

Транспортные свойства керамик $\text{LaSrNiO}_{4\pm\delta}$

© Т.А. Иванова, И. Ясина-Онышкевич*, Ю.В. Яблоков**

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

* Университет им. Адама Мицкевича,
61-614 Познань, Польша

** Институт молекулярной физики Польской академии наук,
60-179 Познань, Польша

E-mail: alex@dionis.kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 3 октября 2001 г.)

Изучена температурная зависимость удельного сопротивления в керамиках $\text{LaSrNiO}_{4\pm\delta}$, синтезированных различными методами и подвергнутых термообработке. Существование перехода металл-полупроводник объяснено андерсоновской локализацией носителей, возникающей из-за хаотического расположения вакансий кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32266).

Изучение сверхпроводящих оксидных керамик и их структурных аналогов показывает, что важную роль в формировании проводимости в них играют особенности микронеоднородного строения (структурные дефекты, зарядовая нестехиометрия, микрофазовая неоднородность), которые могут существенно зависеть от условий синтеза и термообработки. Никельсодержащие оксиды $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, изоструктурные сверхпроводящим купратам, несмотря на многие сходные с купратами черты (подобие электронных спектров $3d$ -состояний Ni и Cu, возможность изменения валентного состояния, подверженность низкоспинового Ni^{3+} и Cu^{2+} ян-теллеровским искажениям), проявляют специфические транспортные свойства, и в них так и не было обнаружено явление сверхпроводимости. По данным [1], при замещении лантана стронцием свойства $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ меняются от свойств антиферромагнитного изолятора до свойств металлического проводника, но гораздо медленнее, чем в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: в никелатах только при $x = 1$ возникает металлическая проводимость при температурах > 100 К. Вместе с тем, по данным [2], проводимость в LaSrNiO_4 имеет полупроводниковый характер в интервале температур 10–300 К. С целью выяснения механизма возникновения металлической проводимости в никелатах в данной работе исследованы транспортные свойства керамик $\text{LaSrNiO}_{4\pm\delta}$, синтезированных в различных условиях, и их изменения под воздействием термообработки.

Соединение $\text{LaSrNiO}_{4\pm\delta}$ принадлежит к классу слоистых перовскитов и имеет структурный тип K_2NiF_4 . В структуре LaSrNiO_4 ЭПР ионов никеля не регистрируется [3,4]. Небольшие по интенсивности сигналы ЭПР, наблюдаемые в некоторых случаях в этом соединении, связаны с различного рода парамагнитными дефектами, возникающими из-за нарушения зарядовой или структурной стехиометрии [5,6].

1. Синтез образцов и методика измерений

Керамика LaSrNiO_4 была синтезирована по стандартной твердофазной технологии. Спектроскопически чистые компоненты La_2O_3 , NiO и SrCO_3 в стехиометрическом соотношении 1:1:1 размалывались в агатовом контейнере в шаровой мельнице типа Pulversette 6 фирмы FRITSCH. Порошок нагревался в корундовом тигле при 1150°C на воздухе в течение 12 h и медленно охлаждался до комнатной температуры. Полученный продукт был повторно размолот, спрессован в таблетки и спекался при 1150°C на воздухе в течение 12 h, затем медленно охлаждался до комнатной температуры (образец A1). Для части образца A1 был проведен специальный кислородный отжиг при 850 К в течение 10 h в потоке чистого газообразного кислорода (образец B1). Дополнительный отжиг образцов A1 и B1 был проведен на воздухе при температуре 500°C в течение 1 h (режим I, образцы A2 и B2) и при температуре 700°C в течение 4 h (режим II, образцы A3 и B3); в обоих случаях образцы медленно охлаждались до комнатной температуры в воздушной атмосфере. Образец C был синтезирован методом разложения нитратов по методике, описанной в [7], и первоначально изучался в [2]. Все образцы были однофазными в пределах чувствительности рентгеновской дифракции и принадлежали к структурному типу K_2NiF_4 . Определенные из рентгеновских дифрактограмм параметры решетки приведены в табл. 1.

