

УДК 538.9:537.312.6:537.312.7

## ПОДАВЛЕНИЕ АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО ПОРЯДКА В СЛАБОДОПИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

© 2014 г. Н. В. Далакова<sup>1</sup>, Б. И. Белевцев<sup>1</sup>, Е. Ю. Беляев<sup>1</sup>,  
А. С. Панфилов<sup>1</sup>, Н. П. Бобрышева<sup>2</sup>

E-mail: dalakova@ilt.kharkov.ua

Обнаружено возможное влияние пространственно неоднородного распределения примеси стронция на температуру антиферромагнитного (АФМ) упорядочения керамических образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ .

DOI: 10.7868/S0367676514040115

Родительским соединением  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  является купрат лантана стехиометрического состава  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , который представляет собой жесткий АФМ-изолятор Мотта–Хаббарда с температурой Нееля  $T_N \approx 300\text{--}320\text{ К}$  [1]. Легирование  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  избыточным кислородом или частичное замещение атомов лантана атомами двухвалентных щелочно-земельных металлов (Ca, Sr или Ba) создает носители заряда (дырки) и приводит к подавлению АФМ-порядка (уменьшению  $T_N$ ). При  $x < 0.05$   $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  остается диэлектриком. В низкотемпературном пределе ( $T \rightarrow 0$ ) АФМ-упорядочение сохраняется до концентрации стронция  $x = 0.02$ . Область концентраций  $0.02 < x < 0.05$  – это область сильных АФМ-корреляций [2].

Принято считать, что носители заряда (дырки) при своем движении по решетке изменяют спиновую конфигурацию, разрушая дальний АФМ-порядок. В результате температура  $T_N$  понижается. Согласно известной фазовой диаграмме, температура Нееля  $T_N$  уменьшается при увеличении концентрации примеси (заряда) монотонно [2]. Следует отметить, однако, что монотонная зависимость  $T_N(x)$  в [2] была построена с использованием данных работы [3]. Значения коэффициентов Холла в [3] были получены для большого количества монокристаллов очень хорошего качества. Однородность этих монокристаллов контролировали с особой тщательностью. В то же время во многих областях (микроэлектроника, системы передачи и накопления энергии) широко применяются керамические материалы на основе сверхпроводящих купратов. Керамические образцы довольно часто используются и при исследова-

нии свойств купратов в АФМ-состоянии. По своей природе керамические материалы являются структурно неоднородными. Помимо обычной intrinsic фазовой неоднородности, обусловленной свойственным купратам фазовым разделением (ФР) [4], в этих материалах имеет место дополнительная неоднородность, связанная со структурным и фазовым разупорядочением на границах зёрен. Можно предположить, что при достаточно высокой степени структурного беспорядка фазовая диаграмма керамических образцов ВТСП купратов может отличаться от известной фазовой диаграммы [2], построенной для монокристаллических образцов хорошего качества. В связи с этим исследование влияния степени структурного беспорядка на температуру АФМ-упорядочения керамических образцов ВТСП купратов может представлять как научный, так и прикладной интерес.

Цель данной работы – синтез и исследование керамических образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  с концентрацией стронция  $0 < x < 0.01$ . Образцы были получены стандартным методом твердофазного синтеза. Предполагается, что из-за очень низкой концентрации стронция в этих образцах неизбежно проявится дополнительная неустраняемая неоднородность, связанная с внешним (extrinsic) фактором. Как показано в [5], в значительной степени этот тип неоднородности зависит от технологии приготовления и плохо контролируется в системах с низким уровнем легирования. Обычные методы контроля (рентгеновская дифракция, электронная микроскопия) недостаточно точны для регистрации неоднородности в таких системах. Однако резистивные, магниторезистивные и магнитные свойства очень чувствительны к любым структурным флуктуациям, в том числе и к флуктуациям в распределении примеси. Эти свойства могут критическим образом зависеть от таких показателей, как температура и время синтеза, температура от-

<sup>1</sup> Физико-технический институт низких температур имени Б.И. Веркина Национальной академии наук Украины, Харьков.

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Санкт-Петербургский государственный университет”.

жига, или скорость подъема температуры. Следует отметить, что образцы, которые являются однородными на макроскопическом уровне, на микроскопическом уровне могут быть неоднородными.

