

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$

А.М.Балагуров, А.А.Захаров*, В.Ю.Помякушин¹⁾, В.Г.Симкин

Объединенный институт ядерных исследований
141980, Дубна, Россия

*Российский научный центр "Курчатовский Институт"
123182, Москва, Россия

Поступила в редакцию 9 июля 1996 г.

На нейтронном дифрактометре высокого разрешения исследованы монокристаллы соединения $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ с $y=0.03$ и 0.04 в области температур $10 < T < 293$ К. Концентрация избыточного кислорода y находится в области щели растворения, однако кристалл с $y = 0.03$ не испытывает фазового разделения (ФР) – однородное распределение кислорода в нем сохранялось во всем исследованном температурном интервале. В кристалле с $y = 0.04$ наблюдалось явление макроскопического ФР, анализ зависимостей ширины порядков отражения от межплоскостного расстояния позволил определить размеры когерентных областей обеих сосуществующих фаз: (970 ± 30) Å в направлении тетрагональной оси c и (1460 ± 45) Å в базисной плоскости.

PACS: 61.12.Gz, 64.80.Eb

Известно [1], что на фазовой диаграмме соединения $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ в координатах (T, y) существует область температур и концентраций, где оно становится неустойчивым относительно распада на некоторые стехиометрические фазы, и этот распад происходит благодаря высокой подвижности избыточного кислорода в исходном состоянии. Было обнаружено [2–4], что фазовая диаграмма монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ высокого качества существенно отличается от предложенных ранее, например, в [5]. По данным электронной микроскопии [6] механизм распада $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ является спинодальным, то есть без образования зародышей новой фазы на начальном этапе. Однако из теории распадов твердых растворов известно, что, кроме такой области абсолютной неустойчивости системы, существует интервал температур и концентраций, где распад происходит по нуклеационному механизму и кинетика процесса становится важной. В этом случае фазовая диаграмма должна зависеть от качества исследуемых кристаллов и подвижности в них избыточного кислорода. Так, в работах [2, 4] изучались образцы $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ из серии монокристаллов, выращенных в термодинамически равновесных условиях методом раствора–расплава. Кристаллы были допированы сверхстехиометрическим кислородом в камере высокого давления и содержали $y = 0.030(5)$ (кристалл $L1$) и $y = 0.040(5)$ (кристалл $L2$). Оба кристалла демонстрировали сверхпроводящие свойства с $T_c = 12$ и 26 К соответственно, но макроскопическое фазовое разделение (ФР) при понижении температуры наблюдалось только в кристалле $L2$, тогда как в кристалле $L1$ это явление отсутствовало. Кристалл $L2$, по данным магнитной восприимчивости имеет температуру Нееля $T_N = 250$ К, а кристалл $L1$, по результатам μSR -измерений [4], переходит в состояние с замерзшими электронными моментами меди типа спинового стекла ниже температуры замерзания $T_g = 8$ К. В [2]

¹⁾e-mail: pomjakus@nu.jinr.dubna.su

декомпозиция кристалла $L2$ на области с разным фазовым составом и ее отсутствие в кристалле $L1$ фиксировались только по рентгеновским измерениям расщепления дифракционных пиков и температурной зависимости параметров элементарной ячейки. Изучение этих кристаллов методом нейтронной дифракции, предпринятое в настоящей работе позволило сделать заключение об объеме наблюдаемых эффектов и получить более подробную информацию о фазовых состояниях кристаллов и соответствии их структур предполагаемым фазам. Кроме того, высокое разрешение дифрактометра дало возможность прямого определения размеров доменов обеих сосуществующих фаз.

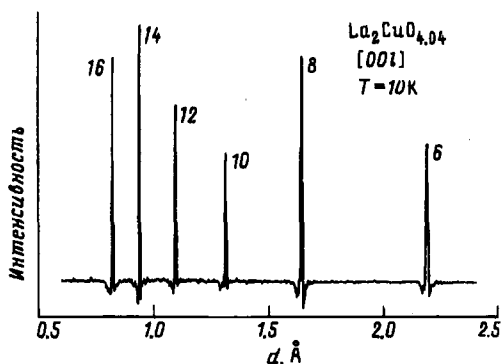


Рис.1. Дифракционный спектр от плоскости (001) кристалла $\text{La}_2\text{CuO}_{4,04}$. Цифры означают номера порядков отражения. Характерные выедания у основания пиков связаны с особенностями регистрации данных на фурье-дифрактометре