Измерения температурной зависимости сопротивления были выполнены по обычной четырехточечной схеме в интервале температур 15–340 К. Использовалась компьютерная автоматизированная система с гелиевым криостатом типа CS-202 фирмы APD Cryogenics USA. Для создания контактов применялся индий. Надежность измерений обеспечивалась многократным изменением

Таблица 1. Параметры решетки и некоторые данные по электропроводности керамик $\text{LaSrNiO}_{4\pm\delta}$

| Образец | $a, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | T_{tr}, K | $\rho_{100\text{K}}, 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ | $\rho_0 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ | $(d\rho/dT)_{T>T_{tr}}, 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm/K}$ |
|---------|---------------|---------------|--------------------|--|---|---|
| A1 | 3.832 | 12.376 | 155 | 1.67 | 1.13 | 2.18 |
| A2 | | | 150 | 1.61 | 1.02 | 2.58 |
| A3 | 3.829 | 12.419 | — | 4.67 | — | — |
| B1 | 3.827 | 12.374 | 152 | 1.87 | 1.45 | 2.00 |
| B2 | | | 152 | 2.51 | 1.86 | 2.68 |
| B3 | 3.832 | 12.413 | — | 3.80 | — | — |
| C | 3.827 | 12.510 | — | 52.56 | — | — |

направления постоянного тока в каждой температурной точке.

Измерения ЭПР выполнялись на ЭПР-спектрометре ERS-230 в X-диапазоне в интервале температур 10–300 К.

2. Результаты эксперимента

Результаты измерений температурной зависимости сопротивления ρ показывают, что в исходных образцах A1 и B1 при температуре $T_{tr} \sim 150$ К наблюдается переход от полупроводникового типа проводимости к металлическому (рис. 1). При этом для образца B1 величины сопротивлений выше, чем для A1 при тех же температурах. Сигналы ЭПР в обоих образцах отсутствуют.

Термообработка образца A1 при температуре 500°C в основном не изменила ход зависимости $\rho(T)$ в нем;

для образца B1 после аналогичной термообработки также сохранился переход металл–полупроводник, но при некотором возрастании величин сопротивлений (кривые A2, B2 на рис. 1). В образцах A2, B2 при температурах ниже ~ 100 К наблюдался сигнал ЭПР типа I: спектр аксиальной симметрии с $S = 1/2$ и параметрами $g_{\parallel} = 2.098$ и $g_{\perp} = 2.022$, характерными для кислородных дефектов типа O_2^- [8]. Число таких центров невелико (сотые доли процента) и сопоставимо с ожидаемой концентрацией дефектов.

После термообработки образцов A1 и B1 при температуре 700°C полупроводниковый характер проводимости наблюдался во всем температурном интервале (кривые A3, B3 на рис. 1). В спектрах ЭПР образца A3 наряду с сигналами типа I возникает широкая линия типа II (рис. 2). Сигнал типа II наблюдается в интервале температур 10–293 К. Как видно из рисунка,

