

Особенности структурных свойств и электропроводности в керамиках $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, вызываемые эффектом Яна–Теллера

© Т.А. Иванова, Ю.В. Яблоков, Н.С. Зинатуллина, Р.М. Баязитов

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 23 марта 1998 г.
В окончательной редакции 1 сентября 1998 г.)

При исследовании керамик $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ обнаружены аномалии концентрационных зависимостей параметра решетки c , величины электросопротивления и изменение знака постоянной Холла при $x \approx 0.6$. Показано, что совокупность наблюдаемых явлений может быть интерпретирована как проявление ян-теллеровской природы центров низкоспинового Ni^{3+} .

При исследовании керамик $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) в [1] были обнаружены аномалии в концентрационной зависимости постоянной решетки c , а также изменение знака термоэдс при $x \approx 0.6$, интерпретированное как смена типа основных носителей заряда с дырок на электроны. Высказано предположение, что эти особенности связаны с изменением основного состояния низкоспиновых ионов Ni^{3+} с d_{z^2} на $d_{x^2-y^2}$. Механизм такого изменения не обсуждался.

Радиоспектроскопические исследования керамик $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ с $x < 0.1$ показали, что компоненты NiO_6 в них с Ni^{3+} в низкоспиновом состоянии характеризуются сильной электрон-фононной связью [2–4]. Наблюдались две разновидности (1 и 2) статических ян-теллеровских (ЯТ) центров NiO_6 , отличавшиеся степенью тетрагональных искажений, а при уменьшении тетрагональной компоненты кристаллического поля комплекса межплоскостным избыточным кислородом наблюдались центры NiO_6 (3) с температурной ян-теллеровской динамикой. В настоящей работе получены новые экспериментальные данные, подтверждающие необычное изменение параметров структуры и изменение характера проводимости с дырочного на электронный при $x \approx 0.6$ в $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, и предложен механизм, рассматривающий наблюдаемые особенности как проявление ян-теллеровской природы центров NiO_6 .

1. Эксперимент

Образцы $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ с $x = 0-1$ приготовлены методом разложения нитратов по методике, изложенной в [3]. Концентрационная зависимость постоянных решетки и температурная зависимость электросопротивления измерены нами в [5]. В настоящей работе проведены измерения концентрационной зависимости удельного сопротивления и постоянной Холла. Удельное сопротивление r_0 измерялось четырехзондовым методом и рассчитывалось с учетом толщины пластины w . Постоянная Холла R_x получена из измерений ЭДС Холла методом Ван-дер-Пау. Концентрация носителей заряда n определялась как $n = 1/eR_x$, где e — заряд электрона. Методики используемых методов изложены в [6]. Результаты измерений представлены на рис. 1–3 и в таблице.

Из рис. 1 видно, что с повышением концентрации никеля постоянная решетки a растет, а c уменьшается, причем в области $x \approx 0.5$ наблюдается скачок зависимости $c(x)$. Изменение удельного сопротивления $r_0(x)$ в исследуемой керамике имеет немонотонный характер: в целом наблюдается уменьшение r_0 с ростом x , но в области $x \approx 0.6$ величина r_0 увеличивается (рис. 2). Изменение знака постоянной Холла с плюса на минус (см. таблицу) с ростом x свидетельствует о смене характера проводимости соединений, т.е. о смене типа основных носителей заряда (с дырок на электроны в области $x \approx 0.6$). Зависимость концентрации носителей от x (рис. 3) показывает уменьшение n при $x \approx 0.6$, что согласуется с характером зависимости $r_0(x)$.

2. Обсуждение результатов

Для низкоспинового иона Ni^{3+} ($3d^7$, $S = 1/2$), так же как и для Cu^{2+} ($3d^9$, $S = 1/2$), в правильном октаэдрическом окружении основным состоянием является орбитально вырожденный дублет. Поэтому для анализа характера искажения ян-теллеровского комплекса NiO_6 в зависимости от искажений внешнего кристаллического поля будем использовать результаты, полученные

