

ПРЯМОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ФЕРРОМАГНИТНОГО ПОРЯДКА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ НАКИСЛОРОЖЕННОМ $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

Е.Л.Вавилова, Н.Н.Гарифьянов¹⁾

Казанский физико-технический институт КНЦ РАН

420029 Казань, Россия

Поступила в редакцию 26 августа 1997 г.

Исследованы магнитные свойства электрохимически накислоороженного $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ при разных значениях δ . Обнаружено возникновение ферромагнетизма после введения избыточного кислорода. Показано, что вектор ферромагнитного порядка направлен перпендикулярно Cu-O -плоскости. Исследована эволюция зависимости намагниченности от магнитного поля при изменении кислородного индекса. Объяснение полученных результатов учитывает наличие фазового расслоения в допированном кислородом La_2CuO_4 и возможность перераспределения избыточного кислорода при изменении степени допирования.

PACS: 74.72.Dn, 75.30.-m

Хорошо известно, что соединение La_2CuO_4 является антиферромагнетиком со скрытым ферромагнетизмом. В этом соединении наблюдается поведение ферромагнитного типа в больших магнитных полях [1]. На существование ферромагнитных корреляций, начиная с нулевых полей, указывается во многих работах (см., например, [2]). Однако до сих пор прямого наблюдения такого ферромагнитного порядка не существовало. Предполагается, что различные нарушения стехиометрии могут способствовать проявлению ферромагнетизма. Представляет интерес исследование влияния на магнитные свойства таких нарушений стехиометрии, которые вызывают появление сверхпроводимости. В данной работе исследовались магнитные свойства $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ при различном содержании избыточного кислорода.

Порошковый образец La_2CuO_4 был приготовлен стандартным способом из смеси нитратов соответствующих металлов. Электрохимическое накислоороживание было проведено в растворе NaOH [3]. Одновременно с этим в электролит был погружен контрольный образец La_2CuO_4 без подключения к цепи. Для изменения содержания избыточного кислорода образец после накислоороживания был подвергнут процедуре последовательного ступенчатого отжига на воздухе [4]. Исследования магнитных свойств с помощью СКВИД-магнетометра проводились на следующих стадиях обработки образца (см. табл.).

**Приблизительное содержание избыточного кислорода в зависимости от
условий обработки образца**

	N образца				
	1	2	3	4	5
$T_{\text{обр}}, ^\circ\text{C}$	–	–	300	400	500
δ	0	0.1	0.01	0.005	0

¹⁾ e-mail: nadir@dionis.kfti.kcn.ru

Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца на различных стадиях термообработки представлена на рис.1. Сразу после накислороживания (состояние 2) возникает сверхпроводимость при температуре 40 К. На рис.2 представлены результаты измерений зависимости намагниченности образца от магнитного поля на различных стадиях обработки. В исходном состоянии образца (1) полевая зависимость намагниченности имеет типичный для La_2CuO_4 вид. После процесса накислороживания зависимость становится существенно нелинейной. По мере термообработки наблюдается увеличение намагниченности. Наконец, после длительного отжига приводящего к уменьшению кислородного индекса до 4, ход кривой становится аналогичным состоянию 1.

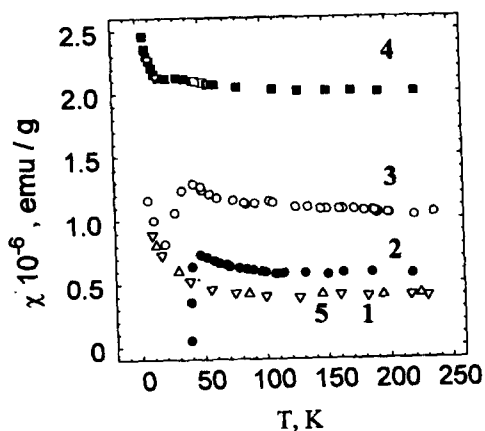


Рис.1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости в поле 5 кЭ ($T = 50$ К): 1 – исходное состояние, 2 – после процесса накислороживания, 3 – после термообработки при 300°C , 4 – после термообработки при 400°C , 5 – после термообработки при 500°C

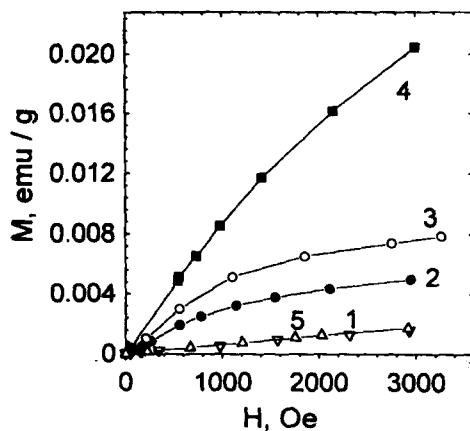


Рис.2. Зависимость намагниченности от магнитного поля при увеличении магнитного поля от нулевого значения ($T = 50$ К): 1 – исходное состояние, 2 – после процесса накислороживания, 3 – после термообработки при 300°C , 4 – после термообработки при 400°C , 5 – после термообработки при 500°C

После введения избыточного кислорода исследование поведения намагниченности при смене направления магнитного поля обнаружил гистерезис. На рис.3 показана петля гистерезиса на стадии 2 ($\delta \approx 0.1$). Отметим, что на стадии 4 коэрцитивная сила существенно уменьшается по сравнению со стадиями 2 и 3 (рис.4). Измерения температурной зависимости остаточной намагниченности (в нулевом магнитном поле) на стадии 2 показаны на рис.5.

