

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$

А.А.Захаров, А.А.Никонов

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

Поступила в редакцию 13 июля 1994 г.

Обнаружено, что сверхпроводящие свойства системы $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ существенным образом зависят от того, как распределен по образцу избыточный кислород — однородно или с образованием новой фазы. Прецизионные измерения магнитной восприимчивости на кислороженных кристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ ($x \leq 0,04$) в совокупности с ранее полученными данными позволяют пересмотреть существующую фазовую диаграмму этой системы.

В настоящее время считается установленным, что возникновение сверхпроводящего (СП) состояния в $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ при легировании кислородом напрямую связано с образованием новой фазы в результате фазового распада системы при температурах $200 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ (см., например, [1-3]). Фазовый переход к пространственно-неоднородной системе является фазовым переходом первого рода, что неоднократно подтверждалось наблюдением гистерезисных явлений [3,4]. Сам факт фазового расслоения имеет термодинамическую природу. Действительно, если принять во внимание существующие оценки боровского радиуса носителя, локализованного на примеси в $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$, $a_b \simeq 8 \text{ \AA}$ [5], то в этом случае перекрытие дырочных орбиталей будет иметь место при концентрациях примесей, близких к атомным. Следствием этого, по-видимому, являются столь большие, по полупроводниковым масштабам, значения критической концентрации ($\sim 5 \text{ ат.}\%$) для перехода диэлектрик-металл во всех известных купратах. Но при таких больших концентрациях уже нельзя пренебрегать взаимодействием между дефектными областями, образованными в результате внедрения примесей. Термодинамическим следствием этого взаимодействия будет неустойчивость системы относительно произвольного распределения дефектов, и уменьшение энтропии при понижении температуры может произойти за счет распада исходной фазы на фазы, близкие к некоторым стехиометрическим композициям.

Хотя расслоение на фазы при растворении кислорода есть следствие термодинамики, перераспределение кислорода в пространстве при столь низких температурах обусловлено только кинетикой, то есть его высокой подвижностью. В этом случае роль дефектов кристаллической структуры становится принципиальной. Таким образом, использование в эксперименте более совершенных монокристаллов может качественно изменить фазовую диаграмму и картину возникновения СП состояния.

Кристаллы, исследуемые в настоящей работе, были выращены методом раствора-расплава при различных температурах ($1150^\circ\text{C} < T_g < 1050^\circ\text{C}$) [6]. Кристаллы, выращенные при максимально высокой температуре (1150°C), в исходном состоянии являлись очень хорошими диэлектриками, что позволило получить качественные спектры оптического отражения и обнаружить все дипольно-активные фононные моды [7,8]. Кроме того, в этих кристаллах

в области концентраций избыточного кислорода ($x < 0,01$) наблюдается монотонное уменьшение температуры Нееля без каких-либо следов фазового расслоения и сверхпроводимости при низких температурах [9]. Накислораживание таких исходно хороших диэлектриков проводилось в специальной бомбе при $T = 650 - 700^\circ\text{C}$, $p = 3$ кбар в течение 72 час. Для сравнения вместе с этими кристаллами в бомбу загружались образцы, выращенные при низких температурах (1050°C), диэлектрические свойства которых были значительно хуже [10]. Предел растворимости кислорода для этих двух партий образцов оказался различным - $x = 0,03$ для хороших диэлектриков и $x = 0,04$ для образцов сравнения. Целью настоящей работы является исследование СП и магнитных свойств кристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4,03}$ и $\text{La}_2\text{CuO}_{4,04}$, и построение фазовой диаграммы $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$.