Постоянные Холла различных образцов, полученные методом Ван-дер-Пау

Серия	x	$R_x, \Omega \cdot \text{m/T}$
1	1	$-2.69 \cdot 10^{-6}$
2	0.8	$-4.5 \cdot 10^{-4}$
	0.6	Эффект Холла не наблюдается
	0.5	$0.60 \cdot 10^{-3}$
3	1	$-3.33 \cdot 10^{-6}$
	0.8	$-1.81 \cdot 10^{-3}$
	0.6	Эффект Холла не наблюдается
	0.4	0.04
4	0.95	$-1.33 \cdot 10^{-6}$
	0.9	$-2.05 \cdot 10^{-6}$
	0.85	$-2.37 \cdot 10^{-6}$
	0.8	$-1.78 \cdot 10^{-6}$

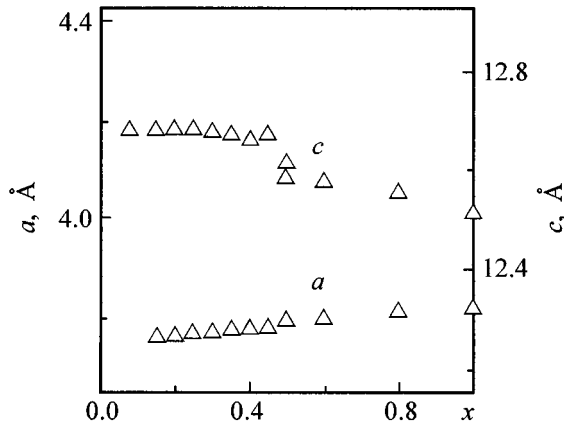


Рис. 1. Концентрационная зависимость постоянных решетки a и c соединения $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$.

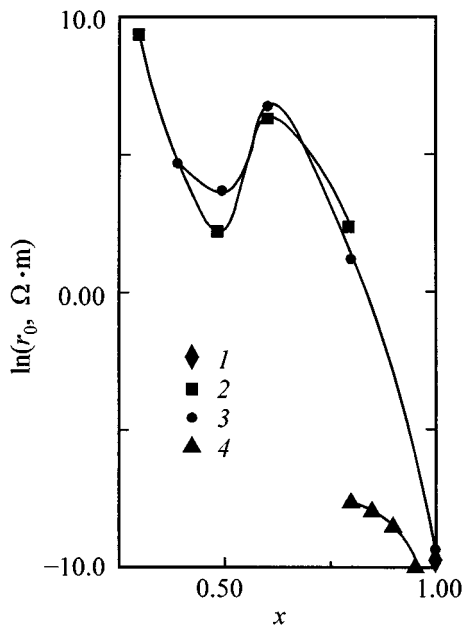


Рис. 2. Изменение удельного сопротивления в зависимости от концентрации никеля в $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$. Цифры у различных точек — номера серий образцов.

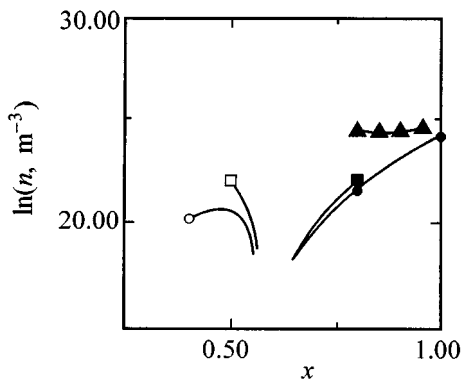


Рис. 3. Зависимость общей концентрации носителей заряда от содержания никеля в $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$. Светлые символы соответствуют дыркам, темные — электронам проводимости.

для Cu^{2+} [7,8]. В случае когда тетрагональная компонента кристаллического поля мала по сравнению с ян-теллеровским расщеплением дублета $|\Delta| \ll |E_{JT}|$ и направлена вдоль оси z комплекса (в исследуемых образцах ось z совпадает с осью c кристалла), уравнение адиабатического потенциала имеет вид

$$E_{1,2} = M\omega^2 \rho_0^2 / 2 + V_3 \rho_0^3 \cos 3\varphi \pm V \rho_0 (1 + \Delta \cos \varphi / V \rho_0), \quad (1)$$