Для исследования анизотропии наблюдаемого ферромагнитного порядка порошковый образец был подвергнут процедуре магнитного ориентирования в соответствии с [6]. Рентгеноструктурный анализ такого ориентированного образца показал, что оси с существенного числа кристаллитов направлены параллельно друг другу. Исследование магнитных свойств этого образца показало, что остаточная намагниченность при ориентации начального поля параллельно оси с в 2 раза больше, чем при перпендикулярной ориентации поля.

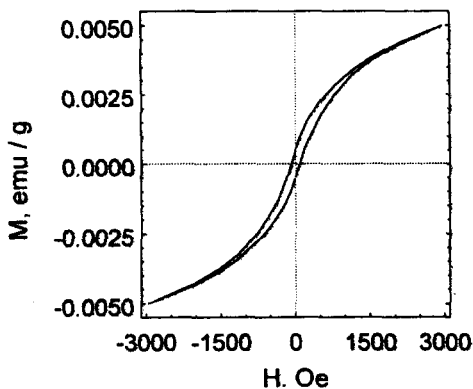


Рис.3. Петля гистерезиса для состояния образца после наклороживания (состояние 2); $T = 50$ К

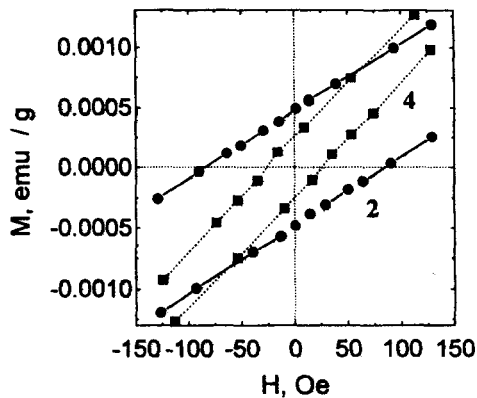


Рис.4. Низкополевая часть петель гистерезиса для состояний 2 и 4, $T = 50$ К

Исследование контрольного образца, также подвергнутого процедуре отжига, показало, что он на всех стадиях обработки ничем не отличается от исходного состояния 1.

Поведение намагниченности в зависимости от поля, показанное на рис.3, характерно для ферромагнитного упорядочения. Известно, что в перенасыщенном кислороде $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ наблюдается фазовое расслоение на обогащенные и стехиометрические области [7]. При этом, как было показано в нашей предыдущей работе, обогащенные области также содержат несколько фаз с различным содержанием кислорода [4]. В этой работе были изучены спектры ЯКР ядер ^{139}La и кривые сверхпроводящих переходов электрохимически наклороженных образцов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Из спектров ЯКР можно оценить суммарную долю обогащенных кислородом фаз как 80%. В то же время из измерений сверхпроводящих переходов по магнитной восприимчивости следует, что доля сверхпроводящих фаз – не более 20%. Таким образом, не все фазы, содержащие дополнительный кислород, являются сверхпроводящими. По-видимому, именно такие области с не очень большой концентрацией избыточного кислорода (и, соответственно, концентрацией носителей) могут быть ферромагнитными.

Появление ферромагнитного упорядочения непосредственно после процесса наклороживания указывает на то, что ферромагнитное упорядочение вызвано допированием. В таком случае, изменение степени допирования должно влиять на характеристики возникающего ферромагнитного порядка. Действительно, на различных стадиях термообработки образца поведение намагниченности в зависимости от поля (рис.2) различается. Заметим, что с уменьшением кислородного индекса возрастает значение восприимчивости (рис.1), в то же время магнитная восприимчивость для всех δ практически не зависит от температуры. Таким образом, увеличение магнитного момента в результате термообработки не может быть обусловлено возникновением парамагнитного вклада. При термообработке образца с большим δ выход избыточного кислорода происходит преимущественно из областей с наибольшим его содержанием. При этом эти области переходят в фазу с небольшим содержанием избыточного кислорода [4]. Таким образом при переходе образца из состояния 2 ($\delta \approx 0.1$) в состояние 3 ($\delta \approx 0.01$) растет объем ферромагнитных областей, что при-

водит к увеличению петли намагниченности (рис.2). Образец в стадии 3 ($\delta \approx 0.01$) содержит уже только области с малым содержанием избыточного кислорода и области стехиометрического состава. Поэтому дальнейший отжиг (и, соответственно, уменьшение δ) может привести лишь к уменьшению объема обогащенной кислородом фазы.