Магнитная восприимчивость измерялась с помощью моста взаимной индуктивности методом двойной модуляции [11]. Во время измерения образец, находясь в переменном магнитном поле $H = H_0 \sin(\omega t)$, колеблется между двумя приемными катушками с частотой $\Omega = 3$ Гц. На выходе моста возникает сигнал с частотой ω и с амплитудной модуляцией на частоте Ω . Сигнал ЭДС, пропорциональный магнитной восприимчивости, выделялся с помощью двойного синхронного детектирования промодулированного сигнала. Установка имеет абсолютную точность измерений восприимчивости $5 \cdot 10^{-8}$ э.м.е. при амплитуде модулирующего поля $0,3$ мТл, что особенно важно при измерении малой восприимчивости в $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ в нормальном состоянии и необходимости использования малых амплитуд магнитного поля при регистрации диамагнитного отклика.

На рис.1 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла $\text{La}_2\text{CuO}_{4,03}$ в области низких (а) и высоких (б) температур. Основной результат заключается в том, что температура появления диамагнитного отклика (~ 12 К) значительно ниже, чем обычно наблюдается в $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ системе, где, согласно картине фазового расслоения, T_c определяется существованием металлической фазы, и с ростом концентрации избыточного кислорода просто меняется ее объем. То, что в кристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4,03}$ не происходит фазового расслоения, было показано прямыми структурными измерениями [10]; данные, представленные на рис.1б, подтверждают вывод об однородном распределении кислорода в кристалле. В случае распада системы на две фазы одновременно с диамагнитным откликом должен был бы наблюдаться пик в магнитной восприимчивости при $T = T_N$, связанный с возникновением дальнего магнитного порядка в обедненной кислородом части образца. Температурно независимая (при $T > T_c$) магнитная восприимчивость свидетельствует об отсутствии макроскопической неоднородности в системе. Отметим, что абсолютное значение $\chi(T > T_c) \approx 3,5 \cdot 10^{-7}$ э.м.е./г несколько выше по сравнению со слаболегированными образцами ($2 \cdot 10^{-7}$ э.м.е./г) [9], что также является следствием значительного легирования и приводит к появлению однородного фона носителей заряда в образце. Сильная чувствительность к величине модулирующего магнитного поля при $T < T_c$ и малая величина ($\sim 1\%$) диамагнитного сигнала (рис.1а), по-видимому, свидетельствуют о важной роли центров пиннинга в этом сверхпроводнике.

Совершенно другая картина возникновения СП состояния наблюдается в кристаллах с несколько большим кислородным индексом $x = 0,04$. На рис.2 приведен тот же набор данных для образца $\text{La}_2\text{CuO}_{4,04}$. В образце одновре-

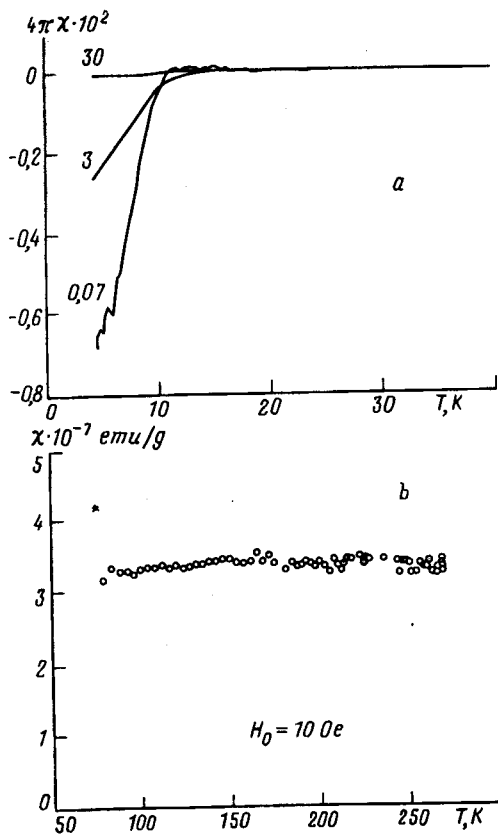


Рис.1

Рис.1. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для $\text{La}_2\text{CuO}_{4,03}$: а - диамагнитный отклик для разных амплитуд модулирующего поля (в Э); б - в парамагнитном состоянии при $H_0 = 10$ Э. В обоих случаях $H \perp ab$ плоскости