где первый член — потенциальная энергия ядер, обусловленная их нормальными колебаниями, второй член учитывает ангармонизм колебаний, третий учитывает линейное по деформациям электронно-ядерное взаимодействие и расщепление дублета тетрагональным кристаллическим полем, направленным по оси z , величина ρ_0 соответствует минимуму энергии в линейном приближении (в (1) $V_3 = 0, \Delta = 0$). Знак плюс соответствует волновой функции основного состояния $\Psi_1 = |\theta \rangle \sin \alpha/2 + |\varepsilon \rangle \cos \alpha/2$, знак минус — функции $\Psi_2 = |\theta \rangle \cos \alpha/2 - |\varepsilon \rangle \sin \alpha/2$; здесь $|\theta \rangle \equiv |d_{z^2} \rangle, |\varepsilon \rangle \equiv |d_{x^2-y^2} \rangle, \alpha \approx \varphi$ для данного приближения.

Как следует из многочисленных экспериментальных данных, для октаэдрических комплексов Cu^{2+} в отсутствие внешних деформаций эффект Яна–Теллера приводит к самопроизвольному равновероятному вытягиванию октаэдра вдоль одной из осей четвертого порядка, т.е. в (1) константа ангармонизма $V_3 < 0$, а при $\Delta = 0$ минимумы энергии имеют место при $\varphi = 0, 2\pi/3, 4\pi/3$. Для комплексов низкоспинового Ni^{3+} таких данных нет, и вопрос о том, стабилизируется сжатая или вытянутая конфигурация для правильного октаэдрического комплекса за счет эффекта Яна–Теллера, оставался открытым. Для октаэдрических комплексов Cu^{2+} , где на орбитально вырожденном дублете находится дырка, установлено, что константа линейной вибронной связи $V < 0$ [8–10]. Из уравнения (1) следует, что в этом случае для тетрагонально вытянутых октаэдрических комплексов ($\Delta < 0$) в адиабатическом потенциале понижен один минимум при $\varphi = 0$, и основным состоянием является $d_{x^2-y^2}$; температурная динамика при $\Delta E \gg kT$ отсутствует, или наблюдается перестройка спектра от аксиального к изотропному при $\Delta E \leq kT$, что подтверждается многочисленными экспериментальными результатами по исследованию комплексов CuO_6 в тетрагональном внешнем поле [8,11].

Для комплексов низкоспинового Ni^{3+} с электроном на орбитально вырожденном дублете V имеет знак, противоположный знаку для медных комплексов. По этой же причине разные знаки имеет также тетрагональная компонента кристаллического поля в поле вытянутого октаэдра для Cu^{2+} и для низкоспинового Ni^{3+} . Для NiO_6 , как показано в [3], тетрагональная компонента вытягивания понижает два эквивалентных минимума, которым соответствуют ромбически искаженные комплексы (кривая 3 на рис. 4). С повышением температуры

