

СТРУКТУРНЫЙ ПЕРЕХОД В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

*В.А. Соменков, В.П. Глазков, А.С. Иванов, А.В. Иродова, Г.В. Ласкова,
Н.Л. Митрофанов, А.Ю. Румянцев, В.П. Соменкова, С.Ш. Шильштейн*

С помощью рентгеновской и нейтронной дифракции показано, что в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ имеет место структурный переход с подгрупповой связью из ромбической (пр.гр. D^1_{2h}) в тетрагональную (пр.гр. D^1_{4h}) фазу. Проведено сравнение кристаллических структур обеих фаз. Обсуждается механизм перехода и влияние структурных изменений на сверхпроводимость.

Обнаружение высокой температуры перехода в сверхпроводящее состояние в $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ ¹ ставит вопрос о связи сверхпроводимости со структурой и возможной структурной нестабильностью этого оксида. В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ не обнаружено никаких структурных изменений при температурах ниже комнатной². В настоящей работе методом рентгеновской и нейтронной дифракции изучена структура этого соединения при высоких температурах¹⁾.

Образцы синтезировали по обычной керамической технологии в УрО АН СССР, МГУ, МИРЭА, ИК АН Грузинской ССР. Эксперименты проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0, нейтронном дифрактометре ДИСК³ и трехосном нейтронном спектрометре АТОС⁴ при комнатной температуре на образцах, полученных закалкой в воду после отжига на воздухе в течение одного часа.

При температурах отжига до 773 К интенсивности линий на рентгенограммах почти не изменяются, в диапазоне 773 – 1023 К меняются интенсивности и характер расщепления линий, выше 1023 К картина стабилизируется (рис. 1). Индицирование рентгенограмм показывает, что эти изменения связаны с повышением симметрии ячейки от ромбической до тетрагональной, при этом ее объем возрастает, главным образом, за счет увеличения периода с (рис. 1 ε). Температура перехода, оцененная по изменению относительных интенсивностей линий на рентгенограммах и периодов решетки (рис. 1 ε), составляет около 1020 К.

Параметры атомов в тетрагональном $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,4}$, пр. гр. D^1_{4h} , $T = 300$ К.

Атом	Позиция	Число атомов	x	y	z	$B, \text{ \AA}^2$
Y	$1d$	1	1/2	1/2	1/2	0, 8
Ba	$2h$	2	1/2	1/2	$0, 1884 \pm 0, 0003$	0, 6
Cu1	$1a$	1	0	0	0	0, 9
Cu2	$2g$	2	0	0	$0, 3594 \pm 0, 0006$	0, 3
O1	$2g$	$1, 82 \pm 0, 08$	0	0	$0, 1550 \pm 0, 0005$	0, 8
O2, O3	$4i$	$4, 00 \pm 0, 05$	1/2	0	$0, 3778 \pm 0, 0005$	1, 0
O4, O5	$2f$	$0, 58 \pm 0, 03$	1/2	0	0	1, 2

На нейтронограммах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, закаленного с 1073 К, присутствуют линии только тетрагональной фазы, причем, по сравнению с ромбической, никакие отражения не исчезли и не появились (рис. 2). Это означает, что повышение симметрии произошло без изменения элементарной ячейки с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$. Пространственная группа D^1_{2h} ромбического $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ² имеет две тетрагональные надгруппы⁵: D^1_{4h} и D^1_{4h} . Первая соответствует

¹⁾ Работа должна на рабочем совещании по проблемам высокотемпературной сверхпроводимости, Свердловск, июль 1987 г.

