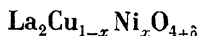


УДК 621.315.592

© 1990

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА



И. Г. Михайлов, А. Е. Морозовский, С. К. Толтыго, С. К. Ющенко

Сообщаются результаты исследования электросопротивления и магнитной восприимчивости соединений $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$. Экспериментальные данные обсуждаются на основе общего подхода к легированным полупроводникам.

В последнее время большой интерес представляют исследования соединения La_2CuO_4 в связи с его необычными магнитными свойствами и их возможной взаимосвязью с механизмом высокотемпературной сверхпроводимости. La_2CuO_4 является квазидвумерным четырехподрешеточным антиферромагнетиком [1, 2], в котором скос спинов из плоскостей CuO_2 (в направлении оси C_4) обусловлен антисимметричным обменом. Его возникновение связывается с поворотами CuO_6 октаэдров ниже точки структурного перехода [1, 2]. Введение небольшого количества носителей (дырок) путем легирования щелочноземельными элементами или избыточным кислородом приводит к разрушению дальнего антиферромагнитного порядка, хотя даже в сверхпроводящих составах при этом сохраняются сильные антиферромагнитные спиновые корреляции [3]. В связи с этим широко обсуждается вопрос о природе возникающих при легировании носителей и о их фрустрирующем действии [4-7]. Рассматриваются две возможности. Согласно первой, восходящей к Мотту и Гудинафу, легирование приводит к возникновению дырок (состояний Cu^{3+}) в нижней хаббардовской подзоне d -зоны меди. Согласно второй, восходящей к Адлеру и Фейнлейбу [8, 9], дырки возникают в $2-p$ -полосе кислорода (состояния O^-), потолок которой лежит выше потолка нижней (заполненной) d -подзоны. Несмотря на то что в целом общественное мнение склоняется ко второй схеме, дальнейшие экспериментальные исследования представляются желательными. В частности, можно предположить, что роль d -дырок может быть прояснена путем замены Cu на Ni , поскольку конфигурация Ni^{+2} тождественна Cu^{+3} . Система $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ исследовалась ранее [10], однако только в области составов, богатых Ni .

В настоящей работе мы сообщаем результаты исследования электрических и магнитных свойств поликристаллических образцов $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ при $x=0-0.15$.

Образцы синтезировались по стандартной технологии из смеси оксидов La_2O_3 , Cu_2O , NiO при температуре 920°C . С целью гомогенизации проводилось трехкратно повторяемое перемалывание, перемешивание, прессование и спекание. Для достижения стехиометрии по кислороду проводился окончательный длительный (40-60 ч) отжиг при 800°C на воздухе с последующей закалкой образцов, что позволяет предположить постоянство величины δ для серии образцов, полученных в одинаковых условиях.

1. Результаты

Зависимости электросопротивления $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ имеют полупроводниковый характер, их типичные примеры показаны на рис. 1. В области температур ниже комнатной хорошо видна экспоненциальная зависимость $\rho = \rho_0 \exp(\Delta/T)$, которая при низких температурах сменяется законом Мотта $\rho \sim \exp(T_0/T)^{1/4}$. Мы наблюдали закон Мотта для электросопротивления образцов с $x \leq 0.01$, однако ничего нельзя сказать о его справедливости при низких температурах для составов с $x > 0.01$, поскольку эта область осталась недоступной из-за высокого сопротивления образцов.

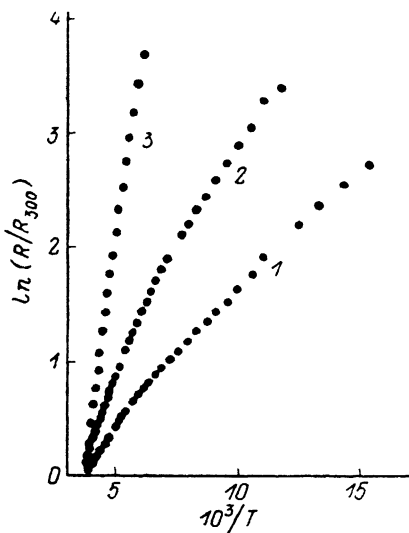


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$.
 x : 1 — 0.05, 2 — 0.01, 3 — 0.04.

