

СЛАБЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИЗМ И УПОРЯДОЧЕНИЕ КИСЛОРОДА В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$

А.А.Никонов, О.Е.Парфенов, А.А.Захаров
Российский научный центр "Курчатовский институт"
123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 26 июня 1997 г.

Методами дифференциальной магнитной восприимчивости и рентгеновской дифракции исследованы изменения магнитных свойств и структуры, возникающие при допировании кислородом монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ $0 < x < 0.015$. Обнаружено, что появление слабого ферромагнетизма, проявляющегося в слабых полях $H < 50$ Э, сопровождается понижением симметрии решетки, вызванным упорядочением кислорода.

PACS: 61.66.-f, 74.72.Dn, 75.25.+z

В нашей предыдущей работе [1] было обнаружено существование слабого ферромагнетизма (FM) в слабодегированных кристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ в полях $H < 50$ Э. В тоже время известно, что в стехиометрическом La_2CuO_4 из-за различия магнитной и кристаллографической элементарных ячеек в нулевом и слабом магнитном поле спонтанный FM момент возникнуть не может. В работе [2] на основе симметричного анализа была определена слабо неколлинеарная AF-магнитная структура стехиометрического La_2CuO_4 . Было показано, что в сильном магнитном поле возможен переход первого рода в слабо-FM фазу. В сильном магнитном поле в результате переворота спинов меди магнитная симметрия повышается и согласуется с кристаллографической, что приводит к появлению слабого $10^{-3} \mu_B/\text{Cu}$ FM-момента направленного вдоль оси c [3]. Однако согласования решеток можно добиться понижением симметрии кристаллической решетки с помощью упорядочения примесного кислорода по определенным позициям в элементарной ячейке La_2CuO_4 .

Целью данной работы является установление корреляции аномальных магнитных свойств монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ со структурными изменениями кристаллической решетки, возникающими при допировании кислородом, с помощью измерения магнитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ в слабом магнитном поле и рентгеноструктурного анализа.

Магнитная восприимчивость измерялась с помощью метода двойного синхронного детектирования [7]. Во время измерений образец находится в слабом переменном поле $h = h_0 \sin(\omega t)$, $h_0 = 3$ Э, $f = 3$ кГц. Диапазон изменения температуры $80 < T < 350$ К. Рентгеновский дифракционный анализ проведен на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, специальной системой коллиматоров и LiF-монохроматора. Для подавления высших гармоник напряжение на рентгеновской трубке выбрано 16 кВ, так как $U(\lambda/2) = 17.7$ кВ.

Измерения проводились на тех же кристаллах N1 и N2, что и в работе [1]. Как было показано с помощью магнитных и резистивных измерений, рентгеноструктурного анализа в [4], а также с помощью нейтронного рассеяния [5], кристаллы типа N1, выращенные методом раствора-расплава, имеют высокую степень совершенства, что обеспечивает очень малую подвижность кислорода. Образец N2 выращен безтигельным методом зонной плавки. Кристаллы, выращенные этим методом, имеют менее совершенную структуру, и

избыточный кислород в них имеет большую подвижность. В этом образце при $T < 280$ К происходит расслоение на диэлектрическую-АФМ и металлическую фазы, образец становится сверхпроводящим при $T_c = 30$ К. Концентрация избыточного кислорода в кристаллах определялась с помощью рентгеноструктурного анализа по параметрам решетки c , измеренным при комнатной температуре с использованием данных работы [6]. Полученные значения для $c_1 = 13.144(1)$ и $c_2 = 13.148(1)$, и $x_1 \approx 0.01$ и $x_2 \approx 0.015$. Температуры Нееля определенные по максимумам $\chi(T_N)$, были $T_{N1} = 245$ К и $T_{N2} = 235$ К. Массы образцов $m_1 = 0.19$ и $m_2 = 0.14$ гр.

Наши измерения $\chi(T)$ в слабых полях $1 < H < 100$ Э слабодопированных монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ [1] показали появление остаточного FM-момента направленного вдоль оси c . Величина этого момента составляет $\approx 0.1\%$ от слабо-FM момента, полученного в сильном поле в [3]. Анализ зависимостей $\chi(T, H)$ позволяет предположить, что наблюдаемая аномалия в области T_N является проявлением магнитного фазового перехода, отличающегося от известного магнитного перехода в АФ-магнитную фазу со скрытым слабым ферромагнетизмом.

