

## Структура и диэлектрические свойства «В»-замещенных никелатов лантана

Т.И. Чупахина<sup>1</sup>, Н.В. Мельникова<sup>2</sup>, Ю.В. Кабиров<sup>3</sup>, В.Г. Гавриляченко<sup>3</sup>,

А.А. Гуда<sup>3</sup>, Е.В. Чебанова<sup>4</sup>, Е.Б. Русакова<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург

<sup>3</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

<sup>4</sup>Ростовский государственный строительный университет

**Аннотация:** Синтезированы и исследованы керамические материалы на основе твердых растворов  $La_{2-x}Sr_xMO_4$ , где  $M - Ni, Fe, Co, Cu$ ,  $x = 0, 2$  со слоистой структурой  $K_2NiF_4$  (Раддлесдена-Поппера). Отмечено наличие корреляции диэлектрических свойств с нормированными длинами связей металл-кислород. Для никелатов показано существование атомов никеля в степени окисления 2+.

**Ключевые слова:** твердые растворы, колоссальная диэлектрическая проницаемость, удельное сопротивление, рентгеновская дифракция, диэлектрический спектр, СПЕКТР XANES, низкоомные полупроводники, энергия активации, искажения координационных полиэдров, кислородная нестехиометрия.

### Введение

Никелат лантана  $La_{2-x}Sr_xNiO_4$  с частичным замещением La ионами стронция привлекает внимание исследователей как материал, обладающий интересными для практических приложений диэлектрическими и транспортными свойствами [1-10]. Колоссальная диэлектрическая проницаемость, обнаруженная в лабораторных экспериментах в  $La_{1.875}Sr_{0.125}NiO_4$  [1], который не является сегнетоэлектриком, может быть связана как с природой самого вещества, так и с зернограничными эффектами [1, 9, 10]. Считается, что в  $La_2NiO_4$  при замещении в А-позициях  $La^{3+}$  атомами  $Sr^{2+}$  на 0,125 степень окисления никеля частично меняется с 2+ на 3+ для сохранения электронейтральности. Твердый раствор  $La_{1.875}Sr_{0.125}NiO_4$  удачно оказывается вблизи границы фазового перехода изолятор-металл, что приводит к проявлению в нем высоких значений диэлектрической проницаемости [11] с малыми потерями. С другой стороны, такие вещества имеют структуру, которую можно рассматривать как

совокупность чередующихся проводящих и непроводящих слоев. Авторы работ [1, 10] связывают наличие колоссальной диэлектрической проницаемости с локализацией зарядов, которая, в свою очередь, связана с деформацией координационных полиэдров. Физико-химические исследования твердых растворов  $La_{2-x}Sr_xMO_4$ , где  $M$  – Ni, Fe, Co, Cu связаны, в основном, с транспортными свойствами и кислородной нестехиометрией [3, 12-14]. Задачей настоящей работы явилось исследование структуры и диэлектрических характеристик сложных оксидов  $La_{1,8}Sr_{0,2}Ni_{0,8}M_{0,2}O_4$  ( $M = Fe, Co, Cu$ ).

### Методика эксперимента

Исходными реагентами для синтеза сложных оксидов общей формулы  $La_{1,8}Sr_{0,2}Ni_{0,8}M'_{0,2}O_4$  ( $M' = Fe, Co, Cu$ ) служили стехиометрические количества нитратов лантана и стронция и оксидов никеля, кобальта и меди. Рентгенографические исследования полученных твердых растворов проводили на автодифрактометре марки Shimadzu XRD\_7000S с экспозицией 5с в точке. Обработку рентгенограмм осуществляли в программе FULLPROF\_2013. Электросопротивление образцов измеряли по двухэлектродной схеме методом вольтметра-амперметра на постоянном токе. Диэлектрические характеристики образца  $La_{1,8}Sr_{0,2}Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_4$  измеряли с помощью универсального диэлектрического спектрометра Solartron 1260A в интервале частот 1mHz - 30MHz.