Зависимость энергии активации проводимости от концентрации никеля показана на рис. 2. Видно, что происходят резкое,

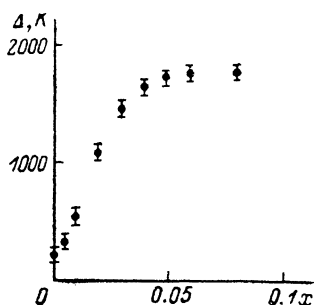


Рис. 2. Зависимость энергии активации проводимости от концентрации никеля x .

почти десятикратное, увеличение Δ при малых x и выход на насыщение при $x \geq 0.04$.

На рис. 3 показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости χ образцов с различными x . Максимум в зависимости $\chi(T)$ соответствует температуре Нееля T_N . Отметим, что при малых x введение никеля не приводит к качественным изменениям зависимости $\chi(T)$, а только изменяет T_N . Для $x \geq 0.03$ зависимости $\chi(T)$ изменяются качественно — максимум исчезает, а сама восприимчивость растет с ростом концентрации никеля. Тем не менее имеется хорошо определенная температура, которую будем по-прежнему обозначать T_N , где происходит излом зависимости $\chi(T)$. Нельзя однозначно ответить, какое состояние реализуется ниже этой температуры — с дальним антиферромагнитным порядком, сильно разупорядоченное или состояние типа спинового стекла. Во всяком случае, в области составов $0.04 \leq x \leq 0.08$ мы наблюдали различие в зависимости $\chi(T)$ ниже точки излома для образца, охлажденного в магнитном поле и без поля, однако этот вопрос нуждается в дальнейшем изучении.

Зависимость T_N от x представлена на рис. 4. Обращает на себя внимание первоначальное увеличение T_N с ростом концентрации никеля.

Зависимости $\chi(T)$ для $T > T_N$ при $x < 0.03$ не описываются законом Кюри—Вейсса, скорее они близки к закону $\chi(T) = \chi_0 + A \exp(\alpha/T)$, за исключением области непосредственно вблизи T_N . При этом величина $\chi_0 \approx 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$, а величина $\alpha = 1.8 \cdot 10^3 \text{ К}$.

Электросопротивление. Для того чтобы понять роль легирования никелем, остановимся сначала на свойствах La_2CuO_4 . Его электросопротивление при высоких температурах имеет металлический характер, однако при понижении T сменяется активационной зависимостью

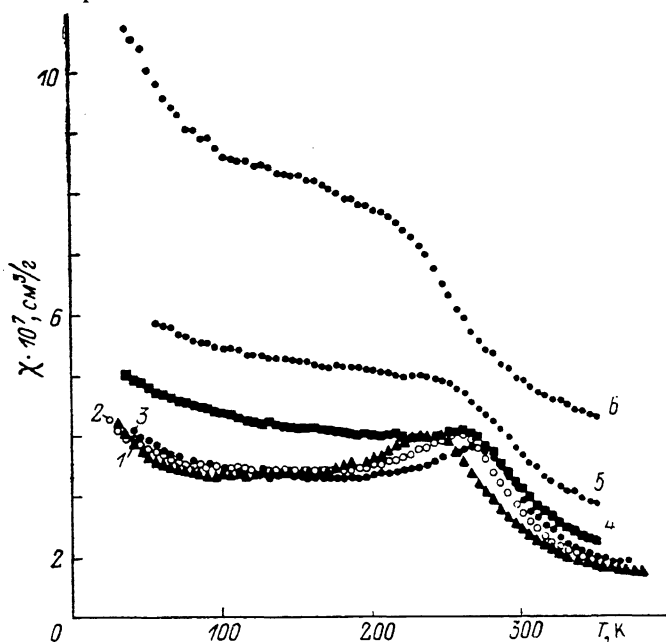


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$. x : 1 — 0.05, 2 — 0.01, 3 — 0.02, 4 — 0.03, 5 — 0.04, 6 — 0.08.