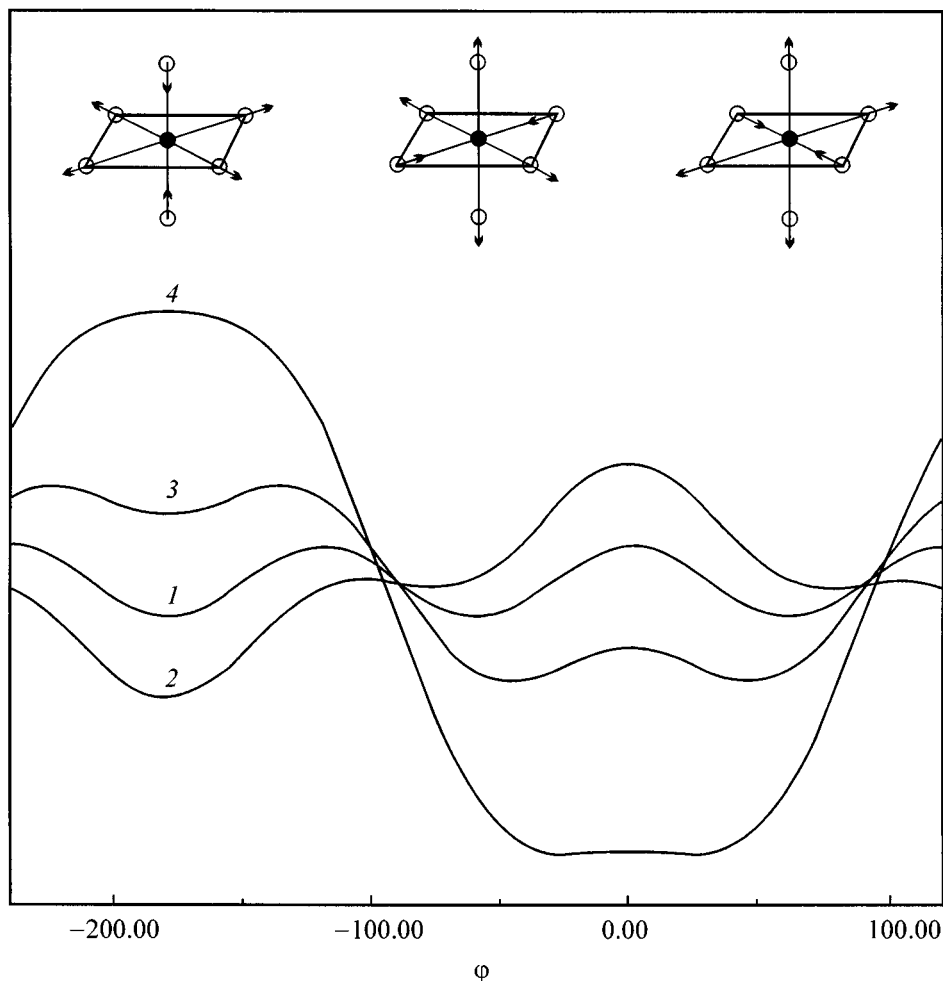


Рис. 4. Адиабатический потенциал октаэдрического комплекса MeO_6 при $V > 0$, $V_3 > 0$ и различных значениях величины $\tau = \Delta/V_3\rho_0^3$: 1 — 0, 2 — -2.3 , 3 — 2.9 , 4 — 8.4 . В верхней части показаны направления деформаций комплекса MeO_6 в минимумах адиабатического потенциала при $\tau = 0$.

миграция комплексов между двумя нижними минимумами адиабатического потенциала приводит к эффективной аксиальной симметрии комплекса с d_{z^2} -основным состоянием (центры 3). Увеличение деформации вытягивания подавляет потенциальный барьер между минимумами (кривая 4 на рис. 4), и комплекс аксиальной симметрии с характерным для d_{z^2} -основного состояния соотношением $g_{\parallel} < g_{\perp}$ наблюдается во всем температурном интервале (центры 1 и 2). Как следует из (1), при $V > 0$ соответствие экспериментальным данным [2] для низкоспинового Ni^{3+} обеспечивается лишь при $V_3 > 0$. Это означает, что для правильного октаэдрического комплекса низкоспинового Ni^{3+} минимумы энергии имеют место при $\varphi = \pi/3, \pi, 5\pi/3$ и соответствуют сжатию октаэдра вдоль одной из осей четвертого порядка (кривая 1 на рис. 4). В противном случае, т.е. в предположении, что $V_3 < 0$, описанная выше температурная динамика спектров ЭПР в вытянутой октаэдрической конфигурации не наблюдалась бы, так как в адиабатическом потенциале был бы понижен только один минимум при $\varphi = 0$.

Следовательно, можно заключить, что 1) эффект Яна-Теллера приводит к самопроизвольному сжатию октаэдрического комплекса NiO_6 вдоль оси четвертого порядка; 2) при переходе от тетрагонально вытянутой к тетрагонально сжатой конфигурации основное состояние изменяется от d_{z^2} к $d_{x^2-y^2}$. Эти заключения позволяют непротиворечиво объяснить всю совокупность полученных экспериментальных данных.