### Результаты и обсуждения

Синтезированные оксиды состава  $La_{1,8}Sr_{0,2}Ni_{0,8}M_{0,2}O_4$  ( $M = Fe, Co, Cu$ ) были однофазными; пространственная группа  $I4/mmm$  (№139). Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы оксида состава  $La_{1,8}Sr_{0,2}Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_4$  приведены на рис.1, уточненные структурные параметры образцов приведены в таблице №1.

---

В исследуемых твердых растворах можно отметить корреляцию между кристаллохимическими характеристиками оксидов и размерами замещающих катионов. В ряду Fe, Co, Ni, Cu имеет место линейное уменьшение параметра  $a$ ; параметр  $c$  уменьшается от Fe к Co и линейно возрастает в ряду Co-Cu. Как отмечается в [15], корреляция диэлектрических характеристик с искажением координационных полиэдров в сложных оксидах структурного типа  $K_2NiF_4$  обусловлена, в основном, деформацией связей  $(La,Sr) - O2a$  и  $(La,Sr) - O2b$ . Для оценки этих деформаций используются нормированные длины связей, т.е. отношение экспериментальных межатомных расстояний к теоретической сумме радиусов ионов (по Шеннону) в соответствующей координации.

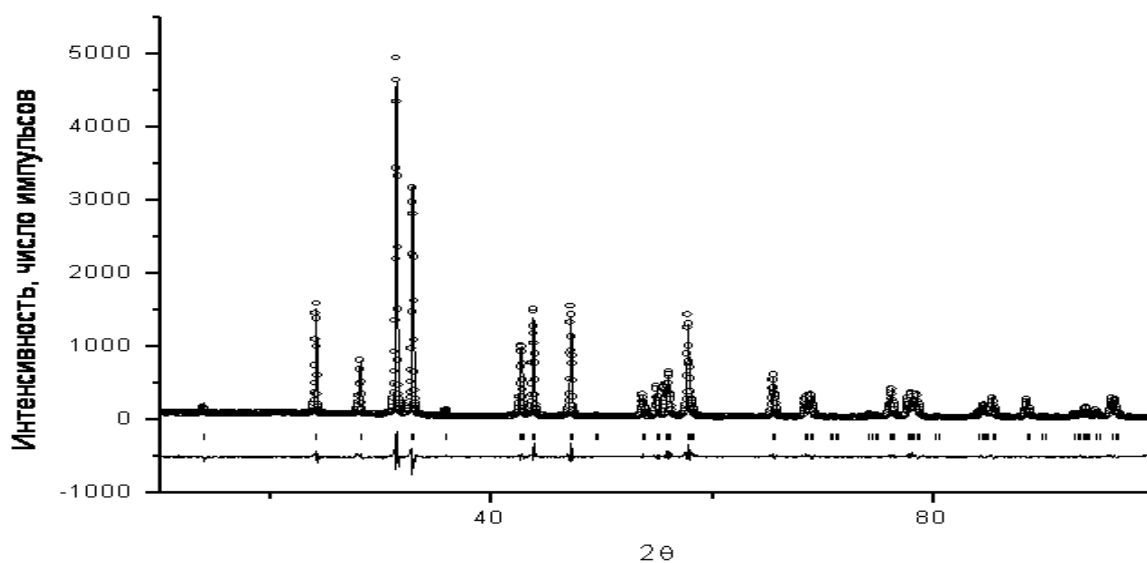


Рис 1. – Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы



В работе [1] показано, что керамический образец  $La_{1,8}Sr_{0,2}NiO_4$  также как и монокристалл  $La_{15/8}Sr_{1/8}NiO_4$  имеет величину  $\epsilon$  на уровне  $10^4$ . Мы провели сравнительный анализ нормированных длин связей этого образца и полученных твердых растворов. Снижению диэлектрической проницаемости соответствуют более низкие величины нормированных длин связей, что

Таблица №1

Структурные параметры твердых растворов  $La_{1,8}M_{0,2}Ni_{0,8}M'_{0,2}O_4$   
( $M' = Fe, Co, Cu$ ).