и далее законом Мотта [11]. Температуры перехода от одной зависимости к другой и величины энергии активации чувствительны к содержанию кислорода в соединении. Это характерно для легированного полупроводника. Акцепторной примесью в La_2CuO_4 , по-видимому, является избыточный кислород, концентрация которого зависит от температуры и давления кислорода при отжиге. Нашим условиям получения образцов соответствует состав $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ с $\delta \approx 0.015$ [12]. При такой концентрации акцепторов следует ожидать возникновения достаточно узкой примесной зоны. Хаотический потенциал примесей приводит к локализации состояний. Энергия активации проводимости в этом случае есть расстояние от уровня Ферми E_F до порога подвижности E_c , который может располагаться в валентной полосе. Переход от активационной проводимости к металлической будет происходить при $T > E_c - E_F$, что соответствует результатам [10, 11]. Картина изменения электрических свойств $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ при замещении La на двух- или четырехвалентный элемент в такой ситуации исследована в [11, 13].

Таким образом, если принять концепцию p -дырок, то формулу $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ можно представить в виде $\text{La}_2^{3+}\text{Cu}^{+2}\text{O}_{4-2\delta}\text{O}_{2\delta}$, из которой видно, что их концентрация есть 2δ на формульную единицу.

Соединение $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ имеет качественно те же электрические свойства, что и $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, поэтому представляется заманчивым применять к нему изложенную выше схему, а не модель, предложенную в [10, 14]. Единствен-

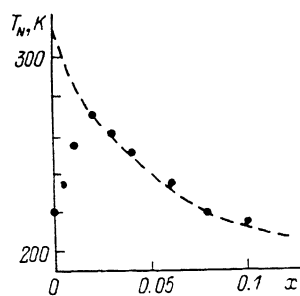


Рис. 4. Зависимость температуры Нееля T_N от концентрации никеля x .

ное отличие состоит в том, что энергия активации для проводимости в $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ больше, составляет около 10^3 К и, согласно [15], слабо зависит от δ в диапазоне $\delta = 0.005 \div 0.1$.

Учитывая сильную гибридизацию O_{2p} и $3d$ -состояний в оксидах переходных металлов, возможно, лучше говорить не о p - или d -дырках, а о центрах типа $(\text{CuO})^+$ или $(\text{NiO})^+$. Тогда замещение меди на никель следует рассматривать как изъятие «молекулы» CuO (или октаэдра CuO_6), приводящее к сужению заполненной гибридизованной $p-d$ -зоны, и внесение «молекулы» NiO (октаэдра NiO_6).

Теперь для того чтобы объяснить возрастание энергии активации проводимости, достаточно предположить, что примесный уровень NiO лежит выше потолка CuO -зоны и выше уровня акцепторов. Тогда действие Ni похоже на компенсацию акцепторов донорами в полупроводниках — дырки в CuO -зоне будут заполняться электронами с уровня NiO с образованием состояний $(\text{NiO})^+$. Это будет приводить к повышению E_F и увеличению разности $E_c - E_F$. Иными словами, с ростом концентрации Ni дырки, которые могли перемещаться по CuO_6 -октаэдрам, будут захватываться вблизи примесных NiO_6 -октаэдров. Тогда при $x \approx 2\delta$ мы будем иметь энергию активации для проводимости, близкую к $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, т. е. $\Delta \geq 1000$ К, что с учетом указанного выше значения $\delta = 0.015$ хорошо согласуется с экспериментом (рис. 2).

Магнитная восприимчивость. Температура Нееля $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ резко уменьшается с ростом δ , обращаясь в нуль при $\delta \approx (0.02 - 0.03)$. Максимальное значение $T_N = 315$ К [16] соответствует, по-видимому, значениям δ , близким к нулю. То же самое справедливо и для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, где для $\delta \approx 0.005$ $T_N = 204$ К [14], хотя детальных данных по зависимости $T_N(\delta)$ для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ нам неизвестно.

