

УДК 537.312.62

© 1991

О СВЕРХПРОВОДИМОСТИ La_2NiO_4

М. В. Красинькова, Б. Я. Мойжес

Проводится сравнение изменения электрических свойств при легировании у La_2CuO_4 и La_2NiO_4 . Делается предположение, что более высокое сопротивление и отсутствие регулярной и объемной сверхпроводимости у La_2NiO_4 обусловлены затруднениями в трансляции как одиночных носителей, так и пар при наличии большой энергии Хунда у ионов Ni^{2+} (высокоспиновых). Плохо воспроизводимая поверхностная сверхпроводимость La_2NiO_4 по аналогии с аномально высокотемпературной сверхпроводимостью ($T_c > 200$ K) у некоторых образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ объясняется образованием эпитаксиальной пленки Ni_2O_2 . Восстановленная пленка $\text{Ni}_2\text{O}_{2-\delta}$, как и окисленная пленка $\text{Cu}_2\text{O}_{2+\delta}$, содержит удвоенную по отношению к слою MeO_2 концентрацию катионов с промежуточной валентностью $3d^9-3d^8$.

1. Соединение La_2NiO_4 во многом является аналогом La_2CuO_4 — подобны структура, магнитные свойства, наличие фазовых переходов [1]. Имеется также аналогия между La_2NiO_4 и NiO [2], так как в обоих соединениях никель находится в виде ионов Ni^{2+} (t^6e^2) в высокоспиновом состоянии и октаэдрическом окружении. Однако в La_2NiO_4 расстояние $\text{Ni}-\text{O}$ в слоях NiO_2 значительно меньше, чем в кубическом кристалле NiO (1.93 и 2.09 Å соответственно). Это объясняется тем [3], что в La_2NiO_4 в слоях LaO расстояния $\text{La}-\text{O}$ существенно больше суммы ионных радиусов La^{3+} и O^{2-} . Поэтому сжимающие силы Маделунга, действующие в слоях NiO_2 и LaO , не компенсируются послойно, а в большей мере компенсируются перекрытием электронных оболочек в слоях NiO_2 . Это приводит также к увеличению антиферромагнитного взаимодействия в этих слоях и (при прочих равных условиях), облегчает трансляцию электронов между ионами Ni .

Температура структурного фазового перехода из орторомбической фазы в тетрагональную у La_2NiO_4 значительно ниже, чем у La_2CuO_4 , — 240 и 530 K.¹ Поскольку трехмерный антиферромагнетизм возможен только в орторомбической фазе, то и T_N у La_2NiO_4 ниже, чем у La_2CuO_4 , — 70 и 328 K [1]. Однако двумерные АФ-корреляции сохраняются у La_2NiO_4 при температурах, более высоких, чем T_N [4]. В отличие от La_2CuO_4 и NiO соединение $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-y}$ имеет довольно широкие области гомогенности: $0 < x < 0.15$ и $-0.18 < y < 0.13$ [5].

По электрическим свойствам La_2NiO_4 сильно отличается от La_2CuO_4 . При легировании металлами второй группы $\text{La}_{2-x}\text{M}_x^{2+}\text{CuO}_4$ становится дырочным полуметаллом с электропроводностью $\sim 10^3$ Ом⁻¹·см⁻¹, слабо зависящей от температуры [1]. В то же время для La_2NiO_4 характерны [5] значительно меньшие значения электропроводности, активационная температурная зависимость $\sigma(T)$ и слабая зависимость σ от стехиометрии и концентрации примесей.

Возможность существования большого количества дефектов и значения термоэдс делают $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-y}$ похожим на такие нестехиометрические окислы, как $\text{V}_{1-x}\text{O}_{1-y}$ [2], где катионы находятся не в двух зарядовых состояниях, как в Ni_{1-x}O (Ni^{2+} и Ni^{3+}) [2], а в нескольких зарядовых

¹ Это можно объяснить разной формой ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} [3].

состояниях [6]. La_2NiO_4 при высоких температурах (~ 600 K) переходит в металлическое состояние [7], как и $\text{VO}_{1+\delta}$ [2].

В отличие от La_2CuO_4 соединение La_2NiO_4 не является объемным сверхпроводником. Возможная причина этого различия будет рассмотрена в п. 2.

Правда, в последнее время в некоторых лабораториях были получены образцы La_2NiO_4 , обладающие аномальным диамагнетизмом при низких температурах [7-10]. Этот диамагнетизм можно рассматривать как возникновение небольших сверхпроводящих областей при пока не вполне ясных и трудно воспроизводимых условиях. В п. 3 мы выскажем некоторые соображения о возможной природе этого явления.

2. Имеются две точки зрения на сверхпроводимость купратных сверхпроводников: одна исходит из того, что дырки локализованы на узлах кислородной подрешетки (O^-) [11], другая — на медной подрешетке (Cu^{3+}) [12].