Покажем, что в $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ изменение параметров структуры с ростом x определяется характером ЯТ-деформаций центров NiO_6 . При довольно слабом вытягивании октаэдров AlO_6 (в LaSrAlO_4 расстояния $\text{Al}-\text{O}_i$ составляют $1.898 \text{ \AA} \times 4, 1.997 \text{ \AA} \times 2$) уменьшение параметра c в LaSrNiO_4 по сравнению с LaSrAlO_4 на $\sim 0.20 \text{ \AA}$ позволяет предполагать, что в LaSrNiO_4 слои NiO_2 состоят из сжатых вдоль оси c октаэдров NiO_6 . Для ЯТ-комплекса уменьшение расстояния $(\text{Ni}-\text{O})_z$ должно сопровождаться увеличением расстояний $(\text{Ni}-\text{O})_{x,y}$ с сохранением средней величины $\langle \text{Ni}-\text{O} \rangle$ в комплексе [12]. Наблюдаемое увеличение a

с ростом x вместе с уменьшением параметра c (рис. 1) действительно отражает факт ЯТ-сжатия октаэдров NiO_6 при переходе к составу LaSrNiO_4 . Учитывая склонность правильных октаэдрических комплексов низкоспинового Ni^{3+} к сжатию, можно утверждать, что кооперативные взаимодействия ЯТ-центров NiO_6 повышают симметрию локального кристаллического поля на ионе низкоспинового Ni^{3+} до почти кубической и стабилизируют сжатую конфигурацию с основным состоянием $d_{x^2-y^2}$.

Тогда вид зависимости $c(x)$ можно объяснить следующим образом. В твердых растворах $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, как было показано в [2], начиная с малых x , возникают микрофазы состава LaSrNiO_4 . Комплексы типов 1 и 2 локализованы в алюминиевой фазе. В них комплекс NiO_6 тетрагонально вытянут и имеет d_{z^2} -основное состояние (кривая 4 на рис. 4): $g_{\parallel} < g_{\perp}$. В никелевых микрофазах, как и в LaSrNiO_4 , октаэдры NiO_6 сжаты вдоль оси c , имеют основное состояние $d_{x^2-y^2}$ и в ЭПР не наблюдаются (кривая 2 на рис. 4). С ростом концентрации никеля увеличение числа сжатых вдоль оси c комплексов (соответственно объему микровключений никелевой фазы) приводит к плавному уменьшению усредненной по образцу величины c/a . Скачок зависимости $c(x)$ в области перколяции $x \approx 0.5-0.6$ связан, видимо, с распространением характера искажений разрозненных фрагментов LaSrNiO_4 на всю структуру и может быть интерпретирован как структурный фазовый переход, обусловленный кооперативным эффектом Яна-Теллера. Тот факт, что при замене Al^{3+} на больший по размеру неан-теллеровский ион Fe^{3+} в твердых растворах $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ по данным [1] наблюдается монотонное увеличение и параметра a , и параметра c , подтверждает связь специфических особенностей зависимости $c(x)$ в $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ с ян-теллеровскими эффектами в никелевых октаэдрах.

Отметим, что установленный нами характер изменения c несколько отличается от приведенного в [1], где параметр c увеличивается при малых (до $x \sim 0.4$) концентрациях никеля. Дальнейший ход зависимости $c(x)$ в [1] и [5] совпадает. Это могло бы быть связано с различием в микроструктуре образцов. В частности, более равномерное распределение ионов Ni^{3+} в [1] могло бы привести к тому, что при $x < 0.4$ микрофазы никеля практически отсутствуют, и тогда увеличение количества вытянутых вдоль оси c никелевых октаэдров в алюминиевой фазе привело бы к росту параметра c . Тот факт, что скачкообразное изменение $c(x)$ в [1] имеет место при большей величине x ($x \sim 0.6$), также указывает на более равномерное распределение ионов Ni^{3+} в матрице алюминия. Однако, как отмечалось выше, для ЯТ-центров NiO_6 увеличение расстояния $(\text{Ni}-\text{O})_z$ должно сопровождаться уменьшением расстояний $(\text{Ni}-\text{O})_{x,y}$ с сохранением средней величины $\langle \text{Ni}-\text{O} \rangle$ в комплексе, и тогда трудно понять наблюдаемое в [1] одновременное увеличение параметра a .

Как установлено в [5], твердые растворы $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ имеют полупроводниковый характер проводимости: их сопротивление возрастает при понижении температуры. Как уже указывалось выше, тип проводимости исследуемых образцов меняется с дырочного на электронный в области $x \approx 0.6$. В этой критической области, по-видимому, происходит компенсация носителей разных знаков, что и приводит к уменьшению общей концентрации носителей и соответственно к увеличению удельного сопротивления.

