 и 2 разделены одним перовскитоподобным слоем (расстояние между ними составляет 8–9 Å). Рассмотрим энергии конфигураций 1–3 на рис. 2, *b*, отсчитывая их от энергии "средней" решетки. Существуют два вклада в энергию: кулоновский  $E_c$ , связанный с отличием зарядов ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  от заряда "среднего" иона  $\langle q \rangle = 2.5e$  [ $\delta q(\text{Ca}) = -0.5e$  и  $\delta q(\text{Y}) = +0.5e$ ], и упругий  $E_d$ , связанный с деформацией кислородного октаэдра. Начнем с оценки  $E_d$ . Учитывая локальный характер деформации кислородного октаэдра, можно ограничиться рассмотрением упругих корреляций в приближении независимых кислородных октаэдров. В этом приближении энергию деформации одного кислородного октаэдра можно записать в виде

$$E_d(\eta_1; \eta_2) = \sum_{i=1,2} \alpha(i)\eta(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1,2} \beta(ij)\eta(i)\eta(j) + \dots, \quad (3)$$

где индексы  $i$  и  $j$  нумеруют апикальные атомы кислорода, а  $\eta(i)$  — изменение длины связи  $\text{Al}-\text{O}(i)$  относительно ее длины в "средней" решетке. Учитывая определение "средней" решетки, находим, что

$$\alpha(1) = \alpha(2), \quad (4)$$

$$\beta(11) = \beta(22) = \beta, \quad \beta(12) = \beta(21) = \tilde{\beta}, \quad (5)$$

$$|\eta(1)| = |\eta(2)| = \eta. \quad (6)$$

Коэффициенты  $\alpha(i)$  описывают натяжения связей  $\text{Al}-\text{O}(i)$ , возникающие при заполнении атомами Ca и Y "средних" позиций. Для конфигураций 2 на рис. 2, *b* вклады натяжений в  $E_d$  равны нулю. Для конфигураций 1 и 3 эти вклады отличны от нуля, но имеют противоположные знаки, так что обращается в нуль полная энергия натяжений пары конфигураций 1 и 3. Поскольку для стехиометрического состава конфигурации 1 и 3 могут возникать только парами, полный вклад натяжений (линейных членов в правой части (3)) в энергию кристалла

равен нулю. В результате, учитывая только квадратичные вклады в  $E_d$ , получаем

$$E_d^{(2)}(\eta_1, \eta_2) = (\beta \pm \tilde{\beta})\eta^2, \quad (7)$$

где знак + соответствует конфигурациям 1 и 3 [ $\eta(1) = \eta(2)$ ], а знак – соответствует конфигурациям 2 [ $\eta(1) = -\eta(2)$ ]. Коэффициенты  $\beta$  и  $\tilde{\beta}$  являются диагональной и недиагональной силовыми постоянными, причем  $\beta > 0$ ,  $\tilde{\beta} > 0$ . Такой выбор знаков соответствует тому, что упругие деформации кислородного октаэдра, сохраняющие его "объем" (среднюю длину связи  $\text{Al}-\text{O}$ ), сопровождаются меньшим увеличением энергии, чем деформации, при которых "объем" октаэдра изменяется [24].

Таким образом, в модели деформируемого кислородного октаэдра конфигурации 2 на рис. 2, *b* оказываются энергетически более выгодными, чем конфигурации 1 и 3 в соответствии с экспериментально наблюдаемым вкладом этих конфигураций в форму линии в  $\text{CaYAlO}_4$ .

К сожалению, дальнедействующий характер кулоновских корреляций не позволяет сделать какие-либо количественные оценки  $E_c$  без детальных и достаточно сложных расчетов. Можно лишь отметить, что простые соображения о сохранении локальной электронейтральности (типа "правила льда" Полинга [25]) также приводят к выводу о более низкой энергии "нейтральных" конфигураций 2 [ $\sum \delta q(i) = 0$ ] по сравнению с "заряженными" конфигурациями 1 и 3 [ $\sum \delta q(i) \neq 0$ ].

Кратко обсудим также наблюдаемое различие интенсивностей "боковых" компонент "триплета":  $I_1 : I_3 = 1 : 1.7$  на рис. 1, *b*. С учетом происхождения "триплетной" структуры линии это различие указывает на отклонение состава от стехиометрического, а именно на недостаток атомов кальция. Такое отклонение от стехиометрического состава, совместимое с сохранением локальной электронейтральности, возможно, связано с образованием вакансий кальция и соседнего апикального кислорода (дефект типа бивакансии).

