

УДК 537.312.62

## СТРУКТУРНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СВЕРХПРОВОДНИКА $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

О. В. Александров, О. М. Иваненко, В. Р. Карасик,  
К. В. Киселева, К. В. Мицен, О. Е. Омеляновский

Рентгенодифракционными методами впервые установлено, что в интервале температур 160—170 К в сверхпроводящем материале  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  происходит фазовый переход II рода. Показано, что природа обнаруженной ранее структурной аномалии при 100—110 К не связана с перестройкой вакансий кислородной подрешетки материала. Предположительно она может быть проявлением фазового перехода в несоразмерную фазу.

Известно [1], что кристаллическая структура сверхпроводящей керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  при комнатной температуре принадлежит к орторомбической сингонии (Орто I,  $T_c \approx 90$  К [2]) и имеет пространственную группу  $R\bar{4}2m$ . По данным [3], параметры ее элементарной ячейки (рис. 1) при комнатной температуре составляют:  $a=3.822$  (1),  $b=3.891$  (1),  $c=11.677$  (2) Å; число молекул  $Z$  на ячейку равно единице. Элементарную ячейку (рис. 1) принято рассматривать как утроенную вдоль оси  $c$  ячейку перовскита  $\text{ABO}_3$ . Однако в отличие от последней ячейка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  содержит две стехиометрических вакансии кислорода, а большинство атомов смещено из правильных положений (см. рис. 1 и табл. 1 в [1]). При таком расположении атомов в решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  1/2 общего числа стехиометрических вакансий располагается в базисных плоскостях ( $ab$ ) элементарных ячеек с координатами (1/2, 0, 0), вторая же половина вакансий имеет координаты (0, 0, 1/2). В результате в базисных плоскостях образуются две системы неэквивалентных линейных цепочек: одна вдоль оси  $a$ , состоящая из Cu(1)-атомов, разделенных вакансиями кислорода, и вторая вдоль оси  $b$ , состоящая из чередующихся Cu(1)-атомов и атомов кислорода O (1). Согласно [2, 4], именно последняя ответственна за сверхпроводимость соединения. Позже авторы [5] показали методом квадрупольного ядерного резонанса, что за сверхпроводимость ответственны главным образом Cu(2)-плоскости.

На наш взгляд, более правильной является точка зрения авторов работы [6], которые считают, что сверхпроводимость обусловлена не только Cu(1)-цепочками, но и Cu(2)-плоскостями, связанными с первыми через коллективное электронное спаривание.

Во многих работах (см., например, [3]) отмечалось, что вследствие тех или иных технологических операций сверхпроводящая керамика  $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$  может терять кислород и ее состав должен отвечать формуле  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , где  $x$  может изменяться от нуля до 0.7. В этом случае в решетке растворяется еще некоторое число ( $x$  на одну элементарную ячейку) сверхстехиометрических вакансий кислорода. При значениях  $x > 0.7$  структура  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  становится тетрагональной (Тетра II, [2]) и не сверхпроводящей.

Таким образом, сверхстехиометрические вакансии кислорода по мере увеличения их концентрации, во-первых, понижают степень орторомбич-

ности структуры, во-вторых, вытягивают элементарную ячейку вдоль оси  $c$  и, наконец, понижают температуру сверхпроводящего перехода  $T_c$  [3].

С учетом этих результатов можно было предполагать, что изменение концентрации кислородных вакансий должно оказывать влияние на температурные зависимости структурных характеристик.

Ранее было установлено, что у сверхпроводящих материалов, принадлежащих к различным структурным типам (фаза A15, фаза Шевреля, фаза Лавеса, гексагональная плотная упаковка), наблюдаются структурные фазовые превращения, расположенные выше температуры сверхпроводящего перехода. С целью обнаружения подобных эффектов в керамике  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  в работе [7] методами нейтронной дифракции была исследована структура этого соединения в шести температурных точках: 5, 30, 75, 120, 200, 300 К. На основании полученных данных авторы пришли к выводу об отсутствии каких-либо структурных изменений в указанном температурном интервале. Однако несколько позже авторы работы [8], изучая эту структуру в интервале 77—300 К рентгенодифракционным методом, обнаружили, что в области 100—110 К зависимости параметров элементарной