Твердый раствор	Удельное сопротивление $\rho$ , Ом·м
$La_{1,8}Sr_{0,2}Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_4$	14
$La_{1,8}Sr_{0,2}Ni_{0,8}Co_{0,2}O_4$	0,135
$La_{1,8}Sr_{0,2}NiO_4$	$9,42 \cdot 10^{-3}$
$La_{1,8}Sr_{0,2}Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_4$	$2,03 \cdot 10^{-3}$

наблюдается в Со- и Си- замещенных оксидах. Искажения координационных полиэдров в  $La_{1,8}Sr_{0,2}Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_4$  аналогичны таковым в  $La_{1,8}Sr_{0,2}NiO_4$ . Исходя из данных, приведенных в таблице №1, можно предполагать, что при фиксированном содержании хорошие диэлектрические характеристики будет иметь сложный оксид, содержащий железо.

Данные по удельному сопротивлению приготовленных нами образцов (таблица №2) коррелируют с длинами межатомных связей.

Таблица №2

Удельное сопротивление исследуемых твердых растворов при комнатной температуре

Координата	$La_{1,8}M_{0,2}Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_4$	$La_{1,8}M_{0,2}Ni_{0,8}Co_{0,2}O_4$	$La_{1,8}M_{0,2}Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_4$
$z(La, Sr)$	0,36208(11)	0,36176(21)	0,36087(17)
$z(O2)$	0,18370(18)	0,17527(14)	0,17045(20)
Параметры ячейки			
$a$ , нм	0,38282(1)	0,384734(2)	0,38622(1)
$c$ , нм	1,27827(4)	1,26226(5)	1,26940(4)
$V$ , нм <sup>3</sup>	0,18733(1)	0,18684(2)	0,18935(1)

Характер температурной зависимости проводимости исследованных образцов указывает на то, что они являются типичными низкоомными полупроводниками. Для примера на рис.2 приведена зависимость удельного сопротивления образца  $\text{La}_{1,8}\text{M}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$  от температуры. Энергия активации проводимости в этом случае составляет  $E = 0,28$  эВ. Знак коэффициента Зеебека указывает на  $n$ -тип носителей заряда, что может быть связано со значительной концентрацией кислородных вакансий. Оценка диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  образцов (содержащих Со и Си) с заметной проводимостью не представляется корректной, так как ее значения выходят за рамки возможностей измерителя импеданса образца.