С целью получения более надежных результатов были приготовлены и исследованы две партии образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Каждая партия была приготовлена в одном технологическом цикле при одинаковых условиях. Это позволило избежать неконтролируемого изменения свойств образцов из одной партии за счет незначительных отличий условий синтеза. На завершающей стадии синтеза температура прокаливания таблеток составила около  $960^\circ\text{C}$ . Время прокаливания составляло 50 ч для образцов первой партии и 67 ч для образцов второй партии. На стадии приготовления образцы были протестированы посредством рентгеновских, магнитных и электронно-микроскопических исследований. Микроструктуру, элементный состав образцов и состав отдельных фаз определяли методами сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе Sam Scan. Содержание меди и лантана определяли на EDS-спектрометре LINK AN-10000. Содержание стронция определяли на высокочувствительном WDS-спектрометре MIKROSPЕC в пяти участках образца. Погрешность определения содержания элементов варьировалась в зависимости от атомного номера элемента, и в среднем составляла  $\pm 0.3$  мас. %. Размер зерна керамики составлял  $\approx 10$  мкм. На рис. 1 показаны микрофотографии поперечного среза двух образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  из второй партии с  $x = 0$  и  $x = 0.002$ . Анализ показал, что в исследованных образцах второй партии имеются выделения фазы  $\text{CuO}$  (темные пятна на микроснимках). В образцах первой партии такие выделения не обнаружены. Таким образом, образцы первой партии более однородны.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа представлены в таблице. В образцах

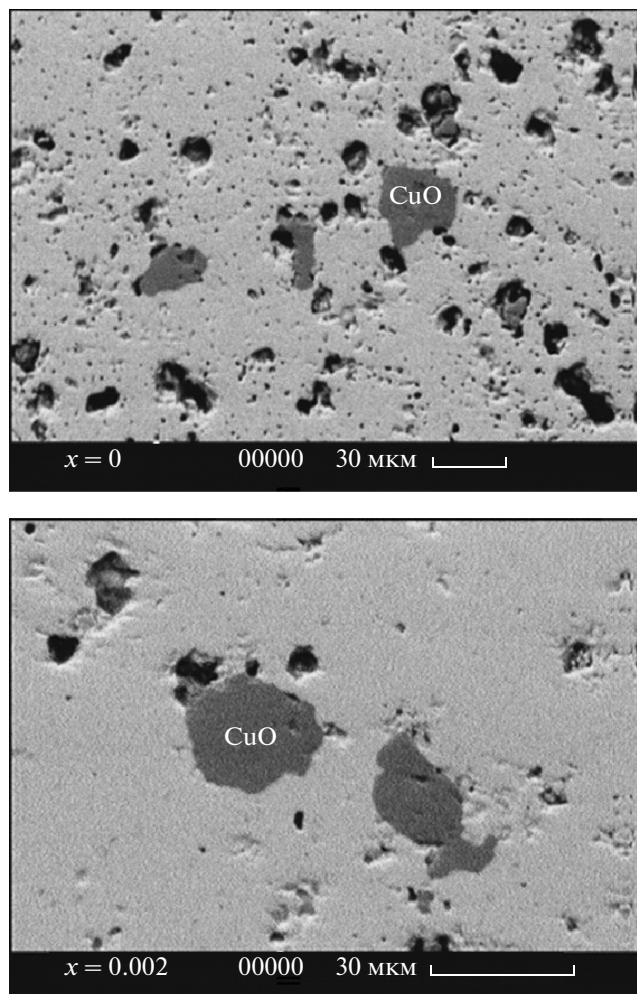
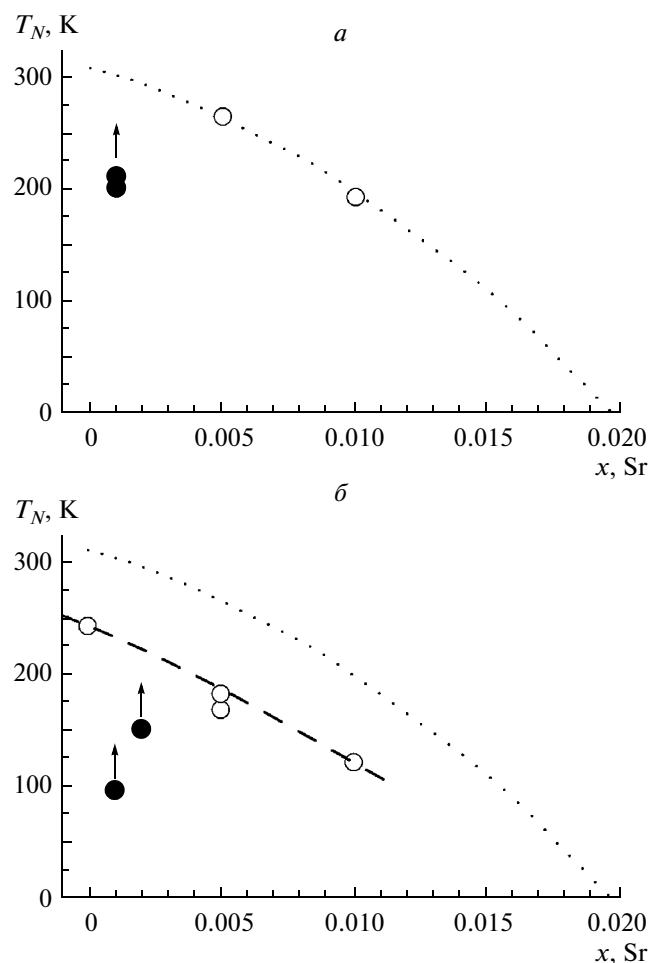