Эксперименты выполнены на фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР) [7] на импульсном реакторе ИБР-2 в Дубне. ФДВР является корреляционным нейтронным спектрометром с использованием быстрого фурье-прерывателя для модуляции интенсивности нейтронного пучка и обратного метода времени пролета для регистрации рассеянных нейтронов. Разрешение ФДВР по межплоскостному расстоянию d_{hkl} определяется максимальной скоростью вращения прерывателя и в настоящем эксперименте составляло около 0.15% в области $d_{hkl} \approx 1$ Å. Дифракционные спектры измерялись при комнатной температуре и $T = 10$ К в направлениях (001) и (h00) обратной решетки в диапазоне d_{hkl} от 0.7 до 3.5 Å. При этом хорошо наблюдались 6 порядков отражения от плоскости (001) (рис.1) и 4 порядка отражения от плоскости (100). Для кристалла $L2$ дополнительно спектры были измерены при нескольких температурах в диапазоне от 10 до 293 К.

Кристаллы $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ при температуре выше 400 К находятся в тетрагональной фазе $I4/mmm$, при охлаждении они испытывают структурный фазовый переход в низкосимметричную ромбическую фазу $Bmab$, при котором кристалл вследствие трансформационного двойникования в плоскости (a, b) разбивается на домены с 90° ориентацией кристаллографических осей. Дальнейшее охлаждение кристалла $L2$ приводит к возникновению двухфазного состояния, состоящего (согласно [5]) из областей, сохранивших симметрию $Bmab$, и областей с симметрией, соответствующей пространственной группе $Fmmm$. Дифракционное проявление этих двух переходов можно видеть на рис.2, где представлены участки спектра от $\text{La}_2\text{CuO}_{4,04}$ при комнатной температуре, когда наблюдается расщепление узла обратной решетки на две компоненты (h00) и (0k0), и при $T = 10$ К, при которой видно дополнительное расщепление узла (0k0) на два пика. Узлы (001) в кристалле $L2$ являются одиночными для обоих доменных состояний, но аналогично узлам (0k0) расщепляются на две компоненты при охлаждении образца. Площади пиков компонент, отвечающих

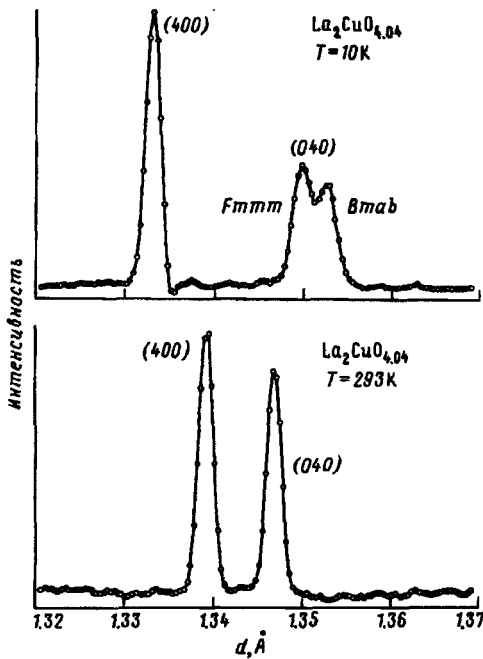


Рис.2

Рис.2. Участок дифракционного спектра кристалла $L2$ в области пиков (400) и (040) при комнатной температуре $T = 293\text{K}$ и $T = 10\text{K}$. Два пика при $T = 293\text{K}$ отвечают наличию в кристалле 90° доменов фазы $Btab$. При $T = 10\text{K}$ пик (040) расщеплен вследствие возникновения двухфазного состояния $Btab + Fmtm$. При этой температуре параметры a элементарных ячеек этих фаз совпадают, а параметры b отличаются на $\approx 0.0112\text{Å}$.

Рис.3. Зависимость относительной ширины порядков отражения $(00l)$ кристаллов $L1$ и $L2$ от межплоскостного расстояния для $T = 293\text{K}$ и $T = 10\text{K}$.

