

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

96-222

P14-96-222

А.М.Балагуров, А.А.Захаров*, В.Ю.Помякушин,
В.Г.Симкин

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

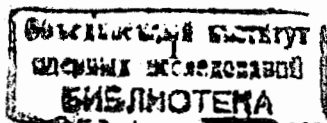
Направлено в журнал «Письма в ЖЭТФ»

*Российский научный центр «Курчатовский институт»; институт сверхпроводимости и физики твердого тела, 123182, Москва, пл.Курчатова, д.1

1996

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 предельных ранее, например, в [5]. По данным электронной микроскопии [6] механизм распада $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ является спиновым, т.е. 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] 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 предполагавшимся фазам. Кроме того, высокое разрешение дифрактометра дало возможность прямого определения размеров доменов обеих сосуществующих фаз.

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.



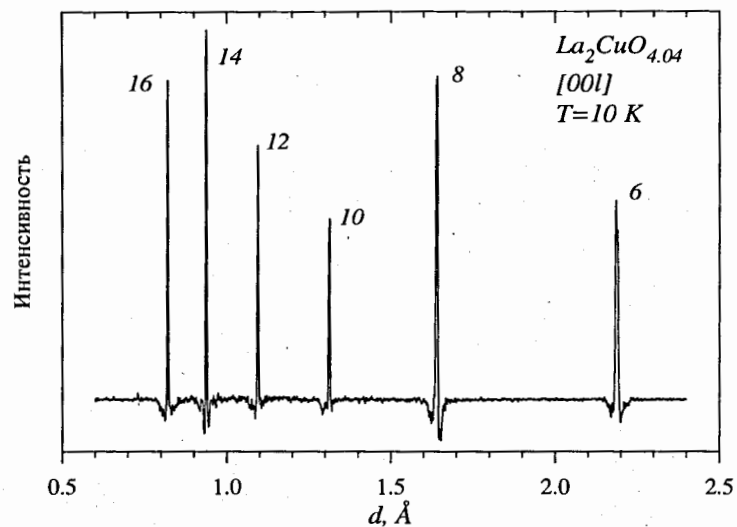


Рис. 1.

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

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 $(00l)$ в кристалле L2 являются одиночными для обоих доменных состояний, но аналогично узлам $(0k0)$ расщепляются на две компоненты при охлаждении образца. Площади пиков компонент, отвечающих фазам $Fmmm$ и $Bmab$, соотносятся как 1.3 ± 0.1 , что соответствует приблизительно 60% объемной доле богатой кислородом фазы $Fmmm$ 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

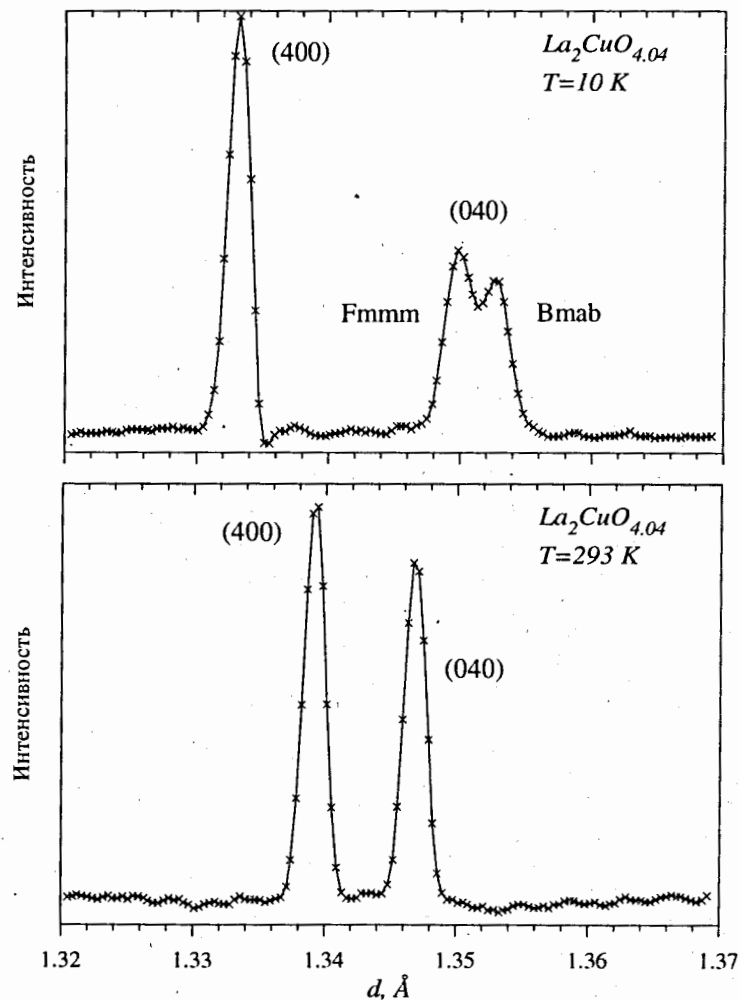


Рис. 2.