Авторы признательны Н.Н. Крайник за обсуждение работы и полезные замечания, а также М.Г. Сутурину за выполнение расчетов, связанных с разделением компонент резонансной линии в  $\text{CaYAlO}_4$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-18482).

## Список литературы

- [1] Yu.P. Oudalov, A. Daoudi, J.-C. Joubert, C. le Flem, P. Hagenmuller. Bull. Soc. Chim. France, 10, 3408 (1970).
- [2] Hk. von Müller-Buschbaum, U. Lehman. Z. Anorg. Allg. Chem. 447, 47 (1978).
- [3] R.D. Shannon, R.A. Oswald, J.B. Parise, B.H.T. Chai, P. Byszewski, A. Pajaczkowska, R. Sobolewski. J. Sol. Stat. Chem. 98, 90 (1992).
- [4] L.J. de Jongh, A.R. Miedema. Adv. Phys. 23, 1 (1974).

- [5] J.G. Bednorz, K.A. Muller. *Z. Phys.* **B64**, 2, 189 (1986).
- [6] С.Г. Зыбцев, И.М. Котелянский, В.Б. Кравченко, В.Ю. Лебедев, В.А. Лузанов, Е.М. Некрасов, А.Т. Соболев. *Сверхпроводимость* **6**, 9, 1940 (1993).
- [7] А.Я. Валтере, М.В. Загорянская, Р.М. Рахманкулов. Тез. докл. VIII Всесоюз. шк. по актуальным проблемам физики и химии редкоземельных соединений (1991). С. 50.
- [8] З.С. Аппен, А.Я. Валтере, А.М. Коровкин, Р.М. Рахманкулов, А.Ю. Романов, Ю.П. Удалов. *Неорган. материалы* **21**, 12, 2069 (1985).
- [9] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская. *ФТТ* **1**, 10, 1562 (1959); Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, С.Н. Попов. *ФТТ* **2**, 11, 2906 (1960); Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, Н.Н. Крайник. *ФТТ* **2**, 11, 2982 (1960).
- [10] С.А. Randall, A.S. Bhalla. *Jap. J. Appl. Phys.* **29**, 2, 327 (1990).
- [11] M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, V.V. Laguta. *Ferroelectrics* **124**, 255 (1991); *Ibid.* **143**, 39 (1993).
- [12] Л.С. Воротилова, Л.В. Дмитриева. *Кристаллография* **34**, 4, 1028 (1989).
- [13] M.H. Cohen, F. Reif. In: *Solid State Physics* / Ed. F. Seitz, D. Turnbull. Academic, N.Y. (1957). V. 5. P. 321.
- [14] R.M. Sternheimer. *Phys. Rev.* **95**, 3, 736 (1954); *Z. Naturforsch.* **A41**, 1/2, 24 (1986).
- [15] Л.С. Воротилова, Б.Ф. Щеголев, Л.В. Дмитриева. *ФТТ* **33**, 5, 1527 (1991).
- [16] Л.С. Воротилова, О.Е. Квятковский, А.А. Левин, Б.Ф. Щеголев. *ФТТ* **35**, 2, 285 (1993).
- [17] A. Pajaczowska, P. Byszewski. *J. Cryst. Growth* **128**, 694 (1993).
- [18] R.D. Shannon. *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- [19] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comput. Chem.* **14**, 11, 1347 (1993).
- [20] A.D. McLean, G.S. Chandler. *J. Chem. Phys.* **72**, 10, 5639 (1980).
- [21] T.H. Dunning. *J. Chem. Phys.* **55**, 2, 716 (1971).
- [22] S. Husinaga. *J. Chem. Phys.* **42**, 4, 1293 (1965).
- [23] T.H. Dunning. *J. Chem. Phys.* **53**, 7, 2823 (1970).
- [24] А.Н. Лазарев, А.П. Миргородский, И.С. Игнатьев. *Колебательные спектры сложных оксидов*. Наука, Л. (1975). 296 с.
- [25] В.Г. Вакс, В.И. Зиненко, В.Е. Шнейдер. *УФН* **144**, 4, 629 (1983).