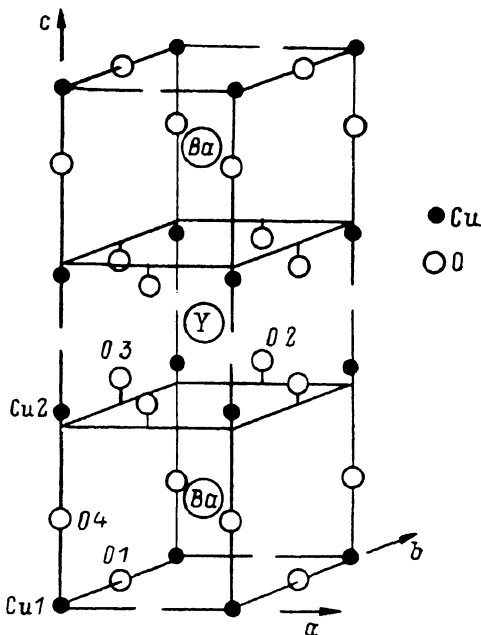


Рис. 1. Элементарная ячейка кристаллической структуры  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (Орто 1).

Координаты атомов приведены в таблице.

ячейки  $a(T)$ ,  $b(T)$  и  $c(T)$  имеют минимум. Максимальные отклонения  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  и  $\Delta c$ , по данным этой работы, составили соответственно 0.012, 0.05 и 0.015 Å. Поскольку обнаруженная структурная аномалия разыгрывалась на фоне сохранения макросимметрии решетки, авторы высказали предположение, что эта особенность, возможно, связана с температурным упорядочением кислородных вакансий и что такая «мягкость» кислородной подрешетки, предшествующая по температуре сверхпроводящему переходу ( $T_c \approx 94$  К), может быть ответственной за сильное электрон-электронное взаимодействие, приводящее к сверхпроводимости.

В связи с этим нам представлялось целесообразным провести аналогичные рентгеноструктурные исследования на образцах керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  с различными исходными концентрациями кислородных вакансий, меру которых с учетом результатов [3] мы оценивали по абсолютным значениям параметра  $c$  элементарной ячейки.

## 1. Методика эксперимента

В работе исследовались массивные поликристаллические образцы  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и полученные их растриванием порошки. Рентгенофазный анализ показал, что все использованные материалы являются соединением  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , а общее содержание побочных фаз не превышает 2—3%. Температура сверхпроводящего перехода образцов была 93—94 К при ширине перехода  $\sim 1$  К. Сопоставление рентгенодифракционных измерений параметров решетки массивных и порошковых образцов пока-

зало, что растирание керамических таблеток ведет к возрастанию параметра  $c$  на величину  $\sim 0.015 \text{ \AA}$ , что в предположении выполнения закона Вегарда, согласно [3], означает потерю кислорода и образование сверхстехиометрических вакансий в концентрации  $\Delta x=0.1$ , дополнительных к концентрации вакансий в исходном массивном образце.

Низкотемпературные рентгеноструктурные исследования выполнялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием монохрома-

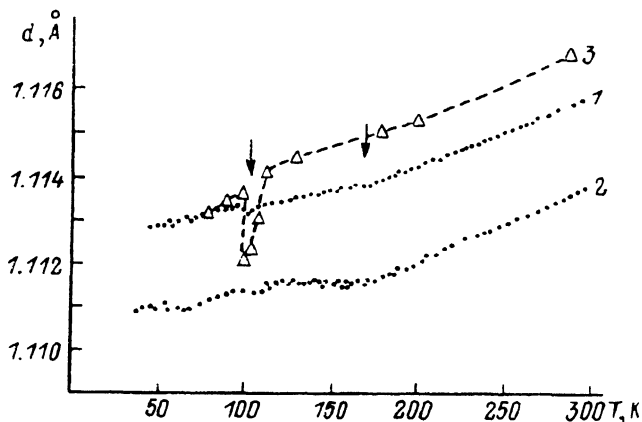


Рис. 2. Температурные зависимости межплоскостного расстояния  $d_{1.0.10}$  для порошка (1) и массивного образца (2)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

Кривая 3 получена расчетным путем по данным работы [3].