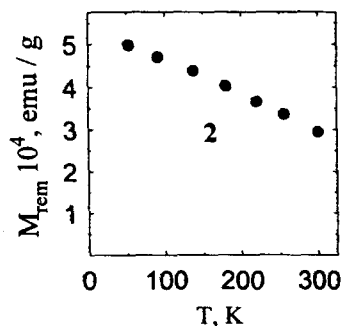


Рис.5. Температурная зависимость остаточной намагниченности образца после наводороживания (состояние 2)

Наблюдаемое увеличение магнитного момента по мере дальнейшей термообработки может быть вызвано другим механизмом. Известно, что введение избыточного кислорода приводит к возникновению носителей в медь-кислородных плоскостях, что нарушает магнитный порядок. В процессе термообработки происходит уменьшение числа носителей, которое вследствие локализации идет быстрее, чем уменьшение кислородного индекса [4]. Это приводит к последовательному увеличению магнитного момента при переходе от стадии 3 к стадии 4. Кроме того, высокотемпературная термообработка на стадии 4 приводит, по-видимому, к частичному отжигу различных дефектов, что вызывает уменьшение коэрцитивной силы (рис.3). Отметим, что в работе [8] (где гистерезисное поведение намагниченности недопированного La_2CuO_4 наблюдалось в сильных полях) после термообработки при высокой температуре ширина петли также уменьшается. Наконец, длительный отжиг при температуре 500°C , полностью удаляющий лишний кислород, возвращает образец в состояние 5, аналогичное исходному состоянию 1, как это видно из рис.1 и 2. Таким образом, существует оптимальная для ферромагнетизма концентрация избыточного кислорода.

Существенное отличие значений остаточной намагниченности при ориентации намагничивающего поля параллельно и перпендикулярно кристаллической оси с позволяет заключить, что ферромагнитное упорядочение происходит вдоль кристаллической оси *c*. Известно, что образование такой ферромагнитно упорядоченной фазы в сильных полях в La_2CuO_4 обусловлено тем, что в неелевском состоянии медные спины не лежат точно в *Cu-O*-плоскости, а "вывернуты" из нее на небольшой угол. Каждая *Cu-O*-плоскость имеет, таким образом, ферромагнитный момент, но суммарный момент при нулевом внешнем поле равен нулю, так как антиферромагнитное межплоскостное взаимодействие вынуждает спины, находящиеся в соседних плоскостях, "выворачиваться" в противоположных друг другу направлениях. Когда внешнее поле превышает некоторое критическое значение, эти суммарные моменты в противоположащих плоскостях переориентируются ферромагнитным образом [1]. Наличие же избыточного кислорода в позиции между *Cu-O*-плоскостями приводит к такому ферромагнитному упорядочиванию, начиная уже в нулевых полях (петля гистере-

зиса центрирована в нуле поля). Вообще, различные нарушения стехиометрии, по-видимому, способны провоцировать ферромагнитный порядок. Характер нарушения при этом может быть различным. Например, в работе [9] обнаружено проявление ферромагнетизма в $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$. При этом, в отличие от избыточного кислорода, внедряющегося в межплоскостное пространство, ионы неодима замещают лантан. Более того, поведение ферромагнитного типа обнаруживается в образцах La_2CuO_4 , подвергнутых нейтронному облучению [10], создающему дефекты кристаллической структуры. Таким образом, несмотря на различный характер нарушений, все эти изменения исходной структуры приводят, по-видимому, к изменению магнитного взаимодействия между Cu-O-плоскостями.

Авторы благодарны Г.Г.Халиуллину за полезное обсуждение.

Работа поддержана Научным Советом по направлению "Сверхпроводимость" Государственной научно-технической программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред", проект 194045.

-
1. T.Thio, T.R.Thurston, and N.W.Preyer, *Phys. Rev.* **B38**, 905 (1988).
 2. А.А.Захаров, А.А.Никонов, О.Е.Парфенов, *Письма в ЖЭТФ* **64**, 152 (1956).
 3. A.Wattiax, J.C.Park, J.-C.Greiner et al., *Acad. Sci Ser.* **B310**, 1047 (1990).
 4. E.L.Vavilova, N.N.Garifyanov, E.F.Kukovitsky et al., *Physica C* **264**, 74 (1996).
 5. D.C.Harris and T.R.Vanderah, *Inorg. Chem.* **28**, 1198 (1989).
 6. N.E.Alekseevskii, N.E.Mitin, A.V.Nihankovskii et al., *J. Low Temp. Phys.* **77**, 87 (1989).
 7. J.D.Jorgensen, B.Dabrovskii, Shiyu Pei et al., *Phys. Rev.* **B38**, 1137 (1988).
 8. А.Н.Бажан, В.Н.Бевз, М.Б.Космына и др., *Сверхпроводимость: физика, химия, техника* **3**, 31 (1990).
 9. M.Crawford, R.L.Harlow et al., *Phys. Rev.* **B47**, 11623 (1993).
 10. M.Baran, H.Szymczak, and R.Szymczak, *Europhys. Lett.* **32**, 79 (1995).