

АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МОНОКРИСТАЛЛОВ $YBa_2Cu_4O_8$ ПРИ ПЕРЕХОДЕ В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЕ СОСТОЯНИЕ

В.Н.Молчанов¹⁾, М.К.Бломберг*, М.Ю.Мерисало*, В.И.Симонов

Институт кристаллографии РАН
117333 Москва, Россия

* Физический факультет Хельсинского университета
FIN-00014, Хельсинки

Поступила в редакцию 9 сентября 1997 г.

Выполнены прецизионные рентгеноструктурные исследования монокристаллов $YBa_2Cu_4O_8$, $T_c = 70$ К, при 8 температурах в интервале 20–295 К. В окрестностях перехода кристалла в сверхпроводящее состояние установлено аномальное поведение ряда структурных параметров. Весьма характерно смещение в окрестности фазового перехода мостикового атома O1, соединяющего Cu1 из купратной ленты с Cu2 купратной плоскости. Сближение этого кислорода с атомом Cu2 характеризует изменения химической связи Cu2–O1 и перенос заряда на купратную плоскость в процессе перехода кристалла в сверхпроводящее состояние.

PACS: 61.10.Nz, 74.72.Bk

В высококачественных монокристаллах $YBa_2Cu_4O_8$ (Y-фаза 124) отсутствуют изоморфные замещения, разупорядочение и двойникование, что делает их весьма привлекательными для прецизионных структурных исследований при температурах до и после перехода в сверхпроводящее состояние. Особый интерес представляет поведение структурных параметров в окрестностях фазового перехода. Большая часть структурных работ по соединению 124 выполнена на порошковых образцах [1,2] и только единичные публикации касаются монокристаллов [3,4]. В нейтронографических и рентгеновских исследованиях на порошках аномалии в поведении структурных параметров в окрестностях фазового перехода, как правило, не отмечаются. Хотя есть указания и на наличие таких аномалий [3,5]. Нами выполнены полные рентгеноструктурные исследования монокристалла $YBa_2Cu_4O_8$, $T_c = 70$ К, размерами $0.213 \cdot 0.153 \cdot 0.032$ мм при температурах 20, 53, 59, 65, 77, 89, 95 и 295 К. Кристалл ромбический, пространственная группа симметрии $Ammm$, $Z = 2$, параметры элементарной ячейки при комнатной температуре $a = 3.8400(7)$, $b = 3.8704(7)$, $c = 27.225(3)$ Å. Уточнения структурных параметров при всех температурах осуществлялось методом наименьших квадратов в полноматричном варианте по 613 независимым структурным амплитудам. При этом уточнялись 36 параметров. Заключительные факторы расходимости между экспериментальными и вычисленными по уточненным моделям структурными амплитудами во всех температурных точках оказались в пределах 1.1–1.5%, что свидетельствует о надежности полученных результатов. Модель атомной структуры соединения 124 воспроизведена на рис.1.

Рис.2 характеризует температурные зависимости параметров элементарной ячейки монокристалла $YBa_2Cu_4O_8$. Поведение объема ячейки, естественно, не проявляет каких-либо аномалий вблизи температуры фазового перехода. Жесткость параметра b обусловлена тем, что вдоль этого направления в структуре простираются

