

# О природе орторомбических деформаций $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$

© А.Ю. Гуфан, Ю.В. Прус

Северокавказский научный центр высшей школы,  
344006 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: gufan@gufan.rnd.runnet.ru

(Поступила в Редакцию 14 сентября 1999 г.)

В окончательной редакции 17 декабря 1999 г.)

Показано, что орторомбические деформации (ОД)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  при уменьшении  $y$  от 0.65 до 0.07 согласуются с гипотезой о собственно сегнетоэластическом переходе в прафазе. При  $0.07 < y < 0.45$  ОД наиболее вероятно являются несобственно-сегнетоэластическими.

Авторы благодарны РФФИ за материальную поддержку этих исследований.

**1.** Возникновение спонтанных орторомбических деформаций (ОД) в твердых растворах на основе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  при изменении содержания кислорода вызвало большой интерес, так как рассматривалось как один из возможных механизмов образования одномерных структур, ответственных за аномально высокие значения  $T_c$  (температуры перехода в состояние с высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП)) [1]. Обнаружение тетрагональных ВТСП материалов [2] и отсутствие корреляций между электродинамическими характеристиками ВТСП материалов [3] и спонтанными деформациями [4] (так, глубина проникновения магнитного поля не зависит от концентрации кислорода ( $y$ ), которая сильно влияет на величину ОД) привело к тому, что это направление перестало быть актуальным. Однако подробный экспериментальный анализ структурных изменений при возникновении ОД в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  выявил много загадок и сделал их интересным объектом исследования.

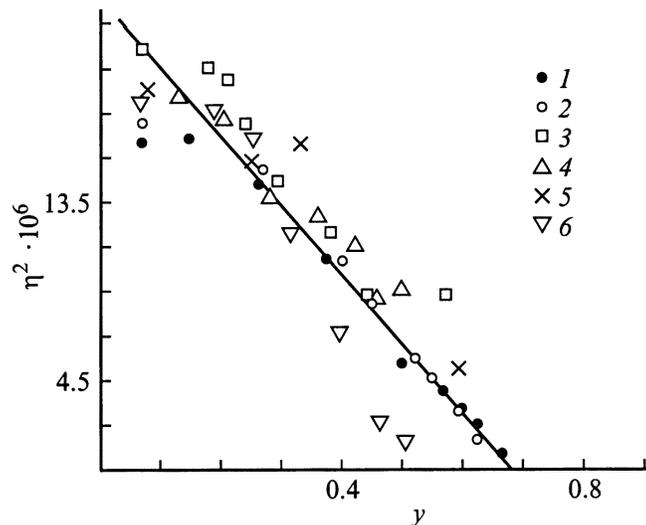
Наша работа посвящена анализу некоторых структурных характеристик  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  на основе феноменологической теории Ландау [5].

Существует несколько гипотез о природе спонтанных ОД в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . В частности, их нередко связывают с упорядочением кислорода и вакансий по позициям  $2(f)$ , соотношенным к структуре тетрагональной фазы [6], характерной для кислороддефицитных составов. Однако тот факт, что при  $0.45 < y < 0.65$   $T_c$  растет по мере старения образца в орторомбической фазе [7], а также прямые измерения зависимости спонтанных ОД и степени упорядочения кислорода от времени [8] однозначно показывают, что ОД в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  определяются независимым механизмом потери устойчивости. Следовательно, ОД в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  должны быть охарактеризованы отдельным параметром порядка (ПП).

**2.** Механизм возникновения спонтанных деформаций, согласующийся с [7,8], не совсем ясен. Одна из гипотез состоит в том, что это собственно сегнетоэлектрические деформации тетрагонального кристалла, определяемые одним однокомпонентным ПП [7,8]:  $\eta = 2(a-b)/(a+b)$ . Согласно теории Ландау фазовых переходов второго