Если, как было рассмотрено выше, замещение Cu на Ni при малых x уменьшает концентрацию и(или) подвижность дырок, то это в определенном смысле эквивалентно уменьшению δ , поэтому T_N $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ первоначально будет увеличиваться, приближаясь к T_N для La_2CuO_4 . С другой стороны, поскольку T_N в La_2NiO_4 меньше, чем в La_2CuO_4 , в твердых растворах $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ следует ожидать уменьшения T_N с ростом x . Суперпозиция растущей с x и падающей зависимости дает кривую с максимумом в соответствии с экспериментом (рис. 4).

Вторым интересным моментом является исчезновение с ростом x максимума на зависимости χ от T при $T = T_N$. Согласно [1], его возникновение связано с экспоненциальным нарастанием с понижением температуры радиуса двумерных спиновых корреляций ξ_{2D} и существованием слабого ферромагнитного момента у CuO_2 -плоскостей. Введение в двумерную систему спинов $s = 1/2$ примесных спинов никеля с $s = 1$ может ограничивать ξ_{2D} масштабом среднего расстояния между примесями. В результате соответствующая восприимчивость в [1] не будет иметь расхожимости в T_N .

С другой стороны, существование ферромагнитного момента у CuO_2 -плоскости связано с кооперативными поворотами CuO_6 -октаэдров ниже точки структурного перехода. Можно предположить, что локальные упругие поля примесей препятствуют структурному переходу или по крайней мере делают повороты октаэдров хаотическими (во всяком случае, согласно [10], соединения $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ с $x \geq 0.09$ являются тетрагональными). Это должно приводить к исчезновению плоскостного ферромагнитного момента и, как следствие, максимума в $\chi(T)$.

Авторы признательны С. М. Рябченко и В. М. Локтеву за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Thio T., Thurston T. R., Preyer N. W. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 1. P. 905—908.
- [2] Барьяхтар В. Г., Локтев В. М., Яблонский Д. А. // Препринт Ин-та теоретической физики. 1988. № 81Р. 25 с.
- [3] Birgeneau R. J., Endoh Y., Hidaka Y. et al. // Preprint MTL. 1988. 10 p.
- [4] Anderson P. W. // Science. 1987. V. 235. N 10. P. 1196—1198.

- [5] Emery V. J. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 26. P. 2794—2797.
- [6] Aharony A., Birgeneau R. J., Coniglio A. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 3. P. 1130—1133.
- [7] Дзялошинский И. Е. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 12. С. 650—653.
- [8] Feinleib J., Adler D. // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. N 14. P. 1010—1013.
- [9] Adler D., Feinleib J. // J. Appl. Phys. 1969. V. 52. N 3. P. 1586—1588.
- [10] Singh K. K., Ganguly P., Coodenough J. B. // J. Sol. St. Chem. 1984. V. 52. N 3. P. 254—273.
- [11] Михайлов И. Г., Моисеев Д. П., Толпыго С. К. // ФНТ. 1987. Т. 13. № 9. С. 985—988.
- [12] Schirber J. E., Morozin B., Merrill R. M. e. a. // Physica C. 1988. V. 152. N 1. P. 121—123.
- [13] Михайлов И. Г., Морозовский А. Е., Толпыго С. К. // ФНТ. 1989. Т. 15. № 1. С. 79—82.
- [14] Buttrey D. J., Honig J. M., Rao C. N. R. // J. Sol. St. Chem. 1986. V. 64. N 3. P. 287—295.
- [15] Honig J. M., Buttrey D. J. // Localization and metalinsulator transitions. 1985. P. 409—418.
- [16] Бондарь А. В., Лыфарь Д. Л., Михайлов И. Г. и др. // Тез. докл. XVIII Всес. конф. по физике магнитных явлений. 1988. С. 31—32.

Институт металлофизики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
23 августа 1989 г.