¹⁾ e-mail: vladimol@rsa.crystal.msk.su

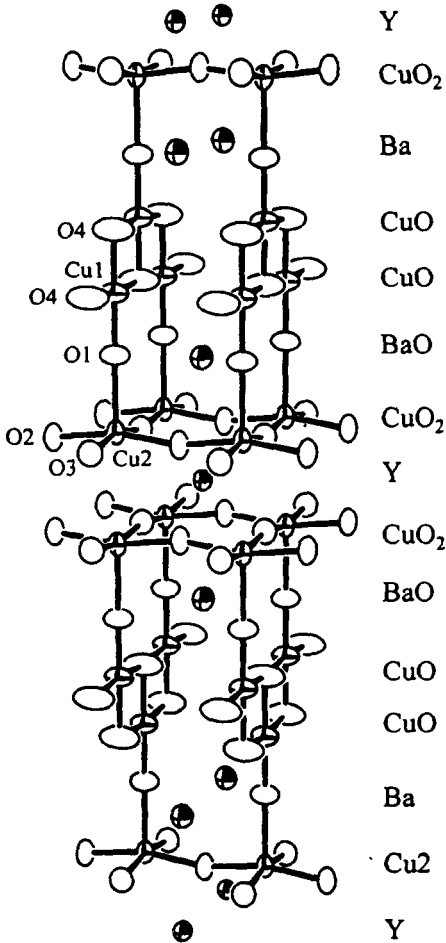


Рис.1. Модель атомной структуры высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

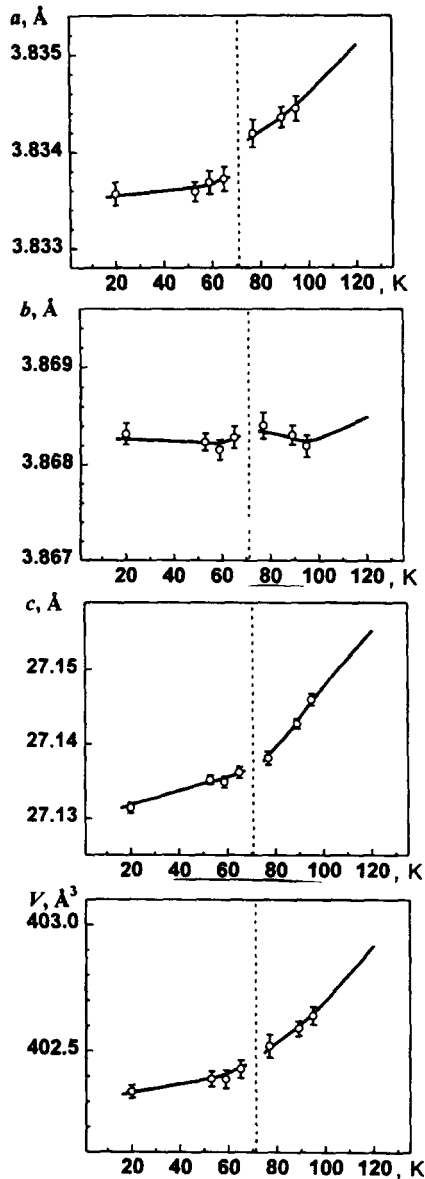


Рис.2. Зависимости параметров элементарной ячейки a, b, c и V монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $T_c = 70$ К, от температуры

двойные купратные ленты. Поведение оси c характеризует уменьшение производной от межслоевых расстояний по температуре при переходе кристалла в сверхпроводящее состояние. Аномалия вблизи T_c в поведении оси a связана с изменением межатомного расстояния, обусловленного усилением химической связи между атомами Cu2-O2 , в купратной плоскости. Из сравнения поведения параметров a и b вид-

но, что при переходе кристалла в сверхпроводящее состояние степень ромбического искажения структуры увеличивается.

Детальный анализ поведения структурных параметров при переходе кристалла в сверхпроводящее состояние будет опубликован позднее в более объемной работе. Здесь в качестве примера на рис.3 представлены зависимости от температуры z -координат базисных атомов кислорода. Поведение этих координат в относительных единицах характеризует смещение кислородов в перпендикулярном слоям структуры направлении. Из приведенных зависимостей видно, как мостиковый кислород O1 в процессе фазового перехода приближается к атому Cu2 из купратной плоскости, что характеризует изменения в электронной структуре соединения и перенос заряда через мостиковый атом O1 на купратную плоскость. Расположенные в купратной плоскости атомы O2 и O3 ведут себя различным образом, результат такого поведения приводит к более правильному квадратному окружению атома Cu2 этими кислородами в сверхпроводящем состоянии. Что касается атома O4 из купратной ленты, то его z -координата остается практически неизменной во всем температурном интервале 20–295 К. Смещения катионов в анализируемой области температур заметны, но существенно меньше, чем у кислородов.