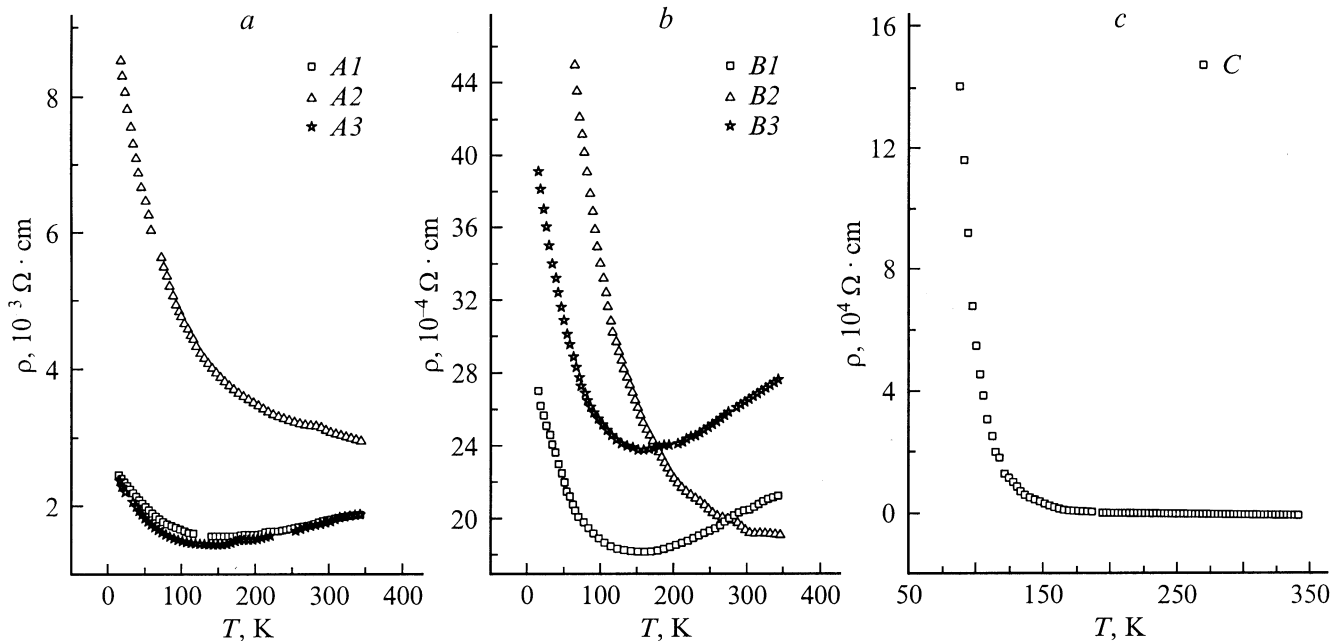


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления для образцов $\text{LaSrNiO}_{4\pm\delta}$, синтезированных различными методами. *a* — по стандартной твердофазной технологии в воздушной среде; *b* — при тех же условиях, что и на части *a*, но с дополнительным отжигом в потоке кислорода; *c* — методом разложения нитратов. A1, B1 — исходные образцы, A2, B2 — после отжига при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 1 h, A3, B3 — после отжига при $T = 700^\circ\text{C}$ в течение 4 h.

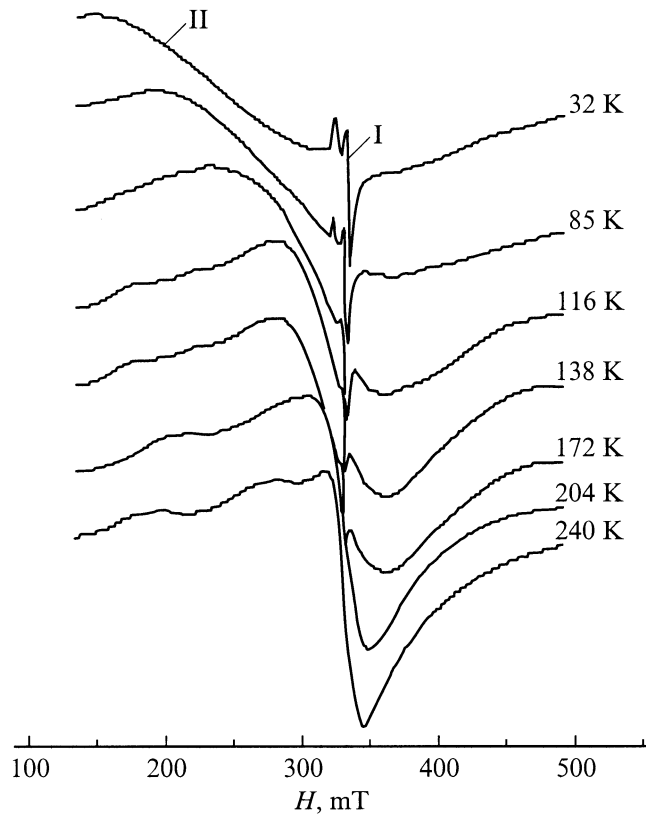


Рис. 2. Температурная зависимость спектров ЭПР образца А3. $\nu = 9.32 \text{ GHz}$.

