

## Новый сверхпроводник со слоистой кристаллической структурой: оксивисмутид никеля $\text{LaNiO}_{1-\delta}\text{Bi}$

В. Л. Кожевников, О. Н. Леонидова, А. Л. Ивановский, И. Р. Шеин, Б. Н. Гощицкий<sup>+</sup>, А. Е. Карькин<sup>+1)</sup>

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620041 Екатеринбург, ГСП-145

<sup>+</sup> Институт физики металлов Уральского отделения РАН, 620041 Екатеринбург, ГСП-170

Поступила в редакцию 7 мая 2008 г.

Приведены результаты синтеза новой слоистой фазы – оксивисмутид никеля  $\text{LaO}_{1-\delta}\text{NiBi}$  в ряду сверхпроводящих оксидов и ее свойствах в сверхпроводящем и нормальном состояниях. Хотя температура перехода этой фазы в сверхпроводящее состояние  $T_c \sim 4\text{ K}$  значительно меньше достигнутой в настоящее время  $T_c = 55\text{ K}$  в оксиарсениде  $\text{SmO}_{1-\delta}\text{FeAs}$ , сходство кристаллических структур и зависимостей  $\rho(T)$  свидетельствует о том, что механизм, лежащий в основе возникновения сверхпроводящего состояния в оксивисмутиде лантана и оксиарсениде самария, одинаков.

PACS: 71.20.-b, 74.70.-b

Недавнее открытие сверхпроводимости при  $T_c \sim 26\text{ K}$  в оксиарсениде железа  $\text{LaFeOAs}$ , допированном фтором [1], инициировало многочисленные работы, направленные на поиск структурных аналогов с более высокими значениями  $T_c$ , главным образом, путем замещения La другими лантаноидами (Ln), и выяснение возможных механизмов возникновения сверхпроводимости в оксиарсенидах. Следует, однако, отметить, что сверхпроводимость была обнаружена ранее и в оксифосфидах  $\text{LaOFeP}$ ,  $\text{LaNiOP}$ , хотя и при значительно меньших  $T_c \sim 4\text{ K}$  [2, 3]. Таким образом, можно с определенностью утверждать, что роль мышьяка в формировании структуры и собственно сверхпроводящего состояния в слоевых оксидных соединениях не является уникальной. К настоящему времени также надежно установлено, что высокие  $T_c$  в оксиарсениде железа могут быть реализованы не только посредством допирования образцов фтором, но и путем введения дефицита по кислороду. Например, начало перехода по электросопротивлению в  $\text{LaFeO}_{0.85}\text{As}$  и  $\text{SmFeO}_{0.85}\text{As}$  обнаружено при 31.2 и 55 K, соответственно [4]. Кроме того, предсказана [5] и экспериментально подтверждена [4, 6] относительно слабая зависимость  $T_c$  от природы лантаноида.

Оксиарсенид  $\text{LaOFeAs}$  образуется в слоистой тетрагональной кристаллической структуре (пр.г.  $R4/nmm$ ,  $Z = 2$  [7]), где слои (La-O) чередуются со слоями (Fe-As). Согласно DFT вычислениям [8, 9–11], в электронные зоны в  $\text{LaOFeAs}$  вблизи уровня Ферми основной вклад дают состояния слоев (Fe-As), тогда как состояния слоев (La-O) находятся вдали от

уровня Ферми. Опубликованные к настоящему времени работы [5, 12, 13], в которых сделаны попытки понять поведение оксиарсенидов  $\text{LaOMAs}$  ( $M = 3d$  металл), показывают, что изменения межатомных расстояний внутри и вне слоев играют важную роль для оптимизации свойств этих материалов. В настоящей работе мы сообщаем о результатах синтеза новой слоистой фазы  $\text{LaO}_{1-\delta}\text{NiBi}$  и ее свойствах в сверхпроводящем и нормальном состояниях.

Предварительно мы провели вычисления зонной структуры серии фаз  $\text{LaOMBi}$ , где  $M = \text{Sc}, \text{Ti} \dots \text{Ni}, \text{Cu}$ , с помощью полнопотенциального метода LAPW+lo, код WIEN2k [14], с использованием обменных градиентных поправок (GGA) в обменно-корреляционный потенциал в форме PBE [15]. Вычисления выполнены с полной оптимизацией решетки, включающей внутренние координаты,  $z_{\text{La}}$  и  $z_{\text{Bi}}$ , которые, соответственно, определяют внутрислоевые расстояния La-O и M-Bi [7]. Вычисления выполнены для немагнитного (NM) и ферромагнитного (FM) состояний. По сравнению с  $\text{LaOMAs}$  [13], постоянные решетки для соответствующих оксивисмутидов на 2–7% больше, что определяется различием между атомными радиусами висмута (1.82 Å) и мышьяка (1.48 Å). Вычисленные энергии стабилизации ( $\Delta E$ ) FM состояния относительно NM состояния,  $\Delta E_{(\text{FM-NM})} = E_{\text{FM}}^{\text{tot}} - E_{\text{NM}}^{\text{tot}}$ , магнитный момент на  $3d$  атоме показаны на рис.1.