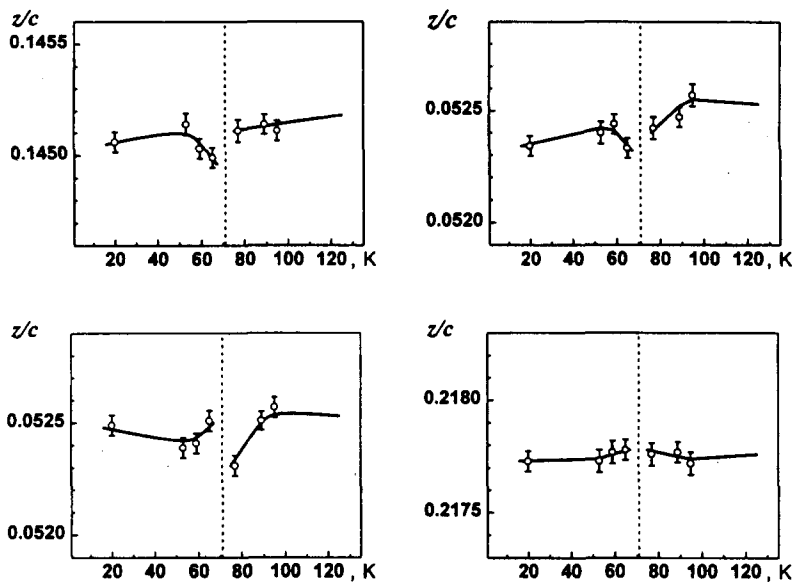


Рис.3. Положения базисных атомов кислорода O1, O2, O3 и O4 в зависимости от температуры в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ вдоль оси c , перпендикулярной структурным слоям

Если обратиться к анализу межатомных расстояний, которые определяются химическими связями атомов в структуре, то наиболее существенные изменения в окрестностях фазового перехода кристалла в сверхпроводящее состояние претерпевают пирамидальные группы CuO_5 , образующие своими основаниями купратную плоскость. На рис.4 представлено строение группы CuO_5 и ее сочленение через мостиковый кислород O1 с квадратами CuO_4 из двойных купратных лент. Графики на этом рисунке характеризуют поведение межатомных расстояний Cu1-O1 , O1-

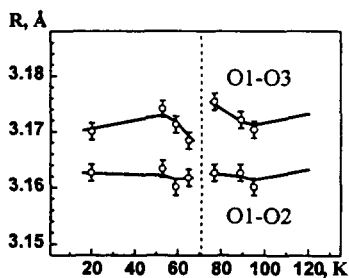
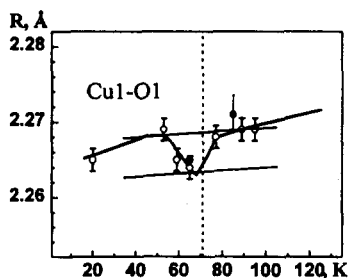
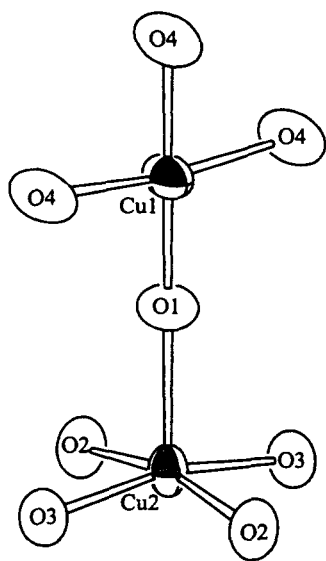


Рис.4. Схема соединения через мостиковый кислород O1 атома Cu2 из купратной плоскости с атомом Cu1 из двойных лент структуры $YBa_2Cu_4O_8$ и зависимости от температуры межатомных расстояний Cu2-O1 (● – две точки из работы [3], ○ – наши данные), O1-O2 и O1-O3