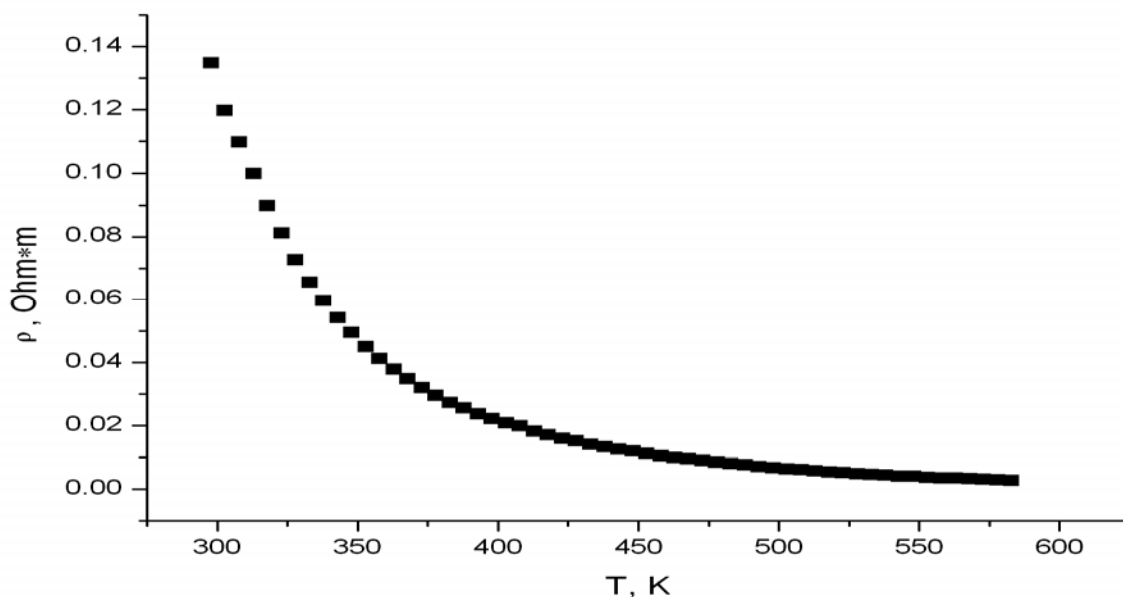


Рис 2. – Зависимость удельного сопротивления  $\text{La}_{1,8}\text{M}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$  от температуры (нагрев образца)

На рис.3 представлены частотные зависимости вещественной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей диэлектрической проницаемости образца  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$ . Отметим, что вещественная часть диэлектрической проницаемости материала  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$  слабо меняется с частотой, в то время как  $\epsilon''$  растет при уменьшении частоты так, что уже при  $f = 10^3$  Гц диэлектрические

потери превышают критические значения возможности для измерений с помощью Solartron 1260A,  $\text{tg } \delta = \varepsilon''/\varepsilon' > 10^4$ .

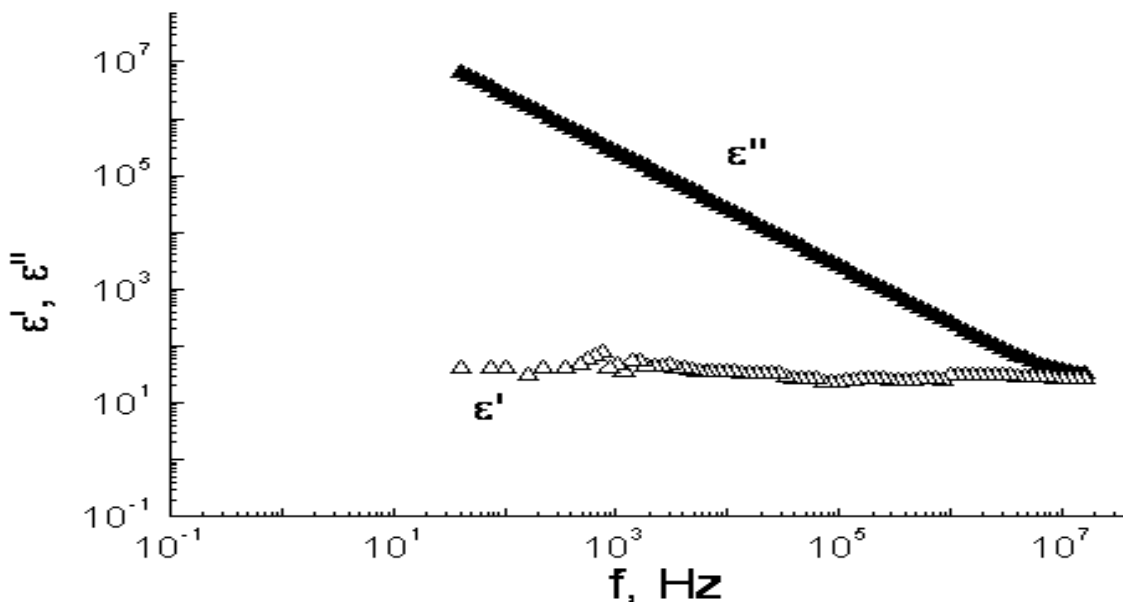


Рис. 3. – Диэлектрический спектр образца  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$