с повышением температуры его эффективная ширина (от пика к пику) уменьшается от ~ 200 до $\sim 30 \text{ mT}$, а величина g_{eff} измеренная в точке пересечения с нулевой линией, изменяется от 2.75 до 2.03. Форма линии при низких температурах близка к симметричной, однако при температурах выше 116 K видно, что спектр имеет более сложную форму, свидетельствующую о наложении нескольких сигналов.

В образце С во всем диапазоне температур 14–340 K наблюдается температурная зависимость сопротивления полупроводникового типа при значительно больших (на несколько порядков) величинах сопротивления, чем в образцах А1, В1.

Результаты анализа температурной зависимости удельного сопротивления исследованных образцов представлены в табл. 1, 2 и на рис. 3.

Зависимость $\rho(T)$ образцов А1, А2, В1, В2 в ее металлической части, т.е. при $T > T_{\text{tr}}$, имеет линейный характер: $\rho(T) = \rho_0 + (d\rho/dT)T$, причем тангенс угла наклона этой зависимости несколько увеличивается после отжига при 500°C (для отожженных в кислороде образцов серии В несколько сильнее, чем для образцов серии А).

Температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ образцов А3, В3 и полупроводниковая часть зависимости $\rho(T)$ образцов А1, В1, А2, В2 при низких

температурах удовлетворительно описываются законом Мотта (проводимость с переменной длиной прыжка): $\rho(T) = \rho_0 \exp\{(T_0/T)^{1/4}\}$. При повышении температуры зависимость $\rho(T)$ этих образцов приобретает активационный характер $\rho(T) = \rho_0 \exp(\alpha/T)$. Температура, при которой происходит переход зависимости $\rho(T)$ к активационному закону, увеличивается при повышении температуры термообработки, особенно в ряду образцов серии В. Для образца С хорошее совпадение с законом Мотта получается во всем температурном интервале. Из табл. 2 видно, что процедура термообработки повышает параметр T_0 (для образцов В это повышение существенно). В образце С величины T_0 сопоставимы с данными для изоструктурных купратов [9] и значительно больше, чем в образцах А, В.

Измерения знака термоэдс показали, что во всех исследованных образцах реализуется электронный тип проводимости, что согласуется с данными [4,10] для керамики того же состава.

3. Обсуждение результатов

Анализ зависимости удельного сопротивления от условий синтеза (см. данные табл. 1 для образцов А1, В1, С) показывает, что величина электропроводности $\sigma = 1/\rho$ коррелирует с количеством кислородных вакансий в образце. Действительно, максимальную электропроводность имеет образец А1. Он синтезирован в условиях, которые создают возможность образования кислородных вакансий. Реакция синтеза из окислов и углекислых солей имеет вид $1/2\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrCO}_3 + \text{NiO} = \text{LaSrNiO}_{3.5} + \text{CO}_2$. И хотя в процессе спекания и охлаждения образца кислородный баланс выравнивается, мы получаем, скорее всего, соединение $\text{LaSrNiO}_{4-\delta}$ с наибольшим количеством кислородных вакансий δ по сравнению с другими образцами. Термообработка