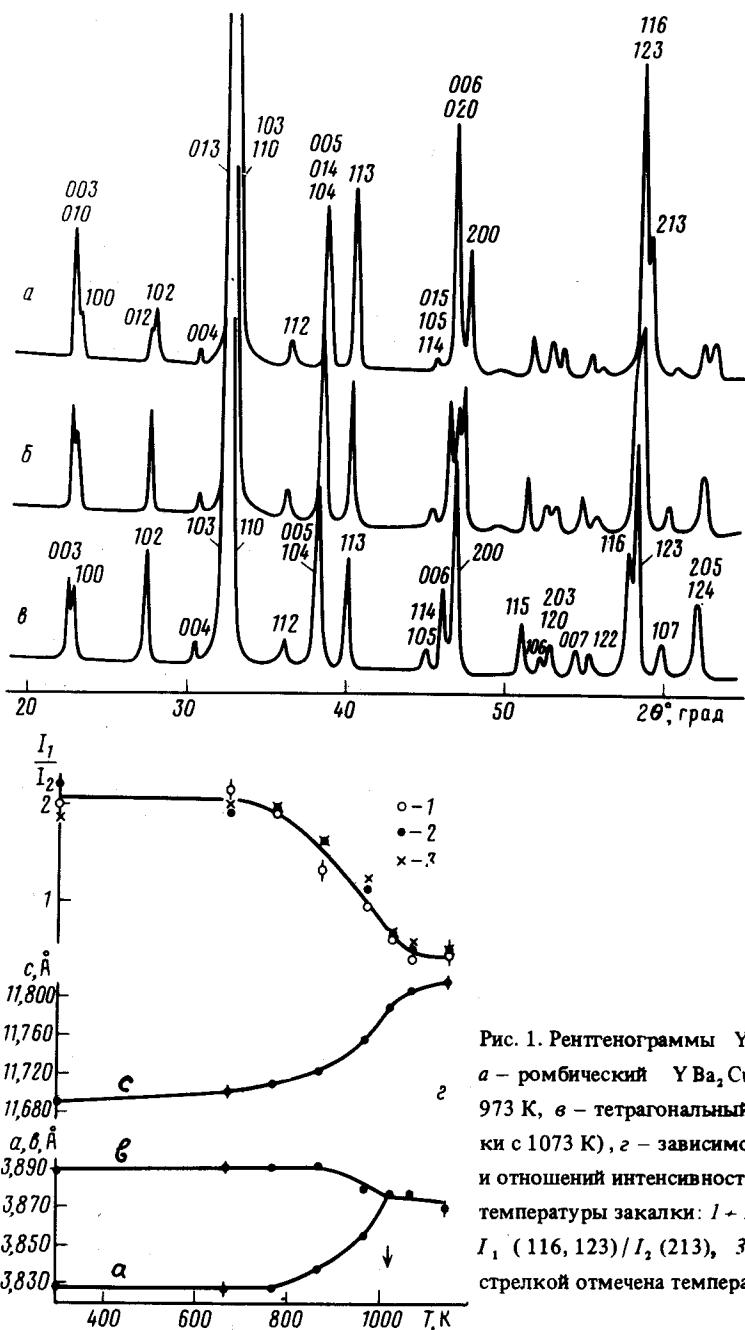


Рис. 1. Рентгенограммы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение):
 а – ромбический $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, б – после закалки с 973 К, в – тетрагональный $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$. (после закалки с 1073 К), г – зависимости периодов решетки (а, б, в) и отношений интенсивностей линий в дублетах I_1/I_2 от температуры закалки: 1 – $I_1(006, 020)/I_2(200)$, 2 – $I_1(116, 123)/I_2(213)$, 3 – $I_1(103, 110)/I_2(013)$, стрелкой отмечена температура структурного перехода

разупорядочению всех атомов, включая катионы, и должна приводить к погасаниюм отражений ($hh\bar{l}$) с $l = 2n + 1$, что противоречит эксперименту. Вторая соответствует разупорядочению только атомов кислорода, при котором незквивалентные в ромбической фазе позиции 04 и 05, а также 02 и 03² становятся кристаллографически эквивалентными. Минимизация R -фактора для этой модели, проведенная по интегральным интенсивностям линий, дала хорошее согласие с экспериментом ($R = 3.7\%$) при составе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.40} \pm 0.16$ и параметрах, приведенных в табл. 1. Попытки увеличить состав до $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, а также перераспределить атомы кислорода по другим типам позиций или упорядочить их согласно² привели к выходу R -фактора (больше 10%) за пределы экспериментальной ошибки (около 4%). Таким образом, в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ имеет место фазовый переход типа порядок-беспорядок по позициям 04 и 05, сопровождающийся частичной потерей кислорода из этих позиций, так что ве-

роятность их заполнения становится равной 0,3 (в ромбической фазе – 1 и 0 соответственно). При этом исчезают линейные цепочки $-04 - \text{Cu}1 - 04 - \text{Cu}1 -$, характерные для сверхпроводящей ромбической фазы. Они являются основным "ромбическим" элементом в структуре, в то время как расположение всех остальных атомов почти тетрагонально и практически не меняется при переходе, за исключением атомов 01, которые приближаются к дефектной по кислороду плоскости. Измерения электросопротивления показали, что тетрагональная фаза является несверхпроводящей вплоть до 4,2 К: ее электросопротивление растет с понижением температуры. Естественно связать потерю сверхпроводимости в ней с разрушением $04 - \text{Cu}1$ -цепочек, которое происходит при температурном и концентрационном разупорядочении атомов кислорода. В то же время, если бы проводимость осуществлялась только по этим цепочкам, то она исчезала бы в очень узком концентрационном интервале вблизи состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, чего, по-видимому, не происходит^{6,7}. Поэтому можно полагать, что проводящей является вся плоскость $04 - 05 - \text{Cu}1$. Тогда в "гипостехиометрическом" $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 - y$ разупорядочение не должно приводить к потере проводимости, а в "гипостехиометрическом" $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + y$ проводимость будет исчезать при разупорядочении, когда концентрация атомов кислорода в этой плоскости станет меньше 0,5 – переколяционного предела для двумерной решетки. Таким образом, существенным для сверхпроводимости является содержание кислорода и распределение его в $04-05-\text{Cu}1$ -плоскости. На это указывают, в частности, нейтронные данные, полученные нами для стехиометрического оксида $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, который имеет тетрагональную симметрию, разупорядочен в $04-05-\text{Cu}1$ -плоскости и является сверхпроводником, а также рентгеновские данные по псевдотетрагональной сверхпроводящей фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ⁸.