Видно, что четко выделяются две группы оксивисмутидов: немагнитные фазы с  $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Ni}$  and  $\text{Cu}$ , и все другие, для которых основным (наиболее стабильным) является магнитное состояние. Для последних наблюдается монотонный рост магнитных

<sup>1)</sup>e-mail: karkin@uraltc.ru

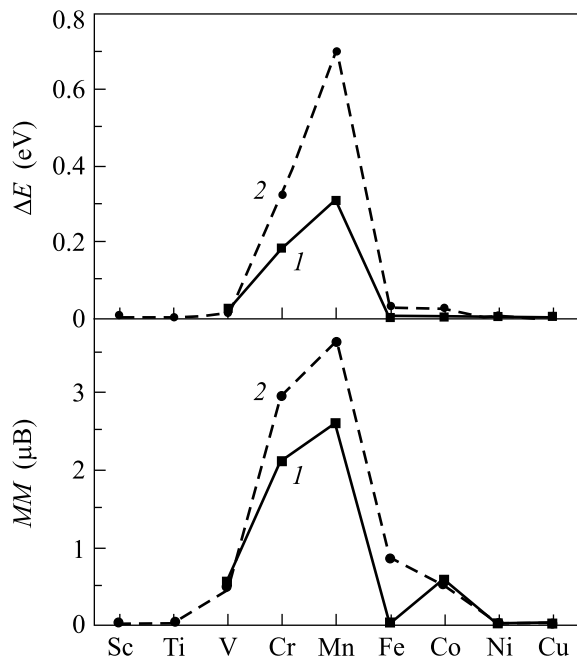


Рис.1. Магнитные моменты на  $3d$  атомах и энергии стабилизации FM состояний относительно NM состояний в  $\text{LaOMBi}$ , где  $M = \text{Sc, Ti, V, \dots, Ni, Cu}$  (2, пунктирные линии), в сравнении с  $\text{LaOMAs}$  [13] (1, сплошные линии)

моментов в  $\text{LaOMBi}$  при переходе от  $\text{V}$  к  $\text{Mn}$ , что соответствует преимущественному заполнению состояний со спином вверх, тогда как большая часть состояний со спином вниз остается пустой. Наибольший момент наблюдается в  $\text{LaOMnBi}$ . В конце  $3d$  ряда ( $\text{Fe}$  и  $\text{Co}$ ) заполнение  $3d$  зон со спином вниз начинает увеличиваться, и это приводит к монотонному уменьшению магнитных моментов. Спиновое расщепление полностью исчезает в  $\text{LaONiBi}$ . Таким образом, электронные и магнитные свойства  $\text{LaOMBi}$  [16] и  $\text{LaOMAs}$  [13] весьма подобны. В то же время, замещение мышьяка на висмут приводит к увеличению объема элементарной ячейки, а также к ряду особенностей в электронных и магнитных состояниях мышьяк- или висмутсодержащих фаз. В частности, согласно расчетам, “пограничной” фазой между магнитными и немагнитными оксиарсенидами является  $\text{LaOFeAs}$ , тогда как в ряду оксивисмутидов –  $\text{LaONiBi}$ .

Основываясь на этих результатах, мы сделали попытку синтеза систем  $\text{LaO}_{1-\delta}\text{NiBi}$  и  $\text{LaO}_{1-\delta}\text{FeBi}$ . Процедура синтеза включала получение  $\text{LaBi}$  путем сплавления высокочистых металлов  $\text{La}$  и  $\text{Bi}$  на начальной стадии. Далее порошки карбонильного никеля или железа, а также соответствующих оксидов, добавлялись к прекурзору  $\text{LaBi}$  в номинальной про-

порции, соответствующей  $\delta = 0.2$ . Затем смеси тщательно гомогенизировали и прессовали в виде таблеток. Таблетки заворачивали в танталовую фольгу и помещали в кварцевые ампулы, которые затем вакуумировали и запаивали. Ампулы отжигались при  $800^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Процедура повторялась несколько раз.