Таблица 2. Параметры, полученные при подгонке экспериментальных зависимостей $\rho(T)$ образцов А3, В3, С и полупроводниковой части зависимостей образцов А1, А2, В1, В2

| Образец | Вид $\rho(T)$ | ΔT | T_0, K | α, K | $\ln \rho_0$ |
|---------|---|------------|------------------|--------------------|--------------|
| А1 | $\ln \rho = \ln \rho_0 + (T_0/T)^{1/4}$ | 14–42 | 3.46 | | -6.710 |
| | $\ln \rho = \ln \rho_0 + \alpha/T$ | 42–150 | | 17.8 | -6.590 |
| А2 | $\ln \rho = \ln \rho_0 + (T_0/T)^{1/4}$ | 14–48 | 15.00 | | -7.042 |
| | $\ln \rho = \ln \rho_0 + \alpha/T$ | 48–130 | | 18.1 | -6.683 |
| А3 | $\ln \rho = \ln \rho_0 + (T_0/T)^{1/4}$ | 14–50 | 26.36 | | -5.864 |
| | $\ln \rho = \ln \rho_0 + \alpha/T$ | 50–340 | | 57.4 | -5.947 |
| В1 | $\ln \rho = \ln \rho_0 + (T_0/T)^{1/4}$ | 14–46 | 1.95 | | -6.526 |
| | $\ln \rho = \ln \rho_0 + \alpha/T$ | 46–130 | | 14.5 | -6.417 |
| В2 | $\ln \rho = \ln \rho_0 + (T_0/T)^{1/4}$ | 30–85 | 77.20 | | -6.916 |
| | $\ln \rho = \ln \rho_0 + \alpha/T$ | 85–140 | | 19.7 | -6.179 |
| В3 | $\ln \rho = \ln \rho_0 + (T_0/T)^{1/4}$ | 63–99 | $2.2 \cdot 10^3$ | | -7.847 |
| | $\ln \rho = \ln \rho_0 + \alpha/T$ | 99–340 | | 84.32 | -6.518 |
| С | $\ln \rho = \ln \rho_0 + (T_0/T)^{1/4}$ | 87–340 | $82 \cdot 10^6$ | | -19.244 |