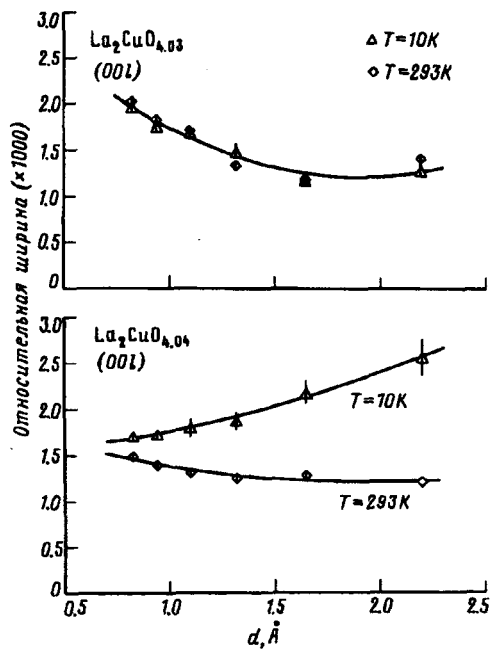


Рис.3

фазам и $Fmtm$ и $Btab$, соотносятся как 1.3 ± 0.1 , что соответствует приблизительно 60% объемной доле богатой кислородом фазы $Fmtm$ в расслоенном состоянии. Кристалл $L1$ при комнатной температуре также содержал домены обеих ориентаций, но, в отличие от $L2$, при охлаждении расщепления пиков $(0k0)$ и $(00l)$ в нем не происходило. В таблице 1 представлены параметры элементарных ячеек, определенные методом Ритвельда, соответствующие описанным выше состояниям кристаллов.

Для обоих кристаллов была сделана попытка уточнения координат атомов по интенсивностям дифракционных пиков. Однако в виду малого количества экспериментальных точек мы можем только констатировать, что интенсивности пиков хорошо описываются набором координат для фаз $Btab$ и $Fmtm$, представленных в работе [1].

Заметные эффекты проявились при анализе ширин дифракционных пиков. При комнатной температуре ширины пиков обоих кристаллов полностью определялись функцией разрешения дифрактометра с параметрами, соответствующими условиям эксперимента. При $T = 10\text{K}$ ширины пиков от кристалла $L2$ существенно возрастали, тогда как для кристалла $L1$ ширины пиков, измеренные при обоих значениях температуры, практически совпадали (рис.3).

Таблица²⁾

	Кристалл L2			Кристалл L1	
	<i>Btab</i> <i>T</i> = 293 К	<i>Btab</i> <i>T</i> = 10 К	<i>F_{ттт}</i> <i>T</i> = 10 К	<i>Btab</i> <i>T</i> = 293 К	<i>Btab</i> <i>T</i> = 10 К
<i>a</i> , Å	5.35574(2)	5.33208(2)	5.33208	5.35778(2)	5.33540(2)
<i>b</i> , Å	5.38666(3)	5.40993(6)	5.39874(5)	5.39604(15)	5.40971(4)
<i>c</i> , Å	13.17384(10)	13.11426(23)	13.14087(22)	13.16043 (13)	13.11516(10)
<i>r</i>	0.577	1.449	1.242	0.712	1.383

Предполагая, что полная ширина пика W является результатом свертки функции разрешения дифрактометра и вклада от кристалла и эти функции могут быть хорошо аппроксимированы гауссианами, можно записать $W^2 = W_0^2 + W_c^2$, где W_0 – ширина функции разрешения дифрактометра, W_c – ширина функции распределения, связанной с вкладом от кристалла. Полагая еще, что при комнатной температуре W_c существенно меньше, чем W_0 , можно, комбинируя данные при комнатной температуре и при $T = 10$ К, определить W_c или, переходя в шкалу межплоскостных расстояний, величину Δd_c .

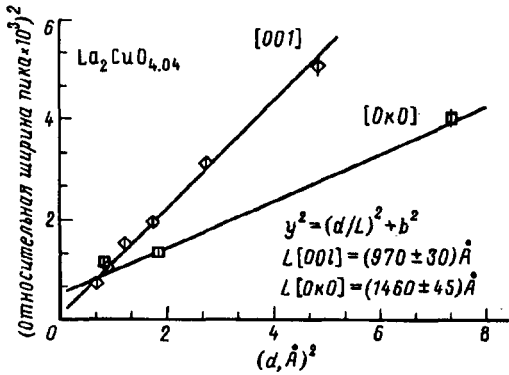


Рис.4. Вклад в ширину дифракционных пиков, связанный с конечными размерами областей, занятых фазами *Btab* и *F_{ттт}*, и с дисперсией параметров элементарной ячейки

Известно, что причинами, приводящими к уширению дифракционных пиков, являются конечные (малые) размеры когерентных областей, дающих дифракционную картину, и дисперсия межплоскостных расстояний, связанная с дисперсией параметров элементарной ячейки. Простые рассуждения показывают, что в первом случае относительное уширение дифракционного пика есть $(\Delta d/d)_s \approx d/L$, L – характерный размер области, а во втором случае $(\Delta d/d)_d = \text{const}$. В предположении, что суммарное уширение Δd_c дифракционного пика является сверткой этих двух эффектов, получаем для него $(\Delta d_c/d)^2 = (d/L)^2 + \text{const}^2$. Соответствующие зависимости для порядков отражения от плоскостей $(0k0)$ и $(00l)$ приведены на рис.4, где показаны экспериментальные точки и проведенные через них по методу наименьших квадратов прямые. Из наклона прямых определяются средние размеры когерентных областей в соответствующем направлении, которые оказались равными (970 ± 30) Å для $(00l)$ и (1460 ± 45) Å в базисной плоскости. Для полуширин Δb и Δc распределений, характеризующих неопределенности параметров элементарной ячейки b и c , получено значение 0.004 Å для обоих параметров. Размеры

²⁾Параметры элементарных ячеек фазы *Btab* при комнатной температуре и $T = 10$ К для кристаллов L1 и L2 и фазы *F_{ттт}* при 10 К для кристалла L2. Параметр a кристалла L2 при 10 К в обеих фазах одинаков. В нижней строке таблицы приведено значение ромбического искажения $r = 200(b - a)/(b + a)$.