Рис. 1. Микрофотографии шлифов образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  второй партии:  $x = 0$  – верхняя панель,  $x = 0.002$  – нижняя панель. Темные участки – выделения фазы  $\text{CuO}$ .

$\text{La}_{1.99}\text{Sr}_{0.01}\text{CuO}_4$  содержание стронция отвечает номинальному значению  $x = 0.01$ , а в образцах  $\text{La}_{1.999}\text{Sr}_{0.001}\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1.998}\text{Sr}_{0.002}\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_{1.995}\text{Sr}_{0.005}\text{CuO}_4$  содержание стронция в пробных участках не соот-

Средние значения содержания  $\text{CuO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$  и среднеквадратичные отклонения от среднего значения  $\text{Sr}$  (СКОС) для двух партий образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Образец	CuO	$\text{La}_2\text{O}_3$	SrO	СКОС Sr	Сумма
Первая партия образцов					
$\text{La}_{1.999}\text{Sr}_{0.001}\text{CuO}_4$	1.03	1.97	0.0020	0.0003	3.00
$\text{La}_{1.995}\text{Sr}_{0.005}\text{CuO}_4$	1.01	2.00	0.0019	0.0002	3.00
$\text{La}_{1.99}\text{Sr}_{0.01}\text{CuO}_4$	0.97	2.02	0.01	0.0000	3.00
Вторая партия образцов					
$\text{La}_2\text{CuO}_4$	1.00	2.00	0.00	—	3.00
$\text{La}_{1.999}\text{Sr}_{0.001}\text{CuO}_4$	0.98	2.01	0.0122	0.0015	3.00
$\text{La}_{1.998}\text{Sr}_{0.002}\text{CuO}_4$	1.00	2.00	0.00	—	3.00
$\text{La}_{1.995}\text{Sr}_{0.005}\text{CuO}_4$	1.10	1.90	0.0081	0.0012	3.00
$\text{La}_{1.99}\text{Sr}_{0.01}\text{CuO}_4$	0.99	2.00	0.01	0.0000	3.00



**Рис. 2.** Зависимость  $T_N$  от концентрации стронция: *a* – первая партия образцов; *б* – вторая партия образцов. Пунктирные линии на рис. *a* и *б* соответствуют известной линии перехода в АФМ-состояние на фазовой диаграмме  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [2]. Штриховая линия на рис. *б* – измеренная зависимость  $T_N(x)$ , не совпадающая с линией фазовой диаграммы [2].

ветствует заданной концентрации. Это говорит о более высокой степени композиционной неоднородности образцов с более низким содержанием стронция. Таким образом, данные анализа показывают, что степень композиционной (и зарядовой) неоднородности увеличивается при понижении концентрации стронция.

Измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  было выполнено с использованием магнитометра Фарадея в магнитном поле 0.83 Тл. С целью выяснения степени магнитной однородности измерения магнитной восприимчивости образцов первой партии были выполнены на пяти образцах для каждой концентрации. При всех концентрациях имел место