В ходе измерений $\chi(T)$ образца N1 нами было обнаружена зависимость аномалии от времени и температуры низкотемпературного отжига, коррелирующая с изменением параметров решетки. Процессы перераспределения сверхстехиометрического кислорода в N1 сильно замедлены, что и позволило нам наблюдать временные зависимости аномалии. Многочисленные отжиги при температурах меньших температуры структурного тетра-орто превращения $T < T_{T-O} \approx 220^\circ\text{C}$ [4], приводят к медленному росту высоты пика без изменения T_N и ширины пика. Но всего одного часа отжига при $T > T_{T-O}$ достаточно для уменьшения высоты пика более чем в два раза. На рис.1а показано изменение аномалии образца N1, находящегося на воздухе в течение одного года. Высота магнитного пика коррелирует с изменением орторомбического искажения $a - b$, при этом $c = \text{const}$ см. вставку рис.1а. Предполагая, что изменение аномалии связано с движением кислорода, и используя метод [8], из зависимости высоты пика от времени при разных температурах отжига, мы получили значения энергии активации диффузии кислорода $E_a \approx 0.2$ эВ. Это совпадает со значениями E_a , полученными для диффузии кислорода в плоскости ab в работах [9].

В образце N2 кислород очень легко двигается, что приводит к фазовому расслоению на обедненную кислородом АФ-магнитную и обогащенную кислородом металлическую фазы [10]. Поэтому в отличие от N1, в образце N2 существует сильная зависимость аномалии от скорости охлаждения при $T < 295$ К, что показано на рис.1б. Быстрое захлаживание подавляет процесс образования металлической фазы и приводит к увеличению АФ-магнитного объема. Медленное охлаждение до температуры жидкого азота проводилось со скоростью меньше 0.5 К/мин. Быстрое захлаживание проводилось резким опусканием образца от комнатной температуры непосредственно в жидкий азот. В идеале закалка должна приводить к сдвигу аномалии до температуры, соответствующей T_N более однородного распределения кислорода с $x = 0.015$ ($T_N \approx 200$ К). Но, благодаря тому, что при $T > 180$ К кислород становится подвижным [11], при измерении происходит частичное фазовое расслоение. Повидимому это является причиной появления у аномалии шлейфа в интервале температур $200 \text{ К} < T < T_N$.

Как было уже отмечено, для возникновения FM-момента в АФ-магнетике, необходимо симметричное согласование магнитной и кристаллической решеток.

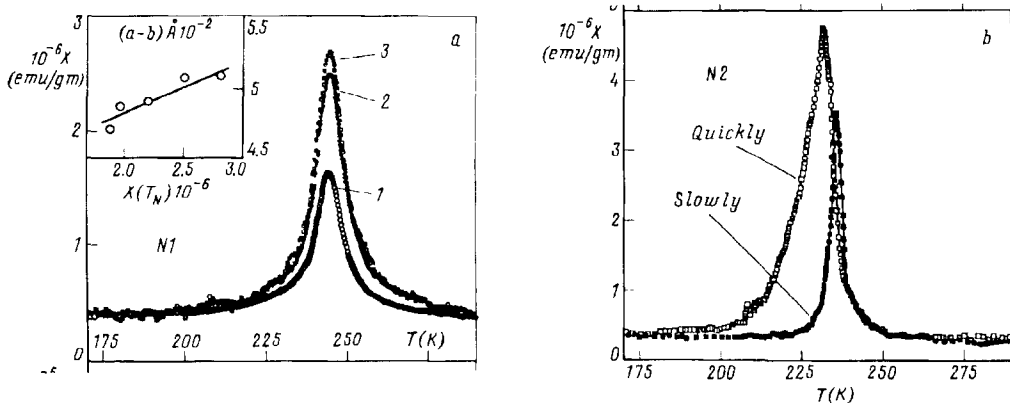


Рис.1. а) Зависимости $\chi(T)$ образца N1, измеренные в разное время в течение одного года. 1 - 0, 2 - 4920, 3 - 6048 ч. На вставке показана корреляция высоты магнитного пика и орторомбического искажения $a - b$. б) Зависимость $\chi(T)$ образца N2, полученная при разных скоростях захлаживания

Но магнитная решетка стехиометрического La_2CuO_4 - примитивная, а кристаллическая - базоцентрированная ($Abma$). Упорядочение примесного кислорода может привести к понижению кристаллографической симметрии от $Abma$ до примитивной, что в свою очередь, должно привести к появлению "сверхструктурных" (запрещенных для $Abma$) рефлексов. Изменение симметрии при допировании кислородом подтвердилось проведенным при комнатной температуре рентгеноструктурным анализом образцов N1, N2, который указывает на появление рефлексов типа (330), характерных для примитивной орторомбической решетки Браве. На рис.2 показаны рефлекссы (330) для образцов N1, N2. Для кристалла N2 были найдены сверхструктурные рефлекссы (103) и (309), нарушающие A-базоцентрировку. Отношение интенсивности сверхструктурных рефлекссов и основных брегговских пиков было порядка $2 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$. Считая, что уширение сверхструктурных рефлекссов обусловлено размерами доменов новой фазы, для N2 можно по формуле Шеррера оценить длину когерентности в плоскости ab и вдоль c - 200 Å и 100 Å соответственно. По направлениям $(h00)$, $(0k0)$, $(00l)$ и $(q0q)$ сверхструктурных рефлекссов на уровне чувствительности установки ($< 10^{-7}\%$ от основных брегговских пиков) не найдено.