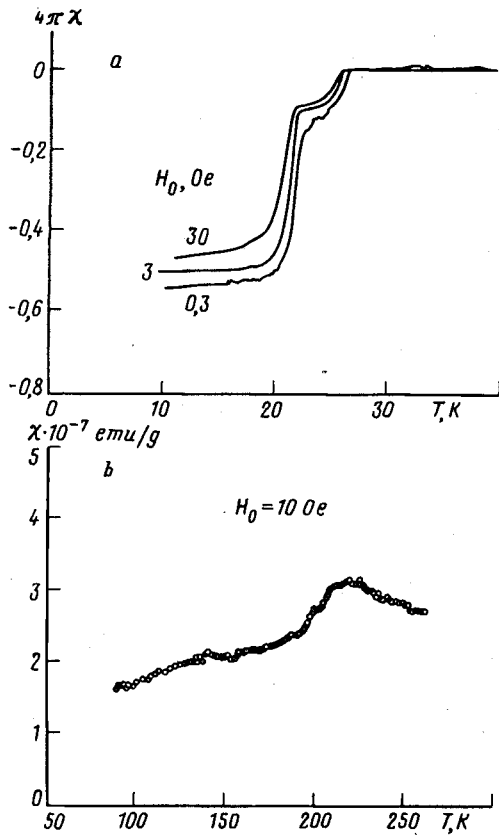


Рис.2

Рис.2. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для $\text{La}_2\text{CuO}_{4,04}$. Обозначения те же, что и на рис.1

менно сосуществуют СП (рис.2а) и антиферромагнитная (АФ) (рис.2б) фазы с температурой Нееля $T_N \approx 230$ К. При этом, во-первых, наблюдается слабая зависимость от амплитуды магнитного поля в том же интервале магнитных полей, что и для образца $\text{La}_2\text{CuO}_{4,03}$ (рис.1а), а, во-вторых, большая величина диамагнитного отклика (50%) указывает на примерное равенство объемов АФ и СП фаз в $\text{La}_2\text{CuO}_{4,04}$. Это хорошо соответствует фазовой диаграмме $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ [12], где стехиометрическая обогащенная фаза имеет кислородный индекс $x = 0,08$. Наличие макроскопически больших областей как СП, так и АФ фаз свидетельствует о большой подвижности кислорода в $\text{La}_2\text{CuO}_{4,04}$ и о неустойчивости системы относительно фазового расслоения. На фазовой диаграмме "температура-состав" пересыщенных твердых растворов [13] в зависимости от знака $\partial^2 F / \partial x^2$ (F - свободная энергия, x - концентрация) существуют области абсолютной неустойчивости раствора относительно фазового расслоения, когда пересыщенный раствор распадается путем образования сегрегаций во всем объеме кристалла одновременно без образования

зародышей (механизм спинодального распада, $\partial^2 F/\partial x^2 < 0$). Для обратного случая, $\partial^2 F/\partial x^2 > 0$, такой раствор нестабилен только к большим флуктуациям концентраций и распад происходит с образованием зародышей. В этом случае подвижность кислорода становится решающим фактором для реализации процесса фазового расслоения. Мы полагаем, что коэффициент диффузии кислорода в кристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4,03}$ существенно меньше, благодаря их более высокому качеству, и образования макроскопически больших зародышей не происходит. Следует отметить, что попытки увеличить концентрацию избыточного кислорода в таких кристаллах путем более длительной выдержки в кислородной бомбе при тех же условиях ($T = 650^\circ\text{C}$, $p = 3\text{кбар}$) не дали положительных результатов — концентрация избыточного кислорода оставалась на том же уровне $x = 0,03$. Возможно, что предел растворимости кислорода зависит от степени дефектности кристалла.