небольшой разброс значений  $T_N$ . Этот разброс составил  $\pm 7\%$  (для концентраций  $x = 0.001$  и  $x = 0.01$ ),  $\pm 4\%$  (для концентрации  $x = 0.005$ ). Зависимость магнитной восприимчивости от концентрации стронция для образцов первой и второй партий представлена на рис. 2. Пунктирные линии на рис. 2*a* и 2*б* соответствуют известной линии перехода в АФМ-состояние на фазовой диаграмме  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [2]. Температура Нееля  $T_N$  образцов первой партии с содержанием стронция  $x = 0.005$  и  $x = 0.01$  отвечает фазовой диаграмме. Для двух образцов  $\text{La}_{1.999}\text{Sr}_{0.001}\text{CuO}_4$  переход в АФМ-состояние происходит при существенно более низкой температуре ( $\sim 212$  К), чем это следует из фазовой диаграммы (рис. 2*a*). Отклонение значений  $T_N$  от линии фазовой диаграммы для этих образцов составляет примерно 90 К, и не может быть связано с регистрируемой в магнитных измерениях магнитной неоднородностью образцов. Аналогичные отклонения от монотонного изменения  $T_N(x)$  наблюдаются и для образцов второй партии в случае предельно малых концентраций стронция ( $x = 0.001$ ,  $x = 0.002$ ) (рис. 2*б*). Кроме того, как видно из рис. 2*б*, измеренная зависимость  $T_N(x)$  не совпадает с линией фазовой диаграммы [2]. Более низкие значения  $T_N$  образцов второй партии могут быть связаны с выделением фазы  $\text{CuO}$  (рис. 1). Эти выделения приводят к обогащению матрицы стронцием и кислородом и, следовательно, к повышению эффективной концентрации заряда. В результате температура  $T_N$  понижается (штриховая линия на рис. 2*б*).

Измерения температурной зависимости сопротивления были выполнены при токе  $J = 1$  мкА для первой партии образцов и  $J = 1000$  мкА для второй партии образцов. Результаты представлены на рис. 3 и 4. Образцы первой партии являются более резистивными. Удельное сопротивление  $\rho$  этих образцов на несколько порядков больше, чем  $\rho$  образцов второй партии. Эти данные согласуются с результатами измерения  $T_N(x)$  и с данными, представленными в таблице. Образцы первой и второй партий демонстрируют качественно разный характер температурной зависимости  $\rho(T)$ . Для образцов первой партии в интервале температур  $T \approx 100$ –20 К выполняется закон Мотта прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Для образцов второй партии этот закон не выполняется, хотя при  $T < 50$  К сопротивление растёт по экспоненциальному закону. Различия в величинах  $T_N(x)$  и качественно разный характер зависимости  $\rho(T)$  образцов первой и второй партий вызваны незначительными различиями условий синтеза.

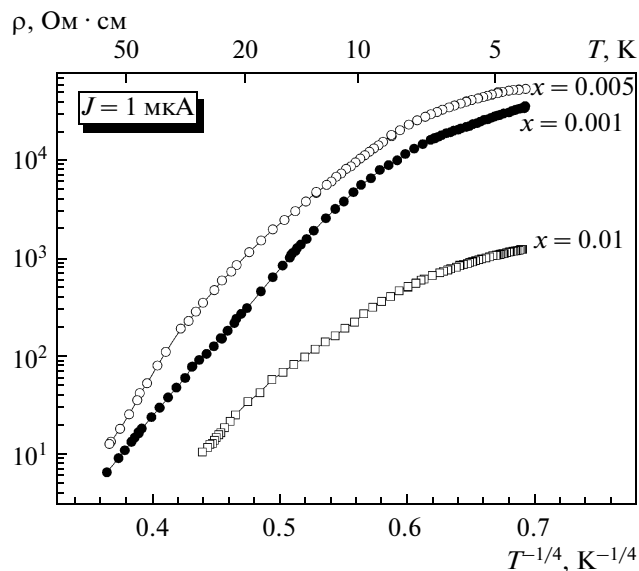


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления первой партии образцов.

В соответствии с результатами измерения  $T_N(x)$  для образцов как первой, так и второй партий выполняется неравенство  $\rho(x = 0.001) < \rho(x = 0.005)$ . Существенно, что для образцов первой партии кривые  $\rho(T)$  ( $x = 0.001$ ) и  $\rho(T)$  ( $x = 0.005$ ) различаются незначительно качественно и количественно (рис. 3). При этом расчетные длины локализации этих образцов близки:  $L_c \approx 0.3$  нм ( $x = 0.001$ ),  $L_c \approx 0.28$  нм ( $x = 0.005$ ). Таким образом, имеет место корреляция между результатами электронно-микроскопических исследований, микро-рентгеноспектрального анализа (см. таблицу) и результатами резистивных измерений. В то же время результаты магнитных измерений  $T_N(x)$  показывают аномалию в области концентраций  $0 < x < 0.005$ : резкое понижение  $T_N$  относительно линии фазовой диаграммы при  $x < 0.005$ . При этом наблюдается тенденция к увеличению величины отклонения температуры  $T_N$  от линии фазовой диаграммы по мере понижения номинальной концентрации стронция  $x$  и увеличения степени структурного беспорядка, связанного с композиционной неоднородностью образцов (рис. 2б). Такое поведение  $T_N(x)$  необычно. Однозначное объяснение наблюдаемой аномалии в настоящее время отсутствует. Тем не менее понятно, что эта аномалия связана с композиционной неоднородностью образцов.