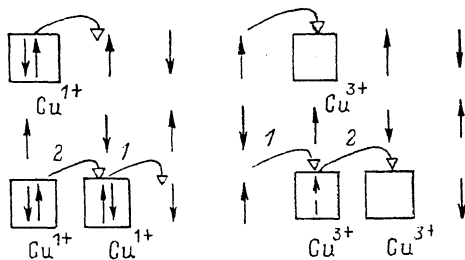


Рис. 1. Схематическое изображение трансляции носителей в АФ-фазе La_2CuO_4 .

Слева — электронов (Cu^{1+}) и биелектронов ($\text{Cu}^{1+}-\text{Cu}^{1+}$), справа — дырок (Cu^{3+}) и бидырок ($\text{Cu}^{3+}-\text{Cu}^{3+}$). Квадратами показаны дефектные узлы. Стрелки указывают переходы носителей. Цифры над стрелками — последовательность переходов, штрихи — промежуточные положения носителей при переходах. При трансляции одиночного электрона или дырки на соседний узел возникает магнитный беспорядок. Трансляция пар не приводит к возникновению магнитного беспорядка в конечном состоянии. Неблагоприятное магнитное окружение определяет энергию промежуточного состояния.

Если исходить из локализации дырок на кислородных узлах, то большого различия между La_2CuO_4 и La_2NiO_4 ожидать трудно. Если же исходить из d -катионной локализации дырок, то ясно, что различие между этими соединениями может быть связано с энергией Хунда (~ 1 эВ) [9], которая накладывает дополнительные ограничения на трансляционное движение электронов в La_2NiO_4 . Так, при движении одиночной дырки в антиферромагнитном La_2CuO_4 электрон попадает в неблагоприятное магнитное окружение (рис. 1), а в La_2NiO_4 к этой магнитной энергии еще добавляется энергия Хунда (рис. 2). Видимо, поэтому и легированные образцы La_2NiO_4 имеют большие сопротивления, чем образцы La_2CuO_4 .

Энергия Хунда должна отрицательно сказываться и на образовании пар носителей. В работах [13, 14] было показано, что пары дырок (и электронов) на соседних катионах в антиферромагнитной фазе La_2CuO_4 могут транслироваться легче, чем одиночные носители (рис. 1). И это уменьшение кинетической энергии при движении пары выдвигалось в качестве возможной причины образования пар и сверхпроводящего состояния. В La_2NiO_4 энергия Хунда будет препятствовать трансляционному движению пары дырок (рис. 2). Этим, по-видимому, можно объяснить отсутствие нормальной сверхпроводимости у La_2NiO_4 .

3. В La_2NiO_4 аномальный диамагнетизм появляется [7-10] при $T_c = 20 \div 80$ K, т. е. даже при более высоких температурах, чем появляется сверхпроводимость в легированном La_2CuO_4 . При уменьшении температуры диамагнитная восприимчивость увеличивается до $\sim 0.1 \div 1$ % от $(-1/4\pi)$. Диамагнитные аномалии обычно не сопровождаются аномальными изменениями сопротивления [7, 8, 10], хотя резкое уменьшение ρ иногда наблюдалось [9]. Невоспроизводимость результатов сильно мешает изучению сверхпроводимости в La_2NiO_4 , и поэтому эксперименталь-

ных данных пока мало. Однако нам хотелось бы высказать некоторые соображения о возможной природе наблюдаемого сверхпроводящего состояния в La_2NiO_4 . По нашему мнению, сверхпроводимость в La_2NiO_4 имеет большое сходство с неустойчивой высокотемпературной сверхпроводимостью ($T_c > 200 \text{ K}$), которая иногда наблюдается [15] у $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Разница заключается лишь в том, что у La_2NiO_4 сверхпроводимость наблюдается [8] после отжига при высоких температурах 1000°C в восстановительной атмосфере (смесь $\text{CO}-\text{CO}_2$ с минимальным содержанием кислорода $p_{\text{O}_2} = 10^{-11.5}$ атм), а у $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ после отжига при относительно низких температурах и высоких давлениях кислорода, т. е. в окислительной атмосфере.

В работе [16] аномально высокая $T_c > 200 \text{ K}$ некоторых образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ связывается с возможностью образования на поверхности эпитаксиальных слоев Cu_2O_2 , имеющих вдвое большую концентрацию ионов меди по сравнению со слоями CuO_2 . Прокаливание в атмосфере

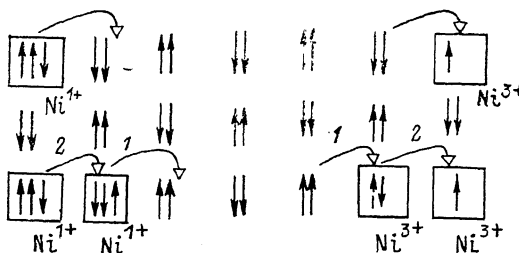


Рис. 2. Схематическое изображение трансляции одиночных носителей и пар в La_2NiO_4 с высокоспиновыми ионами Ni^{2+} .