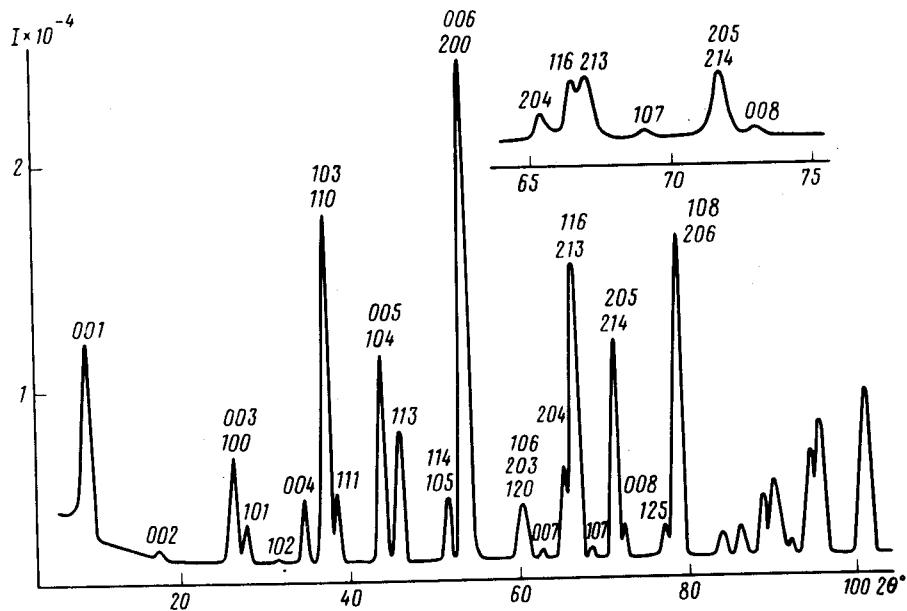


Рис.2. Нейтронограмма тетрагонального $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$, $\Delta d/d = 0,8\%$, $\lambda = 1,730 \text{ \AA}$, на вставке – фрагмент нейтронограммы при разрешении $\Delta d/d = 0,3\%$, $\lambda = 1,760 \text{ \AA}$

Результаты настоящей работы позволяют понять и объяснить ряд экспериментальных фактов, касающихся технологии получения сверхпроводящих оксидов^{6,7} и их свойств: влияние скорости охлаждения и отжига в кислороде, образование доменной (двойниковой) структуры монокристаллов, неполный эффект Мейснера в рентгеновских "однофазных" образцах, которые, по-видимому, представляют собой смесь тетрагональной и ромбической фаз, и др.

Авторы признательны сотрудникам указанных выше организаций за предоставление образцов, В.С. Егорову и А.А. Теплову за проведение измерений электросопротивления.

Литература

1. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 908.
2. Capponi J.J., Chaillout C., Hewat A.W. et al. Structure of the 100 K superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ between 5 & 300 K by neutron powder diffraction. Preprint ILL, 1987.
3. Наумов И.В., Глазков В.П., Иродова А.В. и др. Нейтронные дифрактометры с многодетекторными суперпозиционными системами регистрации и возможности их применения. М. : изд. ИАЭ, Препринт ИАЭ-4204, 1985.
4. Шильштейн С.Ш., Паршин П.П., Румянцев А.Ю., Соменков В.А. Кристаллография, 1984, 29, 1187.
5. Найш В.Е., Сыромятников В.Н. Кристаллография, 1976, 21, 1085.
6. Tarascon J.M., Greene L.H., McKinnon W.R. et al. Phys. Rev. B, 1987, 35, 7115.
7. Grant P.M., Beyers R.B., Engler E.M. et al. Phys. Rev. B, 1987, 35, 7242.
8. Hazen R.M., Finger L.W., Angel R.J. et al. Phys. Rev. B, 1987, 35, 7238.

Поступила в редакцию

11 августа 1987 г.

После переработки

17 сентября 1987 г.

Институт атомной энергии
им. И.В.Курчатова