Участок дифракционного спектра кристалла L2 в области пиков (400) и (040) при комнатной температуре $T=293$ К и $T=10$ К. Два пика при $T=293$ К отвечают наличию в кристалле 90° -доменов фазы $Bmab$. При $T=10$ К пик (040) расщеплен вследствие возникновения двухфазного состояния $Bmab + Fmmm$. При этой температуре параметры a элементарных ячеек этих фаз совпадают, а параметры b отличаются на ≈ 0.0112 Å

элементарных ячеек, определенные методом Ритвельда, соответствующие описанным выше состояниям кристаллов.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек фазы *Vmab* при комнатной температуре и $T=10$ К для кристаллов L1 и L2 и фазы *Fmmm* 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 $r = 200(b - a)/(b + a)$

	Кристалл L2			Кристалл L1	
	<i>Vmab</i> $T=293$ К	<i>Vmab</i> $T=10$ К	<i>Fmmm</i> $T=10$ К	<i>Vmab</i> $T=293$ К	<i>Vmab</i> $T=10$ 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

Для обоих кристаллов была сделана попытка уточнения координат атомов по интенсивностям дифракционных пиков. Однако ввиду малого количества экспериментальных точек мы можем только констатировать, что интенсивности пиков хорошо описываются набором координат для фаз *Vmab* и *Fmmm*, 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 $T=10$ К ширины пиков от кристалла L2 существенно возрастали, тогда как для кристалла L1 ширины пиков, измеренные при обоих значениях температуры, практически совпадали (рис.3).

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 .

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 $(\Delta d/d)_d = const$. В предположении, что суммарное уширение Δd_c дифракционного пика является сверткой этих двух эффектов, получаем для него $(\Delta d_c/d)^2 = (d/L)^2 + const^2$. Соответствующие зависимости для порядков отражения от плоскостей (0*k*0) и (00*l*) 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 оказали

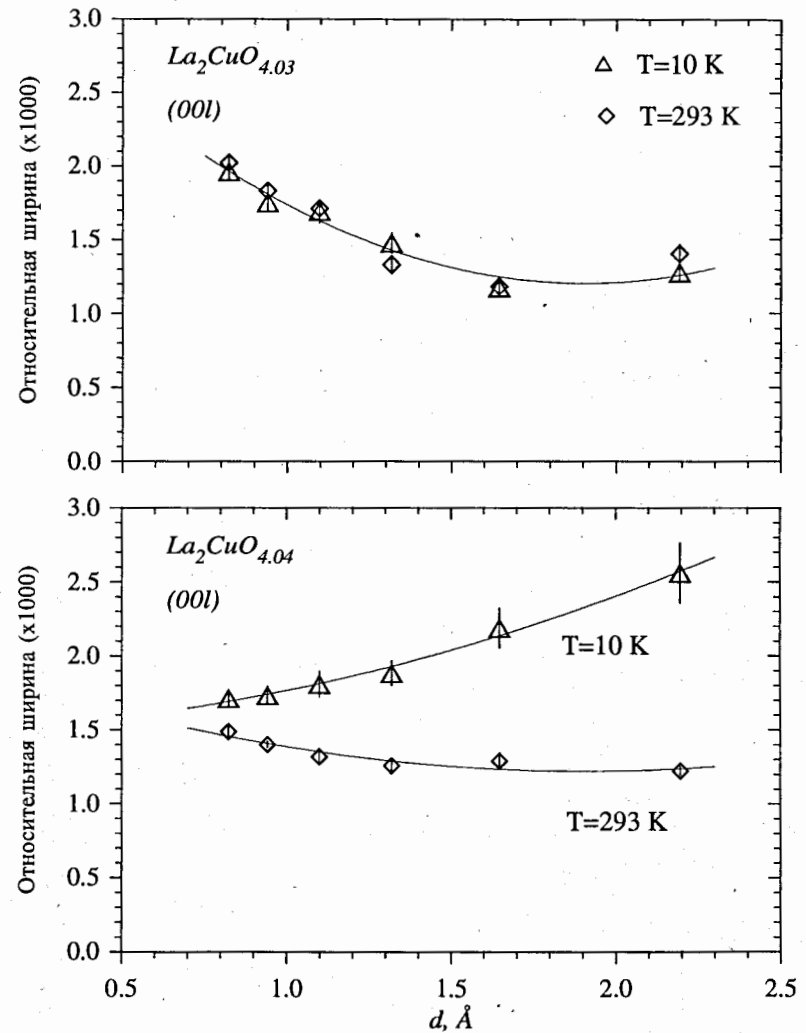


Рис. 3.