Обозначения те же, что и на рис. 1. Видно, что при трансляции одиночной дырки (Ni^{2+}) или одиночного электрона (Ni^{1+}) нарушается не только магнитный порядок, но и правило Хунда. При трансляции пар нарушение правила Хунда сильно увеличивает энергию промежуточного состояния.

кислорода создает избыток кислорода δ и переводит ионы меди в слоях $\text{Cu}_2\text{O}_{2+\delta}$ в состояние промежуточной валентности $3d^8-3d^9$. Можно ожидать, что при сохранении заряда ионов меди близким к оптимальному T_c будет увеличиваться с увеличением количества активных ионов меди в плоскости CuO_2 , поскольку $T_c \sim n^{2/3}$ при Бозе-конденсации.

Аналогичным образом на поверхности кристалликов La_2NiO_4 может образоваться эпитаксиальная пленка Ni_2O_2 , также содержащая удвоенное количество катионов по отношению к слоям NiO_2 . При высокотемпературном отжиге в восстановительной атмосфере эта пленка восстанавливается до состава $\text{Ni}_2\text{O}_{2-\delta}$, содержащего ионы Ni^{1+} и Ni^{2+} , т. е. ионы никеля в состоянии промежуточной валентности $3d^8-3d^9$. Если предположить, что на поверхности ионы Ni^{2+} переходят из высокоспиновой конфигурации ($d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^1$) в низкоспиновую ($d_{z^2}^2$), то конфигурации катионов в пленках $\text{Cu}_2\text{O}_{2+\delta}$ и $\text{Ni}_2\text{O}_{2-\delta}$ получаются подобными. Таким образом можно объяснить и высокую температуру появления диамагнетизма у образцов La_2NiO_4 и слабую чувствительность T_c к легированию La_2NiO_4 стронцием [7].

Суммируя сказанное, отметим, что более высокое сопротивление и отсутствие регулярной сверхпроводимости в легированном или нестехиометрическом La_2NiO_4 по сравнению с La_2CuO_4 вызвано затруднениями в трансляции отдельных электронов и двухузельных пар, связанными с энергией Хунда. Появление плохо воспроизводимой сверхпроводимости у некоторых образцов La_2NiO_4 по аналогии со случаем аномально высокой T_c ($T_c > 200 \text{ K}$) у некоторых образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ объясняется образованием на поверхности эпитаксиальных слоев $\text{Ni}_2\text{O}_{2-\delta}$, имеющих удвоенную по сравнению со слоями NiO_2 концентрацию активных катионов в состоянии промежуточной валентности ($\text{Ni}^{1+}-\text{Ni}^{2+}$).

Список литературы

- [1] Cheong S-W., Thompson J. D., Fisk Z. // *Physica C*. 1989. V. 158. N 1—2, P. 109—126.
- [2] Goodenough J. B. // *Metallic Oxides in Progress in Sol. St. Chemistry*. 1971. V. 5. P. 145—399.
- [3] Красинькова М. В., Мойжес Б. Я. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 1. С. 318—321.
- [4] Aerpli G., Buttrey D. J. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. N 2. P. 203—206.
- [5] Bassat J. M., Gervais F., Odier P., Loup J. P. // *Materials Science and Engineering*. B3. 1989. № 1. P. 507—514.
- [6] Драбкин И. А., Мойжес Б. Я. // *ФТП*. 1981. Т. 15. № 4. С. 625—648.
- [7] Rao C. N. R., Ganguli A. K., Nagarajan R. // *Pramana. J. Phys.* 1989. P. L177—179.
- [8] Kakol Z., Spalek J., Honig J. M. // *Sol. St. Commun.* 1989. V. 71. P. 283—286.
- [9] Spatek J., Kakol Z., Honig J. M. // *Sol. St. Commun.* 1989. V. 71. P. 511—515.
- [10] Ganguli A. K., Nagarajan R., Ranga Rao G., Vasanthacharya N. Y., Rao C. N. R. // *Sol. St. Commun.* 1989. V. 72. P. 195—197.
- [11] Emery V. J. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. N 26. P. 2794—2797.
- [12] Anderson P. W. // *Science* 1987. V. 235. P. 1196—1201.
- [13] Izuyama T. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1988. V. 57. N 1. P. 34—37; 1987. V. 56. N 12. P. 4247—4250.
- [14] Мойжес Б. Я., Супрун С. В. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. № 3. С. 901—903; Мойжес Б. Я. // *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 8. С. 31—36.
- [15] Аyyub P., Guptasarma P., Rajarajan A. K., Gupta L. C. et al. // *J. Phys. C.: Sol. St. Phys.* 1987. V. 20. P. L673—L678.
- [16] Красинькова М. В., Мойжес Б. Я. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 10. С. 2975—2978.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе
Ленинград

Поступило в Редакцию
6 мая 1990 г.
В окончательной редакции
3 января 1991 г.