рода [5], из этой гипотезы следует, что квадрат степени деформации ( $\eta^2$ ) должен линейно зависеть от изменения внешних условий, вызвавших переход. Для определения того, насколько хорошо эта гипотеза соответствует наблюдениям, рассчитаем равновесные зависимости  $2(a-b)/(a+b)$  от концентрации кислорода в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  по значениям параметров элементарной ячейки, приведенным в таблицах и на графиках [7,9–15]. В [7] исследовались как монокристаллические, так и поликристаллические образцы. В [9,10] изучались квазимонокристаллические пленки, находящиеся в химическом равновесии по кислороду с объемным образцом в виде порошка. Содержание кислорода определялось по порошку, а параметры ячейки как по объемному образцу, так и по  $c$ - и  $a$ -ориентированным пленкам толщиной 100–300 nm. В этих трех работах параметры решетки определялись рентгенодифракционным методом. В [11] использована дифракция нейтронов на порошковом образце, так же как и в [12]. В работах Мазаки и Фишера изучались прессованный в таблетки порошок [13] и поликристаллические образцы [14]. В [15] рентгенодифракционным методом исследовался однородный поликристалл. Сопоставление данных, полученных на разнообразных объектах в работах, использовавших различные методики определения содержания кислорода, необходимо для исключения возможных систематических ошибок методики измерений. В частности, всегда необходимо сопоставление данных по содержанию кислорода, приводимых в работах, использовавших иодометрический метод, с зависимостью предельного насыщения кислородом составов Y–Ba–Cu–O при сохранении структуры 123 [10–12].

**3.** Результаты обработки данных [10–15], представленные на рис. 1, показывают, что переход из тетрагональной фазы в орторомбическую, происходящий при  $y = 0.65$ , действительно близок к непрерывному фазовому переходу, т. е. его можно обсуждать в рамках теории переходов второго рода. Сплошная прямая на рис. 1 соответствует усредненной зависимости  $\eta^2(y)$  для экспериментальных точек из разных работ.



**Рис. 1.** Зависимость  $2(a-b)/(a+b)$  от содержания кислорода, рассчитанная по литературным данным: 1 — [10]; 2 — [11]; 3 — [12]; 4 — [13]; 5 — [14]; 6 — [15].

Как видно из рис. 1, прямая линия, предсказываемая теорией Ландау для зависимости  $\eta^2(y)$ , удовлетворительно описывает экспериментальные данные при  $0.25 < y < 0.68$ . Однако при  $0.07 < y < 0.25$  экспериментальные точки не ложатся на прямую, предсказываемую теорией переходов второго рода.

Еще один аргумент, из которого следует, что нужно рассмотреть и альтернативные гипотезы о природе ОД, связан с существенно нелинейной зависимостью  $T_c(y)$ , и в частности с 60 К-плато, существующим в окрестности  $y \approx 0.45$ . Заметим, что при  $y \approx 0.45$  в  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  наблюдаются определенные сегнетоэлектрические перестройки структуры [16], возможно облегчающие упорядочение кислорода по позициям  $(1/2\ 0\ 0)$  и  $(0\ 1/2\ 0)$ .

4. Альтернативная гипотеза о природе ОД опирается на представление о перовскитоподобной прафазе структуры 123 [2,17–19]. В этой гипотезе прафаза представляется как разупорядоченная по Y–Ba кислороддефицитная кубическая структура типа перовскита с химической формулой  $Y_{1/3}Ba_{2/3}CuO_{3-x}$  [2,17] (вторая прафаза по [18,19]). Реальная структура  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  трактуется как обусловленная независимыми спонтанными нарушениями кубической симметрии прафазы путем упорядочения Y–Ba и спонтанной “продольной” деформацией, определяемой разностями  $\eta_2 = u_{xx} - u_{zz}$  и  $\eta_3 = u_{yy} - u_{zz}$ . Упорядочение типа  $\dots YBaBaYBa\dots$  вдоль оси 4-го порядка кубической ячейки ответственно за утроение объема примитивной ячейки прафазы, одновременно оно делает примитивную ячейку реальной структуры тетрагональной, выделяя ось  $\mathbf{n}$ . Как это принято в кристаллографии, направление максимального периода примитивной тетрагональной ячейки, т. е. направление утроения, называют параметром  $c$ .