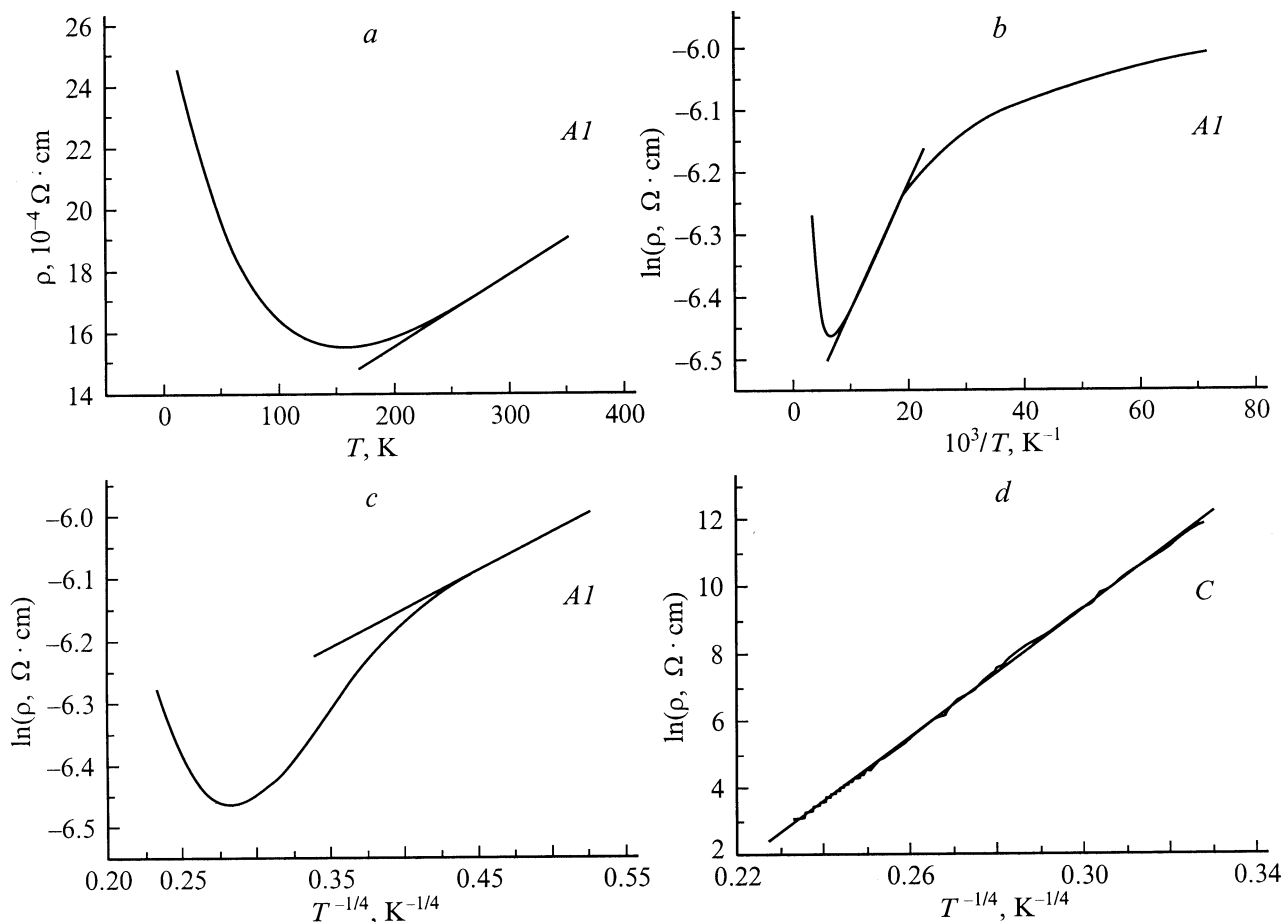


Рис. 3. Некоторые примеры описания экспериментальных зависимостей $\rho(T)$ указанными в табл. 2 моделями. *a-c* — образец A1, области металлической, активационной и моттовской проводимости соответственно; *d* — образец C, моттовская проводимость во всем температурном интервале.

в потоке кислорода приводит к уменьшению δ (образец B1), и удельное сопротивление несколько увеличивается. В результате реакции синтеза из нитратов получается более обогащенная кислородом среда: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{NiO} = \text{LaSrNiO}_4 + 5\text{NO}_2 + \text{O}_2$. Поэтому можно ожидать, что в образце C величина δ будет существенно меньше. Это приводит к большей величине удельного сопротивления образца C по сравнению с образцами A1 и B1. При образовании кислородных вакансий уменьшается количество отрицательно заряженных позиций в структуре. Зарядовая нейтральность образца обеспечивается дополнительными электронами, которые могут быть или локализованы в месте возникшей вакансии, или делокализованы по объему образца. Возможно также уменьшение положительного заряда на части ионов никеля, т.е. образования некоторого количества ионов Ni^{2+} . Можно предположить, что электронный тип проводимости исследованных образцов обусловлен в основном электронами, возникающими при образовании дефектов типа кислородных вакансий. Это заключение косвенно подтверждается рентгеноструктурными данными. Если

считать, что энергия связи апикального кислорода меньше, чем плоскостного, то вакансии должны образовываться в основном в апикальной позиции. Тогда увеличение количества кислородных вакансий будет приводить к некоторому уменьшению параметра c , что совпадает с результатами измерений структурных параметров (см. данные табл. 1).

Будем рассматривать кислородные вакансии как эффективный источник локализации носителей. Характер температурной зависимости удельного сопротивления, а также величины энергии активации и постоянной T_0 в законе Мотта чувствительны к содержанию вакансий в соединении, что обычно наблюдается в легированных полупроводниках. Донорной примесью являются, по-видимому, кислородные вакансии. Они образуют примесную зону, которая расположена близко от дна зоны проводимости. Роль акцепторов, обеспечивающих возможность возникновения в примесной зоне прыжкового механизма, играют, скорее всего, ионы Ni^{2+} . Воздействие случайного потенциала, связанного с точечными зарядовыми дефектами, приводит к возникновению со стороны дна зоны проводимости области энергий, в

которой состояния локализованы. Обозначим через E_C граничную энергию, разделяющую локализованные и нелокализованные состояния (порог подвижности носителей), E_A — нижний край области локализованных состояний. Уровень Ферми находится в примесной зоне, и его расстояние до порога подвижности характеризуется величиной $\Delta = E_C - E_F$, а до нижнего края области локализованных состояний — величиной $\Delta' = E_A - E_F$.