По данным рентгеновской дифракции ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение), в синтезированных образцах  $\text{LaO}_{1-\delta}\text{NiBi}$  присутствует около 5% примесных фаз, рис.2. Дифракционные пики индексируются в пространст-

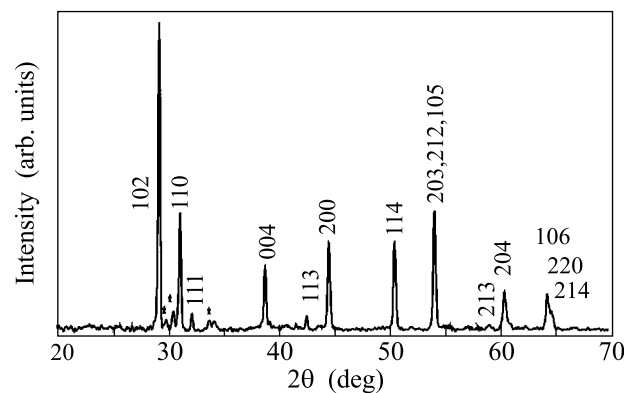


Рис.2. Порошковая дифрактограмма образца с номинальным составом  $\text{LaO}_{0.8}\text{NiBi}$ . Примеси показаны звездочками

венной группе  $P4/nmm$ , параметры тетрагональной элементарной ячейки равны  $a = 4.073$  и  $c = 9.301 \text{ \AA}$ . В образцах  $\text{LaO}_{1-\delta}\text{FeBi}$  содержание основной фазы составляло лишь немногим более 50%; параметры решетки:  $a = 4.071$  и  $c = 9.296 \text{ \AA}$ .

Электросопротивление  $\rho$  и коэффициент Холла  $R_H$  измеряли стандартным 4-контактным методом в интервале температур 1.5–300 К и в магнитных полях до 13.6 Тл.

Образцы  $\text{LaO}_{1-\delta}\text{NiBi}$  показывают узкий сверхпроводящий переход. Электросопротивление обращается в нуль при  $T = 4.2 \text{ K}$ , почти 100%-ное экранирование наблюдается при  $T \leq 3 \text{ K}$ . Второе критическое поле  $H_{c2}$ , определенное по 90% от электросопротивления в нормальном состоянии, показывает приблизительно линейную температурную зависимость с наклоном  $dH_{c2}/dT \approx 1 \text{ Тл/К}$ , рис.3. Эта величина того же порядка, что в оксиарсениде  $\text{LaONiAs}$  [17]. В образцах с номинальным составом  $\text{LaO}_{1-\delta}\text{FeBi}$ ,  $\delta = 0.2$ , сверхпроводимость отсутствует при  $T \geq 1.5 \text{ K}$ , что подтверждает выводы работы [16].

Температурные зависимости  $\rho$  (рис.3) и  $R_H$  (рис.4) в  $\text{LaO}_{0.8}\text{NiBi}$  показывают довольно сложное поведение, отражающее многозонный характер элек-

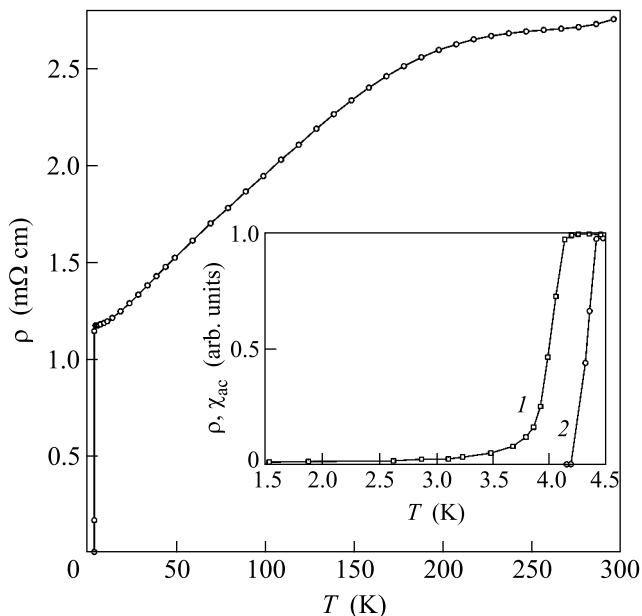


Рис.3. Температурная зависимость электросопротивления образца  $\text{LaO}_{0.8}\text{NiBi}$ . На вставке показаны сверхпроводящие переходы по данным измерений  $ac$ -восприимчивости (1) и электросопротивления (2)