Спонтанно возникшие деформации  $\eta_2$  и  $\eta_3$  могут независимо от упорядочения индуцировать два типа тетрагональных фаз [20]: вытянутую  $u_{xx} = u_{yy} \leq u_{zz}$  и сжатую  $u_{xx} = u_{yy} > u_{zz}$  вдоль оси 4-го порядка, принятой за ось  $\mathbf{z}$ . Если отвлечься от утроения примитивной ячейки вдоль  $\mathbf{n}$ , то в соответствии с условными правилами кристаллографии в вытянутой тетрагональной фазе  $\mathbf{a} \parallel \mathbf{x}(y)$ ,  $\mathbf{b} \parallel \mathbf{y}(x)$  и  $\mathbf{z} \parallel \mathbf{c}/3$ . В сжатой фазе  $\mathbf{a} \parallel \mathbf{z}$ ,  $\mathbf{b} \parallel \mathbf{x}(y)$ ;  $\mathbf{c}/3 \parallel \mathbf{y}(x)$ .

Взаимодействие между упорядочением Y–Ba и спонтанными деформациями  $\eta_2$  и  $\eta_3$  таково, что в кислороддефицитных составах ( $y > 0.65$ ) ось  $\mathbf{n}$  параллельна наибольшему параметру примитивной ячейки и прафазы, т. е.  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{c}/3 \parallel \mathbf{z}$ . При такой взаимной ориентации осей  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{c}/3$ , где направление  $\mathbf{c}/3$  определяется только спонтанными деформациями прафазы, кристалл характеризуется тетрагональной симметрией. Возникновение спонтанных ОД в  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  при  $y = 0.65$  в рамках гипотезы о прафазе (переход T–O) в [17] трактуется как собственно сегнетоэластический переход, определяемый  $\eta_2$  и  $\eta_3$ . Симметрически адаптированные к кубическому прафазе компоненты соответствующего двухкомпонентного ПП имеют вид тетрагональной ( $e_1 = (2u_{zz} - u_{xx} - u_{yy})/6^{1/2}$ ) и орторомбической ( $e_2 = (u_{xx} - u_{yy})/2^{1/2}$ ) компонент деформации.

По правилам кристаллографии параметрам ячейки присваивают названия в соответствии с их величинами:  $c/3 \geq b \geq a$ . Следовательно, при вычислении  $e_1$  и  $e_2$  из экспериментальных данных в орторомбической фазе следует принять, что при  $2b \leq a + c/3$

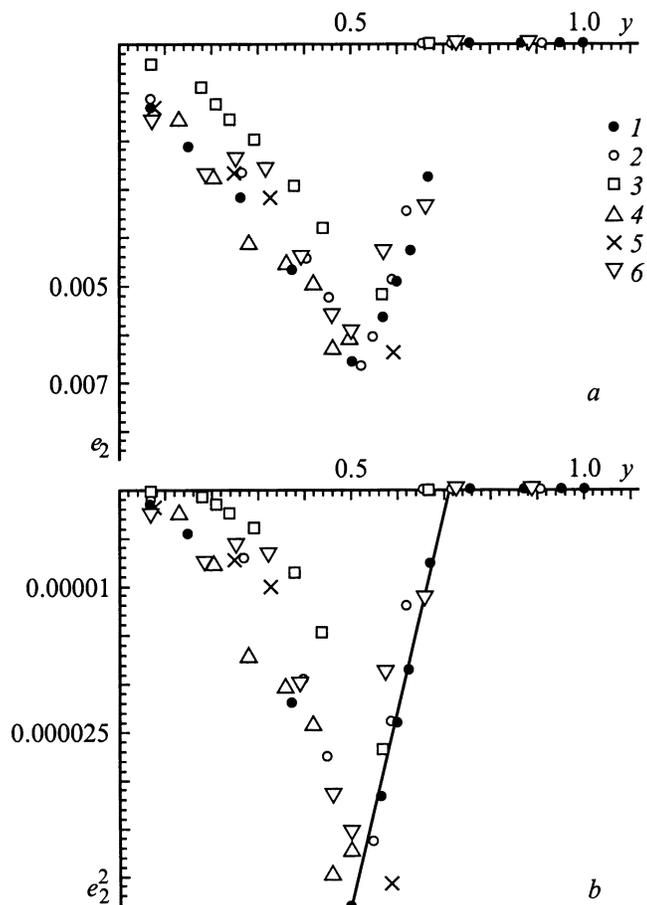
$$e_1(2c/3 - a - b)/(6^{1/2}d); \quad e_2 = (b - a)/(2^{1/2}d), \quad (1)$$

а при  $2b > a + c/3$

$$e_1 = (2a - b - c/3)/(6^{1/2}d); \quad e_2 = (c/3 - b)/(2^{1/2}d), \quad (2)$$

здесь  $d = (a + b + c/3)/3$ .