Оценим максимальную концентрацию носителей в исследуемых образцах. По литературным данным [11,12] самая большая величина δ , которую получали в такого типа образцах, равна 0.04, что соответствует 0.02 вакансий на элементарную ячейку. Тогда по нашим оценкам в 1 cm^3 может содержаться до $2.4 \cdot 10^{19}$ вакансий, и среднее расстояние между донорами при их максимальной концентрации составляет $\sim 16.7 \text{ \AA}$, что в 4.4 раза больше, чем постоянная решетки a . Следовательно, во всех изученных случаях образцы остаются слабо легированными и следует ожидать достаточно узкую примесную зону.

При низких температурах прыжковая проводимость описывается законом Мотта, т.е. основной вклад в полупроводниковую проводимость вносят перескоки с переменной длиной прыжка между локализованными состояниями с энергией, близкой к энергии Ферми.

При повышении температуры проводимость имеет характер перескоков на локализованные состояния вблизи края зоны. Температура перехода к активационной проводимости увеличивается при повышении температуры отжига и при отжиге образца в потоке кислорода. Это связано, вероятно, с частичной компенсацией вакансий при отжиге благодаря тепловой диффузии кислорода из окружающей среды или из микрообластей с избыточным содержанием кислорода. Уменьшение количества дефектов структуры приводит к уменьшению области локализованных состояний на краю зоны проводимости и соответственно к уменьшению энергетического интервала Δ' . Отсутствие активационной зависимости в образце *C* (или смещение перехода к активационной зависимости в область высоких температур, выходящих за диапазон измерений) свидетельствует о том, что величина Δ' в нем больше 340 К.

Тепловое возбуждение носителей выше энергии, соответствующей границе между локализованными и нелокализованными состояниями, приводит к металлической проводимости. Малая величина температурного коэффициента $d\rho/dT$ (табл. 1) указывает на то, что длина свободного пробега равна по порядку величины межатомному расстоянию [13].

Исчезновение перехода металл-полупроводник после термообработки в режиме II свидетельствует об увеличении интервала Δ . Оно связано, скорее всего, со смещением уровня Ферми вниз за счет увеличения степени компенсации доноров. По-видимому, в этом режиме отжига активизируется процесс перехода дополнительного количества ионов Ni^{3+} в состояние Ni^{2+} . Это предположение подтверждается возникновением в образце A3

сигнала ЭПР типа II. Его появление свидетельствует о возникновении в структуре магнитных кластеров с нечетным суммарным спином, в состав которых входят как ионы Ni^{3+} так и Ni^{2+} . В частности, характерное для кластеров смешанной валентности уменьшение ширины линии от величин 150–200 мТ до десятков мТ при повышении температуры [14] наблюдается и в нашем случае. Более точная интерпретация сигналов типа II требует дополнительных экспериментов.

При отжиге в режиме I ($T = 500^\circ\text{C}$) процессы изменения состояния носителей затрагивают в основном лишь близкие к поверхности центры. Поэтому параметры образца A2 практически не меняются по сравнению с параметрами образца A1. Это предположение подтверждается возникновением в образце A2 сигнала ЭПР типа I, который обычно приписывают кислородным радикалам O_2^- , образующимся на поверхности оксидов [15]. Для образца B2 термообработка при 500°C приводит к некоторому изменению параметров зависимости $\rho(T)$ по сравнению с образцом B1, хотя переход металл-полупроводник в образце B2 сохраняется. Данное обстоятельство может быть связано с тем, что длительный кислородный отжиг, с помощью которого был получен образец B1 из A1, привел к некоторому увеличению удельного сопротивления, но в поверхностных слоях осталась большая плотность дополнительного кислорода, чем в объеме образца. Диффузия кислорода из поверхностных слоев в глубь образца при отжиге образца B1 в режиме I приводит к изменению параметров $\rho(T)$ для образца B2 по сравнению с B1.