тизированного излучения  $\text{CuK}_\alpha$ . Образцы помещались на холодопровод в вакуумируемой части гелиевого криостата. В качестве тестовых структурных характеристик материала были выбраны величины межплоскостного расстояния  $d$  дифракционного рефлекса (1.0.10), его угловая полуширина  $\Delta_{1/2}$  (по шкале  $2\theta$ , где  $\theta$  — угол дифракции) и интенсивность в максимуме  $I_{\text{max}}$ . Расположение рефлекса (1.0.10) в области углов дифракции  $\theta \approx 44^\circ$  и его достаточно высокая интенсивность обеспечили точности измерения  $d$  и  $I_{\text{max}}$  не хуже  $\pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$  и  $\pm 2 \%$  соответственно.

## 2. Экспериментальные результаты

На рис. 2 представлены температурные зависимости межплоскостного расстояния  $d_{1.0.10}$  порошка (кривая 1) и массивного образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (кривая 2), содержащих различные концентрации  $C_o$  кислородных вакан-

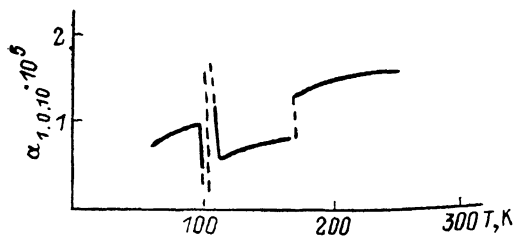


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения вдоль направления 1.0.10 в решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , полученная графическим дифференцированием кривой 1 рис. 2.

сий ( $\Delta x = C_{v_1} - C_{v_2} = 0.1$ ). Полученные результаты указывают на существование двух температурных интервалов 100—110 и 160—170 К, где зависимости  $d(T)$  обоих материалов имеют аномальный характер: слабый минимум в первом случае и изменение наклона  $d(T)$  во втором. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения  $\alpha(T)$  керамики (рис. 3), полученная графическим дифференцированием кривой 1 на рис. 2, как и следовало ожидать, имеет аномальный ход в области 100—110 К и скачок при 160—170 К. Отметим, что полученная в настоящей работе аномалия зависимости  $\alpha(T)$  при 100—110 К качественно хорошо согласуется с ходом

в том же температурном интервале зависимости  $\alpha(T)$ , рассчитанной по результатам ультразвуковых измерений [9].

На рис. 4, а, б приведены характерные для обоих образцов температурные зависимости угловой полуширины  $\Delta_{1/2}(2\theta)$  и пиковой интенсивности  $I_{\max}$  дифракционного рефлекса (1.0.10). При рассмотрении зависимости рис. 4, а прежде всего необходимо отметить аномальный характер зависимости  $\Delta_{1/2}(2\theta)$  во всем интервале температур, поскольку известно [10], что в условиях стабильности кристаллической решетки изменение температуры не влияет на ширину дифракционного рефлекса. Поэтому обнаруженное в настоящей работе монотонное уменьшение величины  $\Delta_{1/2}(2\theta)$  в процессе охлаждения образца от 300 К вплоть до температуры сверхпроводящего перехода ( $\sim 90$  К) следует рассматривать как указание

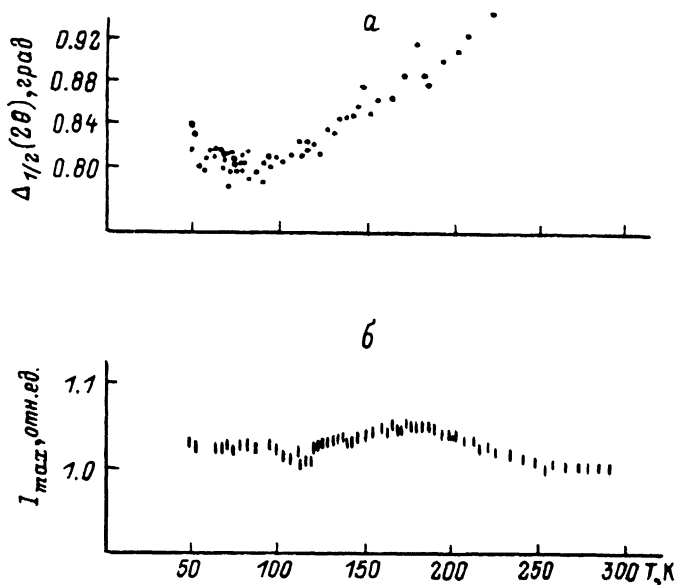


Рис. 4. Температурные зависимости угловой полуширины  $\Delta_{1/2}(2\theta)$  дифракционного рефлекса (1.0.10) (а) и его пиковой интенсивности  $I_{\max}$  (б)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