Заметим, что спонтанные деформации ячейки прафазы, усредненные по элементарной ячейке реальной структуры с упорядоченным распределением катионов Y–Ba, малы ( $< 1\%$ ). Согласно теории Ландау собственно сегнетоэластических переходов в кубических кристаллах, при малых ПП [20] орторомбическая фаза должна существовать в узком интервале изменения внешних условий. Затем снова должна возникать тетрагональная фаза. В результате этой последовательности двух фазовых переходов тетрагональная вытянутая вдоль выделенной оси фаза ( $c/3 > a = b$ ) должна переходить в тетрагональную же фазу, но сжатую вдоль выделенной оси ( $c/3 = b > a$ ). В случае  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ , при наличии второго ПП, определяющего степень упорядочения Y–Ba, ситуация осложняется. Как уже упоминалось, в кислороддефицитных кристаллах наибольший параметр элементарной ячейки прафазы направлен вдоль  $\mathbf{n}$ . Следовательно, в сжатой вдоль  $\mathbf{a}$  фазе  $\mathbf{n} \perp \mathbf{a}$  и кристалл должен оставаться орторомбическим даже в той фазе, которая при одном собственно сегнетоэластическом ПП была бы тетрагональной.



**Рис. 2.** Зависимость орторомбических деформаций элементарной ячейки псевдобинарного [2,17-19] от содержания кислорода. (а) и (б) выявляют разделение орторомбических деформаций на собственно сегнетоэластические и индуцированные взаимодействием с другими ПП. Обозначения 1–6, как на рис. 1.

5. Для идентификации природы ОД существенно, что, согласно теории Ландау [5,20], орторомбичность, определяемая  $e_2$  и взаимодействием деформаций  $e_2$  и упорядочения Y–Ba, должна иметь другую зависимость от внешних условий, чем собственно сегнетоэластическая. В данном случае (второй ПП описывает утроение кристалла) величина  $e_2$  должна быть линейной функцией внешнего параметра, определяющего переход к сжатой тетрагональной фазе, т.е. концентрации кислорода. Заметим, что это необходимое следствие симметрии и, следовательно, этот механизм появления несобственных ОД имеет место всегда.

На рис. 2, а, б приведены обработанные по (1)–(2) результаты [10–15]. Сплошная прямая линия на рис. 2 проведена по наиболее достоверным (с нашей точки зрения [16]) данным [9,10]. Сплошная прямая получена методом наименьших квадратов, учитывающим все экспериментальные точки с одинаковым весом. Из приведенных результатов следует, что действительно зависимость ОД от  $y$  при  $0.07 < y < 0.45$  линейная, что соот-

ветствует несобственно-сегнетоэластическим деформациям. При  $0.45 < y < 0.65$  (0.68) зависимость ОД от  $y$  вполне согласуется с теорией Ландау спонтанных собственно-сегнетоэластических деформаций псевдобинарного, т.е.  $e_2^2 \sim (y - y_0)$ .

Конечно, при столь малых количествах экспериментальных точек, представляемых в каждой работе, можно попытаться аппроксимировать прямыми линиями правую часть рис. 2, б. Однако среднее квадратичное отклонение при такой аппроксимации в 5 раз превышает среднее квадратичное отклонение от прямой в левой части рис. 2, а и правой части рис. 2, б и превышает ошибку эксперимента, указанную в [9–15].