Интересно, что в исследуемом частотном диапазоне нет признаков релаксационных явлений, что указывает на то, что диэлектрическая проницаемость обусловлена электронной поляризацией со временем релаксации много меньше, чем  $10^{-7}$  с, что отвечает максимальной частоте диапазона измерений. Можно отметить, что энергетический спектр электронов определяется длинами связей между ионами: чем они больше, тем меньше вероятность перекрытия волновых функций и в сплошном спектре может возникнуть щель запрещенных энергий. Расширение щели способствует локализации электронов, снижению проводимости и росту диэлектрической проницаемости. Возможно, что это и проявилось в исследуемых образцах  $\text{La}_{1,8}\text{M}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}'_{0,2}\text{O}_4$  ( $M' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$ ).

Следует отметить, что исследование  $K$ -края поглощения Ni в образце  $\text{La}_{1,875}\text{Sr}_{0,125}\text{NiO}_4$  с целью определения средней степени окисления Ni показало наличие только Ni<sup>2+</sup> (рис.4).

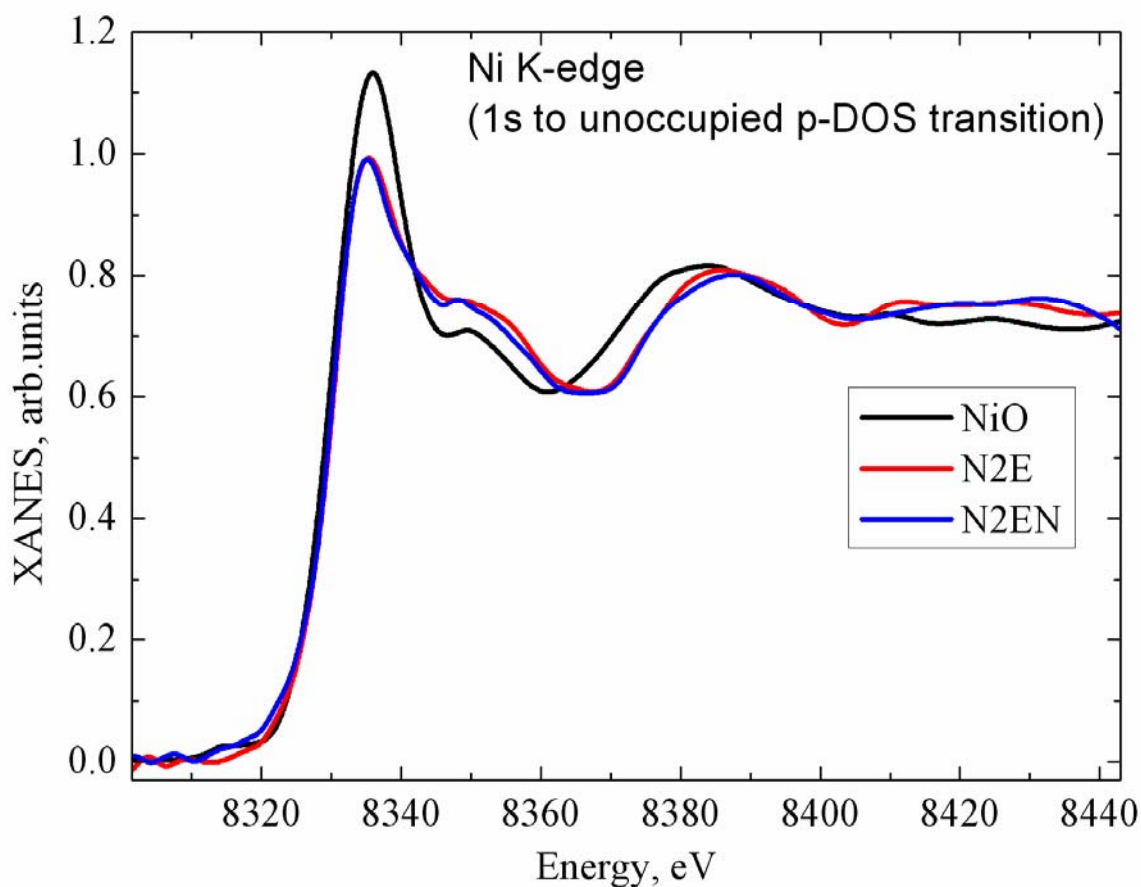


Рис. 4. – Экспериментальный спектр XANES  $\text{La}_{1.875}\text{Sr}_{0.125}\text{NiO}_4$