Таким образом, в данной работе показано, что поведение аномалии $\chi(T)$, измеренной в слабом поле, связано не только с количеством примесного кислорода, но и с его распределением в орторомбической кристаллической решетке La_2CuO_4 . Возможен следующий механизм упорядочения кислорода в La_2CuO_4 . В орторомбической фазе ($Abma$) для нестехиометрического кислорода существуют две неэквивалентные, прежде всего к повороту октаэдров двух соседних плоскостей, позиции в элементарной ячейке [12]. В тетрагональной решетке неэквивалентности позиций для кислорода нет. Отжиг, при температурах выше T_{T-O} , приводит к тому, что кислород занимает все возможные позиции с равной вероятностью. Ниже T_{T-O} такое распределение может стать энергетически невыгодным, и кислород путем диффузии упорядочивается по решетке. Перераспределение кислорода по двум позициям создает неэквивалентность

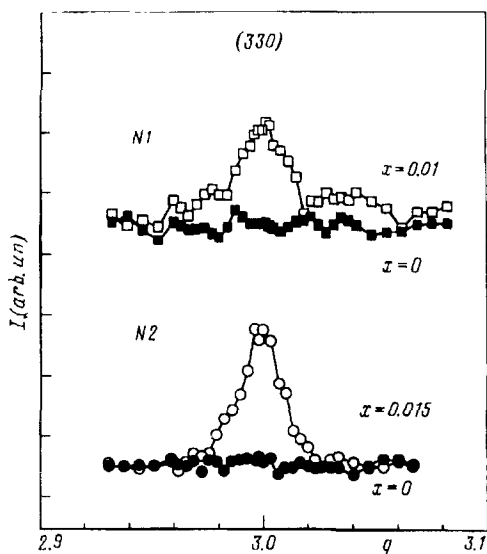


Рис.2. Рентгенструктурные рефлексы (330) для образцов N1 и N2 с разным содержанием кислорода. Профили сняты в направлении $[qq0]$

и магнитных подрешеток, вызывая, тем самым, нескомпенсированный момент вдоль оси c .

Итак, допирование малым количеством кислорода кристаллов La_2CuO_4 вызывает структурное превращение, при котором меняется симметрия решетки от базоцентрированной к примитивной орторомбической. Точная кристаллографическая группа пока не определена, но, по нашему мнению, она должна удовлетворять условию существования ферромагнетизма в слабом магнитном поле со спонтанным ФМ-моментом, направленным вдоль оси c . Для выяснения этого вопроса предполагается продолжение исследования структуры с помощью рентгеноструктурного анализа и нейтронного рассеяния.

Авторы благодарят Бажана А.Н., Красноперова Е.П., Нагаева Э.Л., Цетлина М.Б. за проявленный интерес и ценные замечания. Работа выполнена в рамках проекта 96019 "Микрорасслоение" Государственной программы ВТСП.

1. А.А.Захаров, А.А.Никонов, О.Е.Парфенов, Письма в ЖЭТФ **64**, 152 (1996).
2. А.С.Боровик-Романов, А.И.Буздин, Н.М.Крейнес, С.С.Кротов, Письма в ЖЭТФ **47**, 600 (1988).
3. А.Н.Бажан, В.Н.Бевз, В.А.Мержанов и др., Письма в ЖЭТФ **48**, 21 (1988); Tineke Thio, T.R.Thurston, N.W.Preyer et al., Phys. Rev. **38**, 905 (1988); K.Fukuda, M.Sato, S.Samato et al., Sol. St. Com **63**, 811 (1987); D.C.Johnston et al., Physica C **153-155**, 572 (1988); Cheong S-W., J.D.Thompson, and Z.Fisk, Phys. Rev. B **37**, (1988).
4. А.А.Захаров, А.А.Никонов, and О.Е.Парфенов et al., Physica C **223**, 157 (1994).
5. А.М.Балгуров, V.Yu.Pomjakushin, V.G.Simkin, and A.A.Захаров, Physica C **272**, 277 (1996).
6. J.C.Grenier, N.Lagueyte, A.Wattianx et al., Physica C **202**, 209 (1992).
7. А.А.Никонов, Inst. Exper Tech. **38**, 807 (1995).
8. F.C.Chou and D.C.Johnston, Phys. Rev. B **54**, 572 (1996).
9. A.P.Reyes, P.C.Hammel, E.T.Ahrens et al., J. Phys. Chem. Solids **54**, 1393 (1993); S.Rubini, F.Borsa, and P.Canfield, Physica C **235-240**, 1717 (1994).
10. E.L.Nagaev, Z. Phys. B **98**, 59 (1995).
11. P.C.Hammel, A.P.Reyes, S-W.Cheong et al., Phys. Rev. Lett. **71**, 440 (1993).
12. B.Morosin, G.H.Kwei, J.E.Schinger et al., Phys. Rev. B **44**, 7673 (1991).