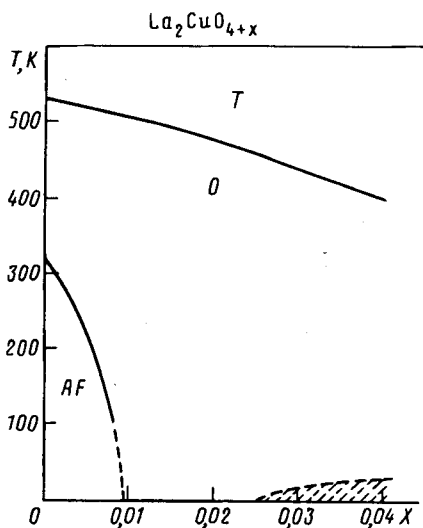


Рис.3. Начальный участок фазовой диаграммы $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$, построенный на основе данных, полученных при исследовании монокристаллов высокого качества. Т, О — тетра и орто фазы, соответственно. Заштрихованная область соответствует сверхпроводящему состоянию, а пунктирные линии — предполагаемым зависимостям $T_N(x)$ и $T_c(x)$

Таким образом, можно говорить о том, что фазовая диаграмма системы $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ существенным образом зависит от качества исследуемых исходных образцов. На рис.3 приведен начальный участок фазовой диаграммы $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$, построенный по совокупности результатов, полученных на слаболегированных [9] и сильнолегированных [10, настоящая работа] хороших диэлектриках. В отличие от опубликованных фазовых диаграмм [14,15], где область однородного твердого раствора кислорода в матрице La_2CuO_4 чрезвычайно узкая, фазовая диаграмма, приведенная на рис.3, больше напоминает фазовую диаграмму системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, где СП и АФ области разделены значительным концентрационным интервалом фазы спинового стекла. При этом открытым и требующим дальнейшего изучения остается вопрос о концентрационной зависимости T_c в системе $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что сверхпроводящие свойства системы $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ зависят от конкретной реализации избыточного кислорода: более высокие значения T_c наблюдаются в фазово-неоднородных образцах.

Работа поддерживается в рамках проекта 93019 Государственной программы по ВТСП.

1. J.D.Jorgensen, B.Dabrowski, S.Pei et al., Phys. Rev. **B38**, 11337 (1989).
2. P.Zolliker, D.E.Cox, J.B.Parise et al., Phys. Rev. **B42**, 6332 (1990).
3. J.Ryder, P.A.Midgley, R.Exley et al., Physica **C173**, 9 (1991).
4. M.F.Hundley, J.D.Thompson, S.Cheong et al., Phys. Rev. **B41**, 4062 (1990).
5. C.Y.Chen, R.J.Birgeneau, M.A.Kastner et al., Phys. Rev. **B43**, 392 (1991).
6. S.N.Barilo, A.P.Ges, S.A.Guretski et al., Int. Conf. on HTSC: Material Aspects (ICMC'90) Garmisch-Partenkirchen, v.1, p.107.
7. A.V.Bazhenov, A.V.Gorbunov, K.B.Rezchikov et al., Physica **C208**, 197 (1993).
8. A.V.Bazhenov, K.B.Rezchikov, T.N.Fursova et al., Physica **C214**, 45 (1993).
9. А.А.Захаров, М.Б.Петлин, С.Н.Барило, СФХТ **5**, 198 (1992).
10. А.А.Захаров, А.А.Никонов, О.Е.Парфонов et al., Physica **C223**, 157 (1994).
11. А.А.Никонов, Препринт ИАЭ-5467/9, 1992.
12. B.Dabrowski, J.D.Jorgensen, D.G.Hinks et al., Physica **C162-164**, 99 (1989).
13. М.И.Захарова, Атомно-кристаллическая структура и свойства металлов и сплавов, М.: Изд. Московского Университета, 1972.
14. J.-C.Grenier, N.Lagueyte, A.Wattiaux et al., Physica **C202,209** (1992).
15. P.G.Radaelli, J.D.Jorgensen, R.Kleb et al., Phys. Rev. **B49**, 6239 (1994).