на упорядочение кристаллической решетки материала. Обращает на себя внимание повторяющийся для всех образцов значительный разброс экспериментальных значений  $\Delta_{1/2}(2\theta)(T)$  в области 150—170 К. В этом же интервале температур имеет место максимум пиковой интенсивности  $I_{\max}$  (рис. 4, б); вблизи же 100—110 К наблюдается минимум  $I_{\max}(T)$ .

Совместное рассмотрение экспериментальных результатов (рис. 2—4) позволяет сделать вывод о том, что кристаллическая решетка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  становится неустойчивой вблизи 160—170 и 100—110 К. Согласно теории рассеяния рентгеновских лучей (см., например, [11]), неустойчивость решетки в первом температурном интервале, где наблюдаются скачок  $\alpha(T)$ , максимум  $I_{\max}(T)$  и тенденция к увеличению  $\Delta_{1/2}(2\theta)$ , можно интерпретировать как структурный фазовый переход II рода. В результате этого превращения скачком понижается коэффициент линейного расширения материалов. Увеличение «жесткости» кристаллической решетки, по-видимому, происходит прежде всего за счет упорядочения кислородных вакансий, как наиболее подвижных элементов структуры [2, 4]. Этим можно объяснить более полное упорядочение решеток массивного образца (кривая 2 на рис. 2) с меньшей исходной концентрацией кислородных вакансий.

Сопоставление экспериментально измеренных величин полуширины ряда дифракционных линий порошкового образца при 300 и 110 К (см. таблицу) позволяет высказать предположение, что упорядочение элементов структуры в указанном интервале температур происходит преимуще-

ственно путем их смещений вдоль оси  $c$ , перемещение же элементов вдоль базисных плоскостей решетки и по нормали к плоскостям с индексами Миллера ( $h, k, \bar{3}$ ) практически отсутствует.

Интерпретация характера структурной неустойчивости в интервале 100—110 К, сопровождающейся понижением  $d(T)$ ,  $\Delta_{1/2}(2\theta)$  и пиковой интенсивности  $I_{\max}$ , вызывает определенные затруднения, поскольку совокупность полученных экспериментальных результатов не позволяет рассматривать ее как фазовый переход I или II рода. Качественно подобные результаты были получены ранее на монокристаллах  $\text{CdP}_2$  [12] и  $\text{PbSnTe}$  [13], где рентгеноструктурными методами наблюдали скачки  $\alpha(T)$ , сопровождающиеся уменьшением интенсивности рассеяния рентгеновского излучения и полуширины дифракционных рефлексов. Такие переходы

Угловая полуширина  $\Delta_{1/2}(2\theta)$  дифракционных рефлексов  
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (град)

$hkl$	$T, \text{K}$		$\frac{\Delta_{300 \text{ K}} - \Delta_{110 \text{ K}}}{\Delta_{300 \text{ K}}} \cdot 100\%$
	300	110	
(013), (103), (110)	0.68	0.66	3
(005), (014)	0.69	0.58	16
(113)	0.62	0.61	1.5
(006), (020)	0.65	0.60	8
(200)	0.67	0.66	1.5
(220), (206), (026)	0.90	0.82	9
(130), (109)	0.71	0.65	8
(310)	0.68	0.68	0
(10.10)	0.77	0.72	6.5

авторы [12, 13] интерпретировали как фазовые переходы с образованием фазы с несоизмерной сверхструктурой. В настоящее время характер эволюции структуры кристалла вблизи перехода «соразмерная фаза  $\rightleftharpoons$  несоизмерная фаза» не выяснен [14]. Как было показано [14], такой переход нельзя отнести ни к I, ни ко II роду.