Для сравнения анализировался оксид никеля NiO ( $\text{Ni}^{2+}$ ), и два образца никелата лантана (N2E и N2EN), различающиеся только длительностью высокотемпературного отжига при  $1100^\circ\text{C}$ . В нашем случае отсутствие  $\text{Ni}^{3+}$ , вероятно, связано с широкими компенсационными возможностями нестехиометрии по кислороду оксида  $\text{La}_{1.875}\text{Sr}_{0.125}\text{NiO}_{4\pm\delta}$ .

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-03-00103А.*

### Литература

1. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch., Pronin A.V., Brom H.B., Nugroho A.A., Diantoro M., Loidl A. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 122903-122903-3.

2. Кабиров Ю.В., Чупахина Т.И., Гавриляченко В.Г., Гавриляченко Т.В., Ситало Е.И., Чебанова Е.В. Несегнетоэлектрическая керамика  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  с колоссальной диэлектрической проницаемостью // Инженерный вестник Дона, 2013, №1 URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2219](http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2219).

3. Иванова Т.А., Ясина-Онышкевич И., Яблоков Ю.В. Транспортные свойства керамик  $\text{LaSrNiO}_4$  // ФТТ. 2002. Т. 44. В. 1. С. 1547-1552.

4. Vashook V.V., Trofimenko N.E., Ullmann H., Makhnach L.V. Oxygen nonstoichiometry and some transport properties of  $\text{LaSrNiO}_{4-\delta}$  nickelate // Solid State Ionics. 2000. V. 131. P. 329-336.

5. Podpirka A. and Ramanathan S. Thin film colossal dielectric constant oxide  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ : synthesis, dielectric relaxation measurements, and electrodes effects // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 014106- 014106-7.

6. Чупахина Т.И., Гырдасова О.И., Базуев Г.В. Синтез и структурные характеристики диэлектрической керамики  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  – оксидов ряда Раддлесдена-Поппера // Труды симпозиума ODPO-14. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2011. С. 222-225.

7. Чупахина Т.И., Мелкозерова М.А., Гырдасова О.И., Базуев Г.В. Влияние восстановителя на процесс фазообразования при получении керамики  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  методом СВС // Труды симпозиума ODPO-15. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2012. С. 357-359.

8. Фиговский О. Новейшие нанотехнологии // Инженерный вестник Дона, 2012, №1 URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n1y2012/725/](http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2012/725/).

9. Sippel P., Krohn S., Thoms E., Ruff E., Riegg S., Kirchhain H., Schrettle F., Reller A., Lunkenheimer P., and Loidl A. Dielectric signature of charge order in lanthanum nickelates // Eur. Phys. J. B. 2012. V. 85. P. 235-235-8.

10. Lunkenheimer P. Krohns S., Riegg S., Ebbinghaus S.G., Reller A., and Loidl A. Colossal dielectric constants in transition-metal oxides // Eur. Phys. J. Special Topics. 2010. V. 180. P. 61-89.

---



11. Hess H.F., De Conde K., Rosenbaum T.F., Thomas G.A. Giant dielectric constants approach to the insulator-metal transition // *Phys. Rev. B*. V. 25. № 8. P. 5578-5580.

12. Skinner S.J., Kilner J.A. A comparison of the transport properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  where  $0 < x < 0.2$  and  $0 < y < 0.2$  // *Ionics*. 1999. V. 5. P. 171-174.