Дырочная проводимость в $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ с $x < 0.6$ возникает в алюминиевой фазе, поскольку включения никелевой микрофазы не образуют еще сплошную сетку. Микронеоднородное строение алюминиевой фазы (например, статистически неравновероятное распределение ионов La^{3+} и Sr^{2+} в подрешетке тяжелых металлов или присутствие дефектов типа избыточного межплоскостного кислорода) может приводить к локальным нарушениям зарядовой стехиометрии и возникновению центров Ni^{2+} (в областях, обогащенных La^{3+}) и центров Ni^{3+} с дыркой на кислороде (в областях, обогащенных Sr^{2+} , или вблизи избыточного межплоскостного кислорода). Возникновение дефектов такого типа равнозначно появлению дырок в гибридизированной валентной зоне $3d_{z^2}$ -орбиталей центров Ni^{3+} и $2p$ -орбиталей кислорода. Их движение и определяет тип проводимости.

При концентрациях никеля, превышающих перколяционный предел ($x > 0.6$), ответственной за проводимость становится никелевая фаза. По-видимому, обусловленное кооперативными вибранными эффектами изменение структурных и электронных свойств никель-кислородных октаэдров приводит к изменению зарядового состояния слоя NiO_2 по сравнению с диамагнитно-разбавленным слоем $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ в алюминиевой фазе. В гибридизированной зоне $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей Ni^{3+} и $2p$ -орбиталей кислорода образуется избыток электронов, и существенным для проводимости становится корреляционное расщепление зоны $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей Ni^{3+} на две подзоны — заполненную и пустую — с небольшой энергетической щелью между ними. Прыжки электронов из заполненной $\sigma_{x^2-y^2}$ -зоны в свободную $\sigma_{x^2-y^2}$ -зону приводят к генерации электронно-дырочных пар, при этом за счет значительно большей подвижности электронов обеспечивается электронный тип проводимости. С увеличением x увеличивается ширина обеих зон $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей и уменьшается щель между ними, что приводит к уменьшению r_0 . По данным [5], высокотемпературный вакуумный отжиг (удаление межплоскостного кислорода) приводит к увеличению r_0 , что связано с уменьшением разброса локальных кристаллических полей, обусловленного присутствием нестехиометрического кислорода, и с соответствующим сужением зон $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-02-18075).

Список литературы

- [1] K.K. Singh, P. Ganguly, P.P. Edwards, J.B. Goodenough. *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 2479 (1991).
- [2] Yu.V. Yablokov, T.A. Ivanova, S.Yu. Shipunova, N.V. Chezhina, I.A. Zvereva, N.P. Bobrysheva. *Appl. Magn. Res.* **2**, 547 (1991).
- [3] Т.А. Иванова, Е.Ф. Куковицкий, А.Е. Усачев, Ю.В. Яблоков. *СФХТ* **5**, 5, 860 (1992).
- [4] Т.А. Иванова, Е.Ф. Куковицкий, А.Е. Усачев, Ю.В. Яблоков, В.В. Зеленцов, Т.Н. Фесенко. *ФТТ* **35**, 10, 2829 (1993).
- [5] А.Е. Усачев, В.Е. Петрашень, Ю.В. Яблоков, Т.А. Иванова, Е.Ф. Куковицкий, *ФТТ* **39**, 6, 985 (1997).
- [6] Л.П. Павлов. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. Высш. шк., М. (1987). 342 с.
- [7] Г.С. Бир. *ФТТ* **18**, 6, 1627 (1976).
- [8] Ю.В. Яблоков, А.Е. Усачев, Т.А. Иванова. В кн.: Радиоспектроскопия конденсированных сред. Наука, М. (1990). С. 147.
- [9] С.Ю. Шашкин, А.Е. Никифоров. *ФТТ* **25**, 1, 84 (1983).
- [10] D. Reinen, C. Friebe. *Structure and Bonding* **37**, 1, 1 (1979).
- [11] D. Reinen, M. Atanasov. *Magn. Res. Rev.* **15**, 167 (1991).
- [12] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1973). Т. 2. 439 с.