Керамические образцы купратов представляют собой гранулированную систему с неуниверсальным структурным беспорядком со скоплениями примесей и выделениями другой фазы. В [6]

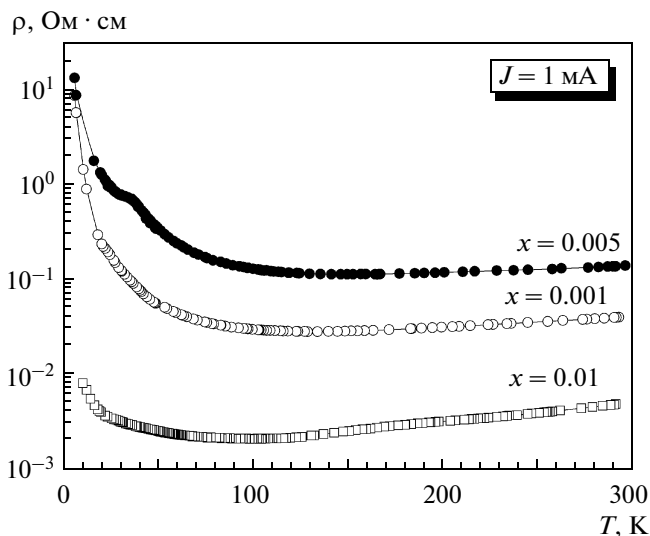


Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления второй партии образцов.

отмечено, что даже слабый структурный беспорядок может изменить характер фазового перехода. В случае, когда структурный беспорядок оказывается сильнее тепловых или квантовых флуктуаций, он приводит к заметному размытию фазового перехода. Эти представления были развиты в [6] для описания сверхпроводящего фазового перехода сверхпроводника со структурным беспорядком. Мы предполагаем, что аналогичное действие структурные флуктуации могут оказывать и на магнитный фазовый переход. В результате “размытия” перехода возможно понижение  $T_N$  при достаточно сильном увеличении степени беспорядка.

В предельном случае  $x = 0$  ( $T_N = 320$  К), когда каждый узел занят одной частицей, система сильно коррелированных электронов оказывается сильно вырожденной по спиновой переменной. Согласно [7], убирая даже одну частицу (добавляя одну дырку), мы переводим такую систему в ферромагнитное состояние. При этом  $T_N \rightarrow 0$ . Возможно, что в системе АФМ-гранул добавление незначительного количества Sг приводит к подавлению АФМ-порядка в отдельных гранулах, в результате чего температура  $T_N$  всей системы понижается. Дополнительным источником подавления АФМ-порядка может служить взаимодействие спиновой системы с носителями заряда. Известно, что движение изолированной дырки в антиферромагнетике является фрустрированным [7]. При движении изолированной дырки в антиферромагнетике возникают динамические спиновые флуктуации и

создаются цепочки ферромагнитных связей. При этом понижается температура Нееля.

Таким образом, мы обнаружили эффект подавления АФМ-порядка в неоднородных системах ВТСП купратов с достаточно сильным структурным разупорядочением. Природа этого эффекта в настоящее время не установлена и требует дальнейшего изучения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kastner M.A., Birgeneau R.J., Shirane G., Endoh Y.* // *Rev. Mod. Phys.* 1998. V. 70. P. 897.
2. *Keimer B., Belk N., Birgeneau R.J. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46. P. 14034.
3. *Chen C.Y., Birgeneau R.J., Kastner V.F. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. P. 392.
4. *Kremer R.K., Simon A. et al.* *Phase Separation in Cuprate Superconductors* / Ed. Sigmund E., Müller K.A. Heidelberg: Springer Verlag, 1994. P. 66.
5. *Belevtsev B.I.* // *Low Temp. Phys.* 2004. V. 30. P. 421.
6. *Варламов А.А., Ларкин А.И.* *Теория флуктуаций в сверхпроводниках.* М.: Добросвет, 2007. 557 с.
7. *Nagaoka Y.* // *Phys. Rev.* 1966. V. 147. C. 392.