Попытки объяснить структурную аномалию в области 100—110 К в рамках модели температурного упорядочения кислородных вакансий [8] наталкиваются, на наш взгляд, на определенные трудности. Действительно, абсолютные величины обнаруженных в настоящей работе осцилляций  $\Delta d_{1,0,10}$  при 100—110 К, составившие  $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$  для массивного образца и  $4 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$  для порошка (при  $\Delta x = 0.1$ ), оказались на порядок меньше величины осцилляции  $\Delta d_{1,0,10} \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$  порошка, исследовавшегося в [8] (рис. 2, кривые 1—3). Сопоставление же параметров кристаллической решетки того и другого порошка показало, что концентрации кислородных вакансий в них отличаются мало:  $\Delta x \leq 0.04$ . Более того, в работе [15] было обнаружено, что слабая структурная аномалия (совпадающая по порядку величины с результатами настоящей работы) появляется в области температуры сверхпроводящего перехода при измерениях в атмосфере кислорода и почти исчезает при замене кислородной атмосферы на вакуум.

Таким образом, простое сопоставление величины структурной аномалии вблизи 100—110 К с содержанием кислородных вакансий  $C_v$  в материале показывает, что эту особенность не удастся интерпретировать как результат их упорядочения, поскольку величина минимума на температурных зависимостях структурных параметров не коррелирует с величиной  $C_v$ . Более того, по нашему мнению, процесс упорядочения кислородной подрешетки в основном заканчивается в области фазового перехода при 160—170 К (рис. 2, кривые 1, 2). Указанное обстоятельство и заставило нас под иным углом зрения интерпретировать природу этой аномалии, привлекая аналогии с другими материалами, обладающими каче-

ственно сходным поведением структурных характеристик вблизи особых температурных точек.

В заключение необходимо отметить, что в настоящей работе, так же как и в [15], в области 50 К на температурных зависимостях структурных характеристик наблюдается разброс экспериментальных точек, который по аналогии с поведением известных сегнетоэлектриков [14] можно предположительно интерпретировать как фазовый переход в соизмерную фазу.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] *David W. I. F., Harrison W. T. A., Gunn J. M. F. et al.* Nature, 1987, vol. 327, N 6120, p. 310—312.
- [2] *Nishida N., Miyatake H., Shimada D. et al.* Technical Report of ISSP, 1987, Ser. A, N 1844, p. 1—24.
- [3] *Cava R. J., Batlogg B., Chen C. H. et al.* Nature, 1987, vol. 329, N 6138, p. 423—425.
- [4] *Welch D. O., Emery V. J., Cox D. E.* Nature, 1987, vol. 327, N 6120, p. 278—279.
- [5] *Kitaoka Y., Hiratsu S., Kondo T., Kunisuke A.* Preprint of Department of Material Physics. Osaka University, Japan, 1987. 14 p.
- [6] *Santoro A., Miragga S., Beech F.* Mat. Res. Bull., 1987, vol. 22, N 8, p. 1007—1013.
- [7] *Capponi J. J., Chaillout C., Hewat A. W. et al.* Preprint of Lab. Of Cristallogr. Grenoble Cedex, France, 1987. 15 p.
- [8] *Головашкин А. И., Иваненко О. М., Лейтус Г. И. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1987, т. 46, № 8, с. 325—327.
- [9] *Головашкин А. И., Данилов В. А., Иваненко О. М. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1987, т. 46, № 7, с. 273—275.
- [10] *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1987.
- [11] *Финкель В. А.* Низкотемпературная рентгенография металлов. М.: Metallurgy, 1971. 256 с.
- [12] *Шлег А. И., Новиков В. П.* ФТТ, 1982, т. 24, № 11, с. 3508—3510.
- [13] *Александров О. В.* Автореф. канд. дис. М., ФИАН СССР, 1985.
- [14] *Струков Б. А., Леванюк А. П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
- [15] *Аншуква Н. В., Воробьев Г. П., Головашкин А. И. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1987, т. 46, № 9, с. 373—375.

Физический институт  
им. П. Н. Лебедева  
Москва

Поступило в Редакцию  
8 февраля 1988 г.