В заключение отметим, что в описанном случае мы имеем, по-видимому, еще один параметр наблюдения перехода металл-полупроводник, связанного с андерсоновской локализацией носителей. Как и в других соединениях [16–18], случайный потенциал, приводящий к андерсоновской локализации на краю зоны, возникает из-за случайного распределения по объему образца точечных зарядовых дефектов (в нашем случае вакансий кислорода, в сульфиде церия вакансий церия, в купратах с $x < 0.05$ кислородных „дырок“).

Список литературы

- [1] R.J. Cava, B. Batlogg, T.T. Palstra, J.J. Krajewski, W.F. Peck, Jr., A.P. Ramirez, L.W. Rupp, Jr. *Phys. Rev.* **B43**, 1, 1229 (1991).
- [2] А.Е. Усачев, В.Е. Петрашень, Ю.В. Яблоков, Т.А. Иванова, Е.Ф. Куковицкий. *ФТТ* **39**, 6, 985 (1997).
- [3] Yu.V. Yablokov, T.A. Ivanova, S.Yu. Shipunova, N.V. Cheshina, I.A. Zvereva, N.P. Bobrysheva. *Appl. Phys. Res.* **2**, 547 (1991).
- [4] K.K. Singh, P. Ganguly, P.P. Edwards, J.B. Goodenough. *J. Phys.: Cond. Matter* **3**, 2479 (1991).
- [5] R.D. Sanches, M.T. Causa, M.J. Sayagues, J.M. Gonzalez-Calber, M. Vallet-Regi, X. Obradors. *Physica* **B190**, 177 (1993).
- [6] T.A. Ivanova, I. Jacyna-Onyszkiewicz, J. Mroziński, R. Troć, Yu.V. Yablokov, V.V. Zelentsov. *Physica* **B304**, 246 (2001).
- [7] Т.А. Иванова, Е.Ф. Куковицкий, А.Е. Усачев, Ю.В. Яблоков. *СФХТ* **5**, 5, 860 (1992).

- [8] П. Эткинс, М. Саймонс. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. Мир, М. (1970). 310 с.
- [9] M.A. Kastner, R.J. Birgenau, C.Y. Chen, Y.M. Chiang, D.R. Gabbe, H.P. Janssen, T. Junk, C.J. Peters, P.J. Picone, Tineke Thio, T.R. Thurston, H.L. Tuller. *Phys. Rev.* **B37**, 1, 111 (1988).
- [10] J. Copalkrishnan, G. Colsmann, B. Reuter. *J. Solid State Chem.* **22**, 145 (1977).
- [11] Y. Takeda, R. Kanno, M. Sdakano, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando, H. Akinaga, K. Takita, J.B. Goodenough. *Mat. Res. Bull.* **25**, 293 (1990).
- [12] J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, Sh. Pei, D.R. Richards, D.C. Hinks. *Phys. Rev.* **B40**, 4, 2187 (1989).
- [13] Н. Мотт, Э. Девис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1974). 472 с.
- [14] V.K. Voronkova, J. Mrozinski, Yu.V. Yablokov. *Z. Phys. Chem.* **201**, 181 (1997).
- [15] A.A. Davydov. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 6, 913 (1991).
- [16] M. Cutler, N.F. Mott. *Phys. Rev.* **181**, 3, 1336 (1969).
- [17] И.Г. Михайлов, Д.П. Моисеев, С.К. Толпыго, С.К. Уварова. *ФНТ* **13**, 9, 985 (1987).
- [18] B. Ellman, H.M. Jaeger, D.P. Katz, T.F. Rosenbaum, A.S. Cooper, G.P. Espinosa. *Phys. Rev.* **B39**, 13, 9012 (1989).