Зависимость относительной ширины порядков отражения (00*l*) кристаллов L1 и L2 от межплоскостного расстояния для $T=293$ К и $T=10$ К

лись равными (970 ± 30) Å для (00*l*) 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 когерентных областей в пределах экспериментальных погрешностей одинаковыми

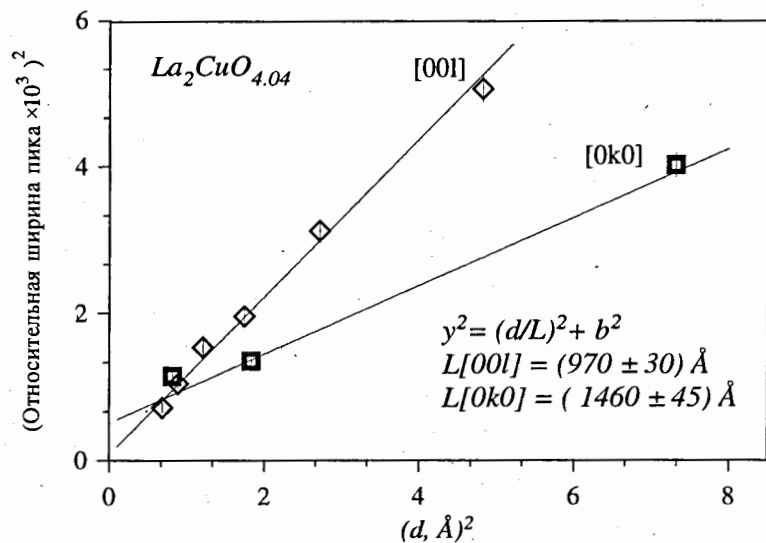


Рис. 4.

Вклад в ширину дифракционных пиков, связанный с конечными размерами областей, занятых фазами *Bmab* и *Fmmm*, и с дисперсией параметров элементарной ячейки

наковы 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 *Fmmm*, что согласуется с соотношением объемов фаз, определенных по интенсивностям соответствующих отражений. В дифракционной работе [1] размеры областей металлической фазы *Fmmm* в порошковом образце с содержанием кислорода $y=0.03$ были оценены как большие 3000 \AA . В другом дифракционном эксперименте [8], выполненном с монокристаллическим образцом, размер в базисной плоскости областей обедненной кислородом АФМ-фазы оценивается равным 500 \AA 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 т.н. щели растворения, не обнаружено никаких следов обогащенной кислородом фазы *Fmmm*, которая считается ответственной за сверхпроводимость в данной системе. Также этот кристалл не обладает дальним магнитным порядком, но при низких температурах $T_g = 8 \text{ К}$

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 $T_c \approx 35 \text{ К}$. 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 наблюдается.

В заключение исследованы фазовые состояния в монокристаллах La_2CuO_{4+y} . В образце с $y = 0.04$, который испытывает ФР при 250 К , определены размеры когерентных областей сосуществующих *Bmab* и *Fmmm* 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 La_2CuO_{4+y} значительно ниже, чем, например, в керамических образцах и, по-видимому, фазовая диаграмма La_2CuO_{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 РФФИ 96-02-17877 и 96-02-17431 и частично проектом 93019 госпрограммы по ВТСП.

Список литературы

- [1] J.D.Jorgensen, B.Dabrowski, Shiyou Pei et al., Phys. Rev. **B38**, 11337, (1988).
- [2] A.A.Zakharov, A.A.Nikonov, O.E.Parfenov et al., Physica C **223**, 157 (1994).
- [3] А.А.Захаров, А.А.Никонов, Письма в ЖЭТФ **60**, 340 (1994).
- [4] V.Yu.Pomjakushin, A.A.Zakharov, A.Amato et al., JINR Communication. E14-96-16, Dubna, 1996.
- [5] P.G.Radaelli, J.D.Jorgensen, R.Kleb et al., Phys. Rev. **B49**, 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., Сообщение ОИЯИ, P3-96-164, Дубна, 1996.
- [8] D.Vaknin, J.L.Zarestky, D.C.Johnston et al., Phys.Rev. **B49**, 9057, (1994)

Рукопись поступила в издательский отдел
25 июня 1996 года.

Балагуров А.М. и др.

P14-96-222

Нейтроннографическое исследование фазового разделения
в монокристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$

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 $10 \text{ K} < T < 293 \text{ K}$. 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: $(970 \pm 30) \text{ \AA}$ — в направлении тетрагональной оси c и $(1460 \pm 45) \text{ \AA}$ — в базисной плоскости.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им.И.М.Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1996

Перевод авторов

Balagurov A.M. et al.

P14-96-222

Neutron Diffraction Study of Phase Separation
in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ Single Crystals

Single crystals the compound $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ with $y = 0.03$ and 0.04 have been studied in the temperature region $10 \text{ K} < T < 293 \text{ K}$ using high resolution neutron diffractometer. Concentration of excess oxygen is inside miscibility gap, however the crystal with $y = 0.03$ does not reveal phase separation — homogeneous oxygen distribution was preserved in the whole studied temperature region. In the crystal with $y = 0.04$ the phase separation phenomenon was observed. Analysis of the diffraction peak widths as functions of interplane spacing allowed us to determine the dimensions of the coherent domains of both coexisting phases: $(970 \pm 30) \text{ \AA}$ in the direction of tetragonal c -axis, and $(1460 \pm 45) \text{ \AA}$ in the basal plane.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 1996