6. Следует, однако, заметить, что окончательных выводов о природе взаимодействий, индуцирующих орторомбичность при  $0.07 < y < 0.45$ , мы в этой статье сделать не можем. Дело в том, что несобственные деформации с такой же зависимостью от  $y$  могут быть индуцированы, например, упорядочением кислорода [3,21]. Подчеркнем, что и орторомбичность, вызванная упорядочением кислорода, так же как и индуцированная упорядочением Y–Ba, — эффект, обусловленный симметрией, т.е. обязательно существующий. Более того, согласно [22], в этом случае возможно повышение температуры упорядочения кислорода за счет взаимодействия со спонтанными деформациями псевдобинарного. Чтобы установить истинную природу несобственных деформаций, т.е. количественный вклад разных взаимодействий, необходимо идентифицировать линии всех структурных превращений, наблюдаемых на  $T$ – $y$ -диаграммах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . Такая работа выходит за рамки этого краткого сообщения.

## Список литературы

- [1] В.В. Мошталков. Высокотемпературные сверхпроводники. Знание, М. (1987). 64 с.
- [2] H. Shaked, P.M. Keane, J.C. Rodriguez, F.F. Owen, R.L. Hitterman, J.D. Jorgensen. Crystal structures of the High-Tc superconducting Cooper-Oxides. Elsevier Science B.V., Amsterdam (1994). 70 p.
- [3] A. Fuchs, W. Prusseit, P. Berberich, H. Kinder. Phys. Rev. **B53**, 22, R14 745 (1996).
- [4] К. Накамура, А.Ю. Гуфан, Ю.М. Гуфан. Кристаллография **44**, 3, 510 (1999); **44**, 4 (1999).
- [5] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1964). 765 с.
- [6] Г.П. Швейкин, В.А. Губанов, А.А. Фотиев, Г.В. Базуев, А.А. Евдокимов. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. Наука, М. (1990). 239 с.
- [7] B.W. Veal, A.P. Paulikas, Hoydoo You, Hao Shi, Y. Fang, J.W. Downey. Phys. Rev. **B42**, 10, 630 (1990).
- [8] Г.Г. Гриднева, О.А. Бунина, О.Ф. Базуев, В.С. Филипьев. Сверхпроводимость: физика, химия, техника **4**, 9, 1734 (1991).
- [9] K. Nakamura, J. Ye, A. Ishii. Physica **C213**, 1, (1993).
- [10] Junhua Ye, K. Nakamura. Phys. Rev. **B48**, 10, 7554 (1993).

- [11] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus, W.K. Kwok. *Phys. Rev.* **B41**, 4, 1863 (1990).
- [12] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Kraevskii, W.F. Peck, jr., L.W. Rupp, jr. *Physica* **C165**, 419 (1990).
- [13] H. Mazaki, Yu. Ueda, Yu. Aihara, T. Kubozoe, K. Kosuge. *Jap. J. Appl. Phys.* **28**, 3, 2368 (1998).
- [14] B. Fisher, J. Genossar, C.G. Kuper, L. Patlagan, G.M. Reisner, A. Knizhnik. *Phys. Rev.* **B47**, 10, 6054 (1993).
- [15] J.M. Tarascon. *Chemistry of High Temperature Superconductors* / Ed. by D.L. Nelson, M.S. Whittingham, T.F. George. Amer. Chem. Soc., Washington (1987). P. 198; *Novel Superconductivity* / Ed. by S.A. Wolf, V.Z. Kresin. Plenum Press, N. Y. (1987). P. 705.
- [16] K. Nakamura, A.Yu. Gufan. *Proceedings of IMHTS-1R* (1998). 237 p. (*Ferroelectrics*, 1999).
- [17] Ю.М. Гуфман. *Письма в ЖЭТФ* **61**, 8, 646 (1995); *Кристаллография* **40**, 2, 665 (1995).
- [18] В.П. Дмитриев, П. Толедано. *Кристаллография* **40**, 3, 548 (1995).
- [19] V.P. Dmitriev, P. Toledano. *Physics Lett.* **A199**, 113 (1995).
- [20] В.П. Сахненко, В.М. Таланов. *ФТТ* **21**, 8, 2435 (1979); **22**, 3, 785 (1980).
- [21] M. Iiev, C. Thomsen, V. Hadjiev, M. Cardona. *Phys. Rev.* **B47**, 18, 12341 (1993).
- [22] Ю.М. Гуфман, В.И. Торгашев. *ФТТ* **22**, 6, 1629 (1980); **23**, 4, 1129 (1981).