когерентных областей в пределах экспериментальных погрешностей одинаковы для обеих фаз. Сравнение параметров элементарной ячейки соответствующих этим двум фазам при $T = 10$ К с концентрационными зависимостями параметров, приведенными в работе [5] дает концентрацию кислорода $y = 0.06$ в фазе $Fm\bar{m}m$, что согласуется с соотношением объемов фаз, определенных по интенсивностям соответствующих отражений. В дифракционной работе [1] размеры областей металлической фазы $Fm\bar{m}m$ в порошковом образце с содержанием кислорода $y = 0.03$ были оценены как большие 3000 Å. В другом дифракционном эксперименте [8], выполненном с монокристаллическим образцом, размер в базисной плоскости областей обедненной кислородом АФМ фазы оценивается равным 500 Å по уширению магнитного дифракционного пика. Видимо размеры фазовых областей в настоящей системе определяются не столько балансом внутренних энергий, сколько коэффициентом диффузии сверхстехиометрического кислорода при температурах порядка 250 К вблизи перехода в расслоенное состояние и температурной предысторией образца.

В кристалле $L1$, также находящемся внутри так называемой щели растворения, не обнаружено никаких следов обогащенной кислородом фазы $Fm\bar{m}m$, которая считается ответственной за сверхпроводимость в данной системе. Также этот кристалл не обладает дальним магнитным порядком, но при низких температурах $T_g = 8$ К в нем происходит замерзание магнитных моментов меди в состоянии типа спинового стекла [4]. Таким образом, кристалл имеет среднюю концентрацию дырок, распределенную на макроскопическом уровне равномерно, которая уже подавляет дальний магнитный порядок, но еще слишком мала для реализации объемного сверхпроводника с максимальной $T_c \simeq 35$ К. Возможно, что такое состояние кристалла с однородным распределением кислорода является метастабильным, но здесь следует отметить, что на лабораторных масштабах времени (возраст кристалла более 2 лет) изменения его состояния не наблюдаются.

В заключение, исследованы фазовые состояния в монокристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$. В образце с $y = 0.04$, который испытывает ФР при 250 К, определены размеры когерентных областей сосуществующих V_{tab} - и $Fm\bar{m}m$ -фаз. В образце с $y = 0.03$ подтверждается отсутствие ФР по объему кристалла. Концентрация кислорода лежит в области щели растворения, где обычно наблюдается макроскопическое ФР. Его отсутствие свидетельствует о том, что подвижность кислорода в высококачественных монокристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ значительно ниже, чем, например, в керамических образцах и, по-видимому, фазовая диаграмма $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ должна быть пересмотрена с учетом "третьего параметра", определяющего подвижность кислорода в системе.

Авторы благодарны Ю.М. Кагану за обсуждения, В.Л.Аксенову за обсуждения и поддержку, А.В.Поле за помощь в проведении измерений. Работа поддерживается проектами Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 96-02-17877 и 96-02-17431) и частично проектом 93019 госпрограммы по ВТСН.

1. J.D.Jorgensen, B.Dabrowski, S.Pei et al., Phys. Rev. B **38**, 11337 (1988).
2. A.A.Zakharov, A.A.Nikonov, O.E.Parfenov et al., Physica C **223**, 157 (1994).
3. A.A.Захаров, А.А.Никонов, Письма в ЖЭТФ **60**, 340 (1994).
4. V.Yu.Pomjakushin, A.A.Zakharov, A.Amato, et al., JINR Commun., E14-96-16, Dubna, 1996.
5. P.G.Radaelli, J.D.Jorgensen, R.Kleb et al., Phys. Rev. B **49**, 6239 (1994).
6. J.Ryder, P.A.Midgley, R.Exley et al., Physica C **173**, 9 (1991).
7. В.Л.Аксенов, А.М.Балагуров и др., Сообщ. ОИЯИ, P3-96-164, Дубна, 1996.
8. D.Vaknin, J.L.Zarestky, D.C.Johnston et al., Phys. Rev. B **49**, 9057 (1994).