O2 и O1-O3 в окрестностях фазового перехода. На кривой изменения расстояния Cu2-O1, построенной по нашим данным, нанесены две точки, опубликованные в работе [3]. Эти точки получены по нейтронографическим порошковым данным. Они лежат в пределах нашей кривой, которая построена по рентгенографическим данным от монокристалла. Сближение в окрестностях фазового перехода атомов Cu2 и O1 осуществляется при взаимном их смещении друг к другу. При этом отношение смещений меди и кислорода составляет 1:3. Межатомное расстояние Cu2-O1 в области фазового перехода характеризуется четко выявляющимся минимумом. Как отмечалось при анализе z -координат атомов O2 и O3 из купратной плоскости, их смещения сразу после фазового перехода направлены в противоположные стороны. Если атом O2 смещается в первом приближении синхронно с атомом O1, что ведет к отсутствию практической зависимости от температуры расстояния O1-O2, то атом O3 движется после фазового перехода навстречу атому O1. Именно это различие в поведении атомов O2 и O3 демонстрируют графики зависимости расстояний O1-O2 и O1-O3 от температуры.

Наличие минимума в окрестности фазового перехода на кривой зависимости расстояния Cu2-O1 от температуры фиксировалось и ранее. Так, в работах [6] 1994 г. по структуре $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$, $T_c = 110$ K, и [7] 1996 по соединению $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$, $T_c = 118$ K, отмечены аналогичные минимумы в расстояниях медь – апикулярный (в нашем случае атом O1) кислород. На рис.5 воспроизведены соответствующие кривые по данным цитированных выше работ. Идентичность поведения связи меди из купратной плоскости со своим апикулярным кислородом в окрестностях перехода кристалла в сверхпроводящее состояние у трех разных высокотемпературных сверх-

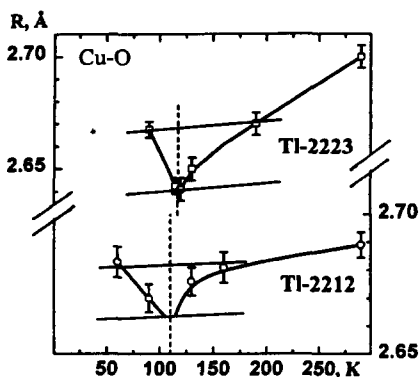


Рис.5. Температурные зависимости межатомных расстояний Cu-O от меди из купратной плоскости до апикального кислорода в Tl-фазах $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ [6] и $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ [7]

проводников: Y-фаза 124 и Tl-фаз 2212 и 2223, позволяет говорить о закономерности этого эффекта. Укорочение отмеченной связи Cu-O в процессе фазового перехода кристалла в сверхпроводящее состояние естественно связать с передачей заряда из резервуарных слоев структуры в сверхпроводящие купратные слои через мостиковые атомы кислорода. Структуры трех перечисленных выше сверхпроводников характеризуются наличием в них групп CuO_5 с более короткими расстояниями Cu-O в купратной плоскости и увеличенным расстоянием Cu-O до апикального кислорода (эффект Яна – Теллера).

Авторы благодарят проф. Е.Калдиса (Цюрих, Швейцария) за представления для структурных исследований прекрасного качества монокристаллов $YBa_2Cu_4O_8$ и М.А.Госалвесса (Хельсинки, Финляндия) за помощь при работе на рентгеновском дифрактометре с гелиевыми температурами. Работа стала возможной благодаря включению ее в планы совместных исследований между Российской и Финской академиями наук и финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 96-02-17361.

1. E.Kaldis, P.Fischer, A.W.Hewat et al., *Physica C* **159**, 668 (1989).
2. V.A.Trunov, T.Yu.Kaganovich, P.Fischer et al., *Physica C* **227**, 285 (1994).
3. P.Bordet, J.L.Hodeau, R.Argoud et al., *Physica C* **162-164**, 524 (1989).
4. B.Dabrowski, K.Zhang, J.J.Pluth et al., *Physica C* **202**, 271 (1992).
5. F.Izumi, *Physica C* **190**, 35 (1991).
6. V.N.Molchanov, R.A.Tamazyan, V.I.Simonov et al., *Physica C* **229**, 331 (1994).
7. M.Hasegawa, Y.Matsushita, and H.Takei, *Physica C* **269**, 31 (1996).