13. Benloucif R., Nguyen N., Greneche J.M., Raveau B.  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-[(x-y)/2]+\delta}$  : Relationships between oxygen non-stoichiometry and magnetic and electron transport properties // *J. Phys. Chem. of Solids*. 1991. V. 52. P. 381-387.

14. Howlett J.F., Flavell W.R., Thomas A.G., Hollingworth J., Warren S., Hashim Z., Mian M., Squire S., Agnabozorg H.R., Sarker Md.M., Wincott P.L., Teehan D., Downes S., Law D.S.-L., Hancock F.E. Electronic structure, reactivity and solid state chemistry of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  // *Faraday Discuss*. 1996. V. 105. P. 337-354.

15. Shi Ch.-Y., Hu Zh.-B., Hao Y.-M. Structural, magnetic and dielectric properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) // *J. of Alloys and Comp.* 2011. V. 509. P. 1333-1337.

### References

1. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch., Pronin A.V., Brom H.B., Nugroho A.A., Diantoro M., Loidl A. *Appl. Phys. Lett.* 2009. v. 94. pp. 122903-122903-3.

2. Kabirov Yu.V., Chupakhina T.I., Gavriyachenko V.G., Gavriyachenko T.V., Sitalo E.I., Chebanova E.V. *Inženernyj vestnik Dona (Rus)*, 2014, № 1 URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2219/](http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2219/).

3. Ivanova T.A., Yasina-Onyshkevich I., Yablokov Yu.V. *FTT*. 2002. T. 44. v. 1. pp. 1547-1552.

4. Vashook V.V., Trofimenko N.E., Ullmann H., Makhnach L.V. *Solid State Ionics*. 2000. v. 131. pp. 329-336.

5. Podpirka A. and Ramanathan S. J. Appl. Phys. 2011.v. 109. pp. 014106-014106-7.
  6. Chupakhina T.I., Gyrdasova O.I., Bazuev G.V. 14-y Mezhdunarodnyy simpozium "Poryadok, besporyadok i svoystva oksidov": trudy [Proc. 14-th International Symp. "Order, disorder and properties of oxides (ODPO-14)"]. Rostov-na-Donu, 2011, pp. 222-225.
  7. Chupakhina T.I., Melkozerova M.A., Gyrdasova O.I., Bazuev G.V. 15-y Mezhdunarodnyy simpozium "Poryadok, besporyadok i svoystva oksidov": trudy [Proc. 15-th International Symp. "Order, disorder and properties of oxides (ODPO-15)"]. Rostov-na-Donu, 2012, pp. 357-359.
  8. Figovskiy O. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2012, №1 URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n1y2012/725/](http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2012/725/).
  9. Sippel P., Krohn S., Thoms E., Ruff E., Riegg S., Kirchhain H., Schrettle F., Reller A., Lunkenheimer P., and Loidl A. Eur. Phys. J. B. 2012. v. 85. pp. 235-235-8.
  10. Lunkenheimer P. Krohns S., Riegg S., Ebbinghaus S.G., Reller A., and Loidl A. Eur. Phys. J. Special Topics. 2010. v. 180. pp. 61-89.
  11. Hess H.F., De Conde K., Rosenbaum T.F., Thomas G.A. Phys. Rev. B. v. 25. № 8. pp. 5578-5580.
  12. Skinner S.J., Kilner J.A. Ionics. 1999. v. 5. pp. 171-174.
  13. Benloucif R., Nguyen N., Greneche J.M., Raveau B. J. Phys. Chem. of Solids. 1991. v. 52. pp. 381-387.
  14. Howlett J.F., Flavell W.R., Thomas A.G., Hollingworth J., Warren S., Hashim Z., Mian M., Squire S., Agnabozorg H.R., Sarker Md.M., Wincott P.L., Teehan D., Downes S., Law D.S.-L., Hancock F.E. Faraday Discuss. 1996. v. 105. pp. 337-354.
  15. Shi Ch.-Y., Hu Zh.-B., Hao Y.-M. J. of Alloys and Comp. 2011. v. 509. pp. 1333-1337.
-