

## К Р А Т К И Е С О О Б Щ Е Н И Я

УДК 537.611.43:548.4

© 1993

СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ  
ЦЕНТРОВ  $\text{Ni}^{3+}$  В КЕРАМИКЕ  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ Т.А.Иванова, Е.Ф.Куковицкий, А.Е.Усачев, Ю.В.Яблоков,  
В.В.Зеленцов, Т.Н.Фесенко

Парамагнитный резонанс твердых растворов  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  показал наличие трех разновидностей ян-теллеровских (ЯТ) центров низкоспинового  $\text{Ni}^{3+}$  в позициях  $\text{AlO}_6$  [1,2]. Для центров (1) и (2) эффект Яна-Теллера подавлен во всем температурном интервале 4.2–300 К. Параметры их спектров:  $g_{\perp}^{(1)} = 2.235$ ,  $g_{\parallel}^{(1)} = 2.043$ ,  $g_{\perp}^{(2)} = 2.212$ ,  $g_{\parallel}^{(2)} = 2.043$ . Центры (3) проявляют ЯТ динамику. В интервале температур 125–145 К пульсации кислородов этих центров замораживаются, при  $T = 4.2$  К они имеют ромбическую конфигурацию. Параметры их спектра:  $g_1^{(3)} = 2.344$ ,  $g_2^{(3)} = 2.220$ ,  $g_3^{(3)} = 2.043$ . Отличия поведения центров (1)–(3) связаны с разной степенью тетрагональных искажений октаэдров  $\text{NiO}_6$ . Центры (1), (2) были соотнесены в [1,2] различным комбинациям ионов La и Sr вдоль оси  $c$  и комплексов  $\text{NiO}_6$ . Установление адекватной модели динамических центров (3) и особенностей микроструктуры, приводящих к их возникновению, требовало дальнейших исследований.

В настоящем сообщении мы приводим результаты изучения А) влияния термообработки на параметры спектров ЭПР и относительное содержание центров в образцах  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  с  $x = 0.02, 0.10$ , Б) влияние некоторых изменений состава в рамках одного структурного типа на относительное содержание центров (3) в образцах  $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_{1-x-0.02}\text{Ni}_{0.02}\text{Mg}_x\text{O}_4$  с  $x = 0, 0.15, 0.30$ . Синтез образцов проводился методом разложения нитратов [2]. Рентгенофазовый анализ свидетельствовал об однофазности синтезированных соединений и их принадлежности к структуре типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .

Результаты экспериментов представлены на рис 1, 2. При отжиге образцов серии А в атмосфере кислорода при  $T \sim 950^\circ \text{C}$  наблюдается увеличение относительной интенсивности сигнала (3) (рис. 1, а, б). При отжиге в вакууме этот сигнал уменьшается (рис. 1, в), а при длительном отжиге пропадает. К такому же исчезновению сигнала (3) приводит и закалка образца (рис. 1, г). Параметры спин-гамильтониана спектров ЭПР при термообработке остаются постоянными в пределах ошибок эксперимента. Отметим также, что сигнал (3) наблюдался только в образцах,

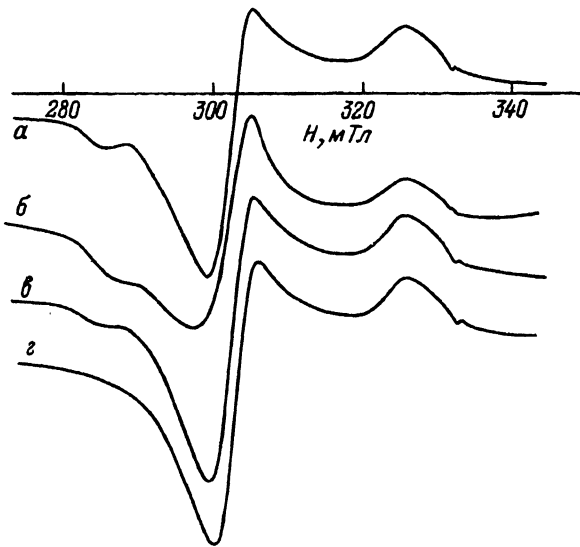


Рис. 1. Спектры ЭПР  $\text{LaSrAl}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_4$ ;  $\nu = 9.343$  ГГц;  $T = 4.2$  К.  
 а — до термообработки,  
 б — после отжига в атмосфере кислорода при  $T = 950^\circ\text{C}$  в течение 10 ч,  
 в — после отжига в вакууме при  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение 20 ч,  
 г — после повторного синтеза и закалки.

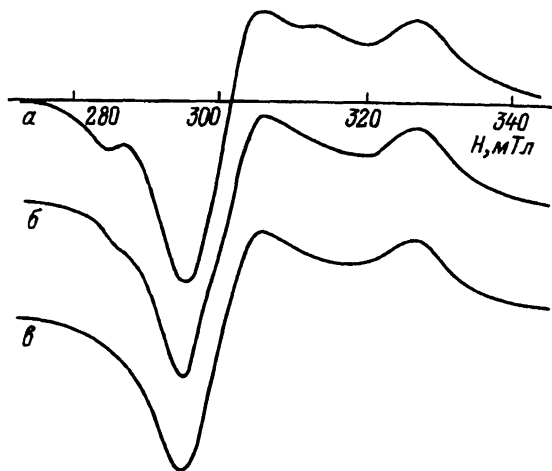


Рис. 2. Спектры ЭПР  $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_{1-x-0.02}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_4$ ;  $\nu = 9.343$  ГГц,  $T = 4.2$  К.  
 а —  $x = 0$ , б — 0.15, в — 0.30.