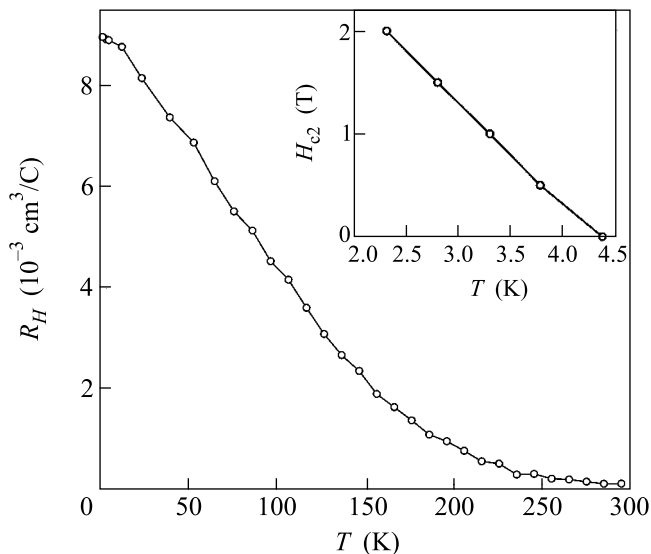


Рис.4. Температурная зависимость коэффициента Холла для образца  $\text{LaO}_{0.8}\text{NiBi}$  в магнитном поле 13.6 Тл. На вставке показана температурная зависимость второго критического поля

тронных состояний. Величина  $R_H$  положительна при низких температурах и стремится к нулю при температурах порядка комнатной. Похожее изменение  $R_H(T)$  наблюдали в легированном стронцием соединении  $\text{LaOFeAs}$  [18]. Это свидетельствует о присутствии носителей электронного типа, вклад

которых в транспорт увеличивается с ростом  $T$ , чем, по-видимому, и объясняется выполаживание зависимости  $\rho(T)$  при высоких температурах. Отметим, что если величина электросопротивления в плоскости  $ab$  много меньше соответствующей величины в направлении  $c$ ,  $\rho_{ab} \ll \rho_c$ , то измеренная зависимость  $\rho(T)$  должна близко воспроизводить температурную зависимость  $\rho_{ab}(T)$ .

В заключение отметим, что нами синтезированы оксивисмутиды  $\text{LaO}_{0.8}\text{NiBi}$  ( $T_c = 4.4$  K) и  $\text{LaO}_{0.8}\text{FeBi}$  (сверхпроводимость отсутствует при  $T \geq 1.5$  K). Свойства сверхпроводящего и нормального состояний в  $\text{LaO}_{0.8}\text{NiBi}$  похожи на свойства оксиарсенидов. Это позволяет предполагать, что механизм возникновения сверхпроводящего состояния является универсальным для всего семейства оксиниктидов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программ фундаментальных исследований Президиума РАН “Квантовая макрофизика” и “Влияние атомно-кристаллической и электронной структур на свойства конденсированного состояния”, гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 07.02.00020 и Государственного контракта # 02.518.11.7026.

1. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
2. Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **128**, 10012 (2006).
3. T. Watanabe, H. Yanagi, T. Kamiya et al., *Inorg. Chem.* **46**, 7719 (2007).
4. Zhi-An Ren, Guang-Can Che, Xiao-Li Dong et al., *cond-mat/arXiv:0804.2582v2* (2008).
5. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, and M. V. Sadovskii, *cond-mat/arXiv:0801.1239v1* (2008).
6. Wei Lu, Xiao-Li Shen, Jie Yang et al., *cond-mat/arXiv:0804.3725v1* (2008).
7. B.I. Zimmer, W. Jeitschko, J.H. Albering et al., *J. Alloys Comp.* **229**, 238 (1995).
8. I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, *cond-mat/arXiv:0803.2740v1* (2008).
9. K. Haule, J.H. Shim, and G. Kotliar, *cond-mat/arXiv:0803.1279v1* (2008).
10. C. Cao, P.J. Hirschfeld, and H.P. Cheng, *cond-mat/arXiv:0803.3236v1* (2008).
11. F. Ma and Z.Y. Lu, *cond-mat/arXiv:0803.3286v1* (2008).
12. G.F. Chen, Z. Li, D. Wu et al., *cond-mat/arXiv:0803.3790v1* (2008).
13. G. Xu, W. Ming, Y. Yao et al., *cond-mat/arXiv:0803.1282v2* (2008).

14. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna, 2001.
15. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
16. I. R. Shein, V. L. Kozhevnikov, and A. L. Ivanovskii, *cond-mat/arXiv:0804.4064v1* (2008).
17. Z. Li, G. F. Chen, J. Dong et al., *cond-mat/arXiv:0803.2572v1* (2008).
18. H. H. Wen, G. Mu, L. Fang et al., *cond-mat/arXiv:0803.3021v1* (2008).