полученных методом разложения нитратов. Синтез соединений состава А при  $T \sim 1150^\circ\text{C}$  из углекислых солей, что эквивалентно синтезу в обедненной кислородом среде, приводит к полному отсутствию сигнала (3) [1]. Из рис. 2 видно, что в образцах серии Б при переходе от  $x = 0$  к  $x = 0.15$  интенсивность сигнала (3) уменьшается более чем в 4 раза и при  $x = 0.3$  он пропадает. Наблюдается явная корреляция с содержанием Sr: уменьшение Sr приводит к резкому уменьшению этого сигнала.

Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что возникновение центров (3) связано с существованием избыточного кислорода в структуре, не обедненной ионами Sr. По-видимому, при синтезе по методике [2] получаются соединения  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$  с положительным  $\delta$ , а по методике [1] — с  $\delta$ , близким к нулю. Нейтронографические исследования керамики  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  показали, что избыточный кислород занимает положение между La плоскостями, координирован четырьмя ионами  $\text{La}^{3+}$ , вызывает смещение ближайшего к нему аксиального кислорода по оси [010] (или [100]) на  $\sim 0.5 \text{ \AA}$  и уменьшение расстояний Ni-аксиальный кислород на  $\sim 0.06 \text{ \AA}$  для других ионов кислорода по всей решетке [3].

Предполагая аналогичную модель для исследованных нами соединений, мы провели оценки изменения тетрагональной компоненты кристаллического поля (ТКП) в позиции В при внесении такого дефекта. Оценивалось изменение величины  $E_{тет} = 12B_{20} + 60B_{40}$ , характеризующей расщепление основного дублета в тетрагональном кристаллическом поле в приближении точечных зарядов с учетом 5–6 координационных сфер. Оно составило  $\sim 18\%$ . Замена  $La^{3+}$  на  $Sr^{2+}$  по оси  $C_4$  комплекса  $NiO_6$  также приводит к уменьшению ТКП на  $\sim 20\%$ . Суммарное уменьшение ТКП в комплексах, находящихся в непосредственной близости от межплоскостного кислорода и иона  $Sr^{2+}$ , приводит к тому, что достигается соотношение  $E_{тет}/(2\beta) < 12$ , при котором адиабатический потенциал (АП) имеет внизу два минимума [4] ( $2\beta$  — высота энергетического барьера между эквивалентными минимумами АП в отсутствие деформаций). При этом за счет внедрения межплоскостного кислорода возникают также небольшая ромбическая компонента кристаллического поля и соответственно некоторая неэквивалентность минимумов АП. Стабилизация комплексов  $NiO_6$  в одном из минимумов АП при низких температурах и усреднение состояний в минимумах при повышении температуры объясняют наблюдаемую температурную динамику спектра ЭПР центров (3). Существенно более высокая температура такого перехода ( $\sim 125$  К) по сравнению с аналогичными структурами с  $Cu^{2+}$ , имеющими АП с двумя эквивалентными минимумами [4], согласуется с предлагаемой моделью понижения одного из двух минимумов АП.

Для центров (1), (2), не искаженных присутствием межплоскостного кислорода,  $E_{тет}/(2\beta) > 12$ , АП одноямыный и наблюдаются спектры аксиальной симметрии во всем температурном диапазоне. Уменьшение содержания центров (3) с ростом  $x$  в образцах серии Б связано, на наш взгляд, с двумя причинами: с непосредственным уменьшением ТКП в октаэдрах, соседствующих по оси  $c$  с ионами Sr, и с уменьшением содержания избыточного кислорода в  $La_{1+x}Sr_{1-x}$ -оксиде. Анализ рентгеноструктурных данных показывает, что образцы состава Б с  $x > 0.30$  становятся неоднородными и включают в себя в качестве примеси фазу  $La(OH)_3$ , содержание которой растет с увеличением  $x$ . По-видимому, микронеподородные включения этой фазы, меньшие по объему предела обнаружения рентгенофазовым методом, присутствуют и в образцах с  $x = 0.15$  и  $x = 0.30$ , а избыточные ионы кислорода локализуются преимущественно в этой фазе. Такая особенность распределения избыточных ионов кислорода позволяет понять резкое уменьшение интенсивности сигнала (3) уже при  $x = 0.15$ .

#### Список литературы

- [1] Yablokov Yu.V., Ivanova T.A., Shipunova S.Yu., Chezina N.V., Zvereva I.A., Bobrysheva N.P. // Appl. Magn. Res. 1991. V. 2. N 3. P. 547–558.
- [2] Иванова Т.А., Куковицкий Е.Ф., Усачев А.Е., Яблоков Ю.В. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 5. С. 860–864.
- [3] Jorgensen J.D., Dabrowski B., Pei Sh., Richards D.R., Hinks D.G. // Phys. Rev. B. 1981. V. 40. N 4. P. 2187–2199.
- [4] Яблоков Ю.В., Усачев А.Е., Иванова Т.А. // Радиоспектроскопия конденсированных сред. М.: Наука, 1990. С. 147–181.

Казанский физико-технический институт КНЦ РАН

Поступило в Редакцию  
16 апреля 1993 г.