

АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ YBa₂Cu₃O_{7-x} В ИНТЕРВАЛЕ 40-300 К

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

Рентгенодифракционными методами впервые установлено, что в интервале температур 160–170 К в сверхпроводящем материале YBa₂Cu₃O_{7-x} происходит фазовый переход II рода. Показано, что природа структурной аномалии при 100–110 К не связана с перестройкой вакансий кислородной подрешетки материала.

У ряда сверхпроводящих материалов, принадлежащих к различным структурным типам, наблюдаются структурные фазовые превращения, расположенные выше температуры сверхпроводящего перехода. С целью обнаружения подобных эффектов в керамике YBa₂Cu₃O_{7-x} в работе [1] методами нейтронной дифракции исследована структура этого соединения в шести температурных точках: 5, 30, 75, 120, 200 и 300 К. На основании полученных данных авторы пришли к выводу об отсутствии каких-либо структурных изменений в указанном температурном интервале. Однако в [2] при изучении этой структуры в интервале 77–300 К рентгенодифракционным методом обнаружено, что в области 100–110 К температурные зависимости параметров элементарной ячейки имеют минимум. Поскольку структурная аномалия наблюдалась 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 представляется целесообразным провести аналогичные рентгеноструктурные исследования на образцах керамики YBa₂Cu₃O_{7-x} с различными исходными концентрациями кислородных вакансий, мера которых, с учетом результатов [3], оценивается по абсолютным значениям параметра c элементарной ячейки.

В данной работе исследовались массивные поликристаллические образцы YBa₂Cu₃O_{7-x} и полученные их растриванием порошки. Рентгенофазный анализ показал, что все использованные материалы являются соединением YBa₂Cu₃O_{7-x}, а общее содержание побочных фаз не превышает 2–3%. Температура сверхпроводящего перехода образцов 93–94 К при ширине перехода ~ 1 К.

Низкотемпературные рентгеноструктурные исследования выполнялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0 с использованием монохроматизированного излучения CuK α . Образцы помещались на холодопровод в вакуумируемой части гелиевого криостата. В качестве тестовых структурных характеристик материала выбраны величина межплоскостного расстояния d дифракционного рефлекса (1.0.10), его угловая полуширина $\Delta_{1/2}$ (по шкале 2Θ , где Θ – угол дифракции) и интенсивность в максимуме I_{\max} . Расположение рефлекса (1.0.10) в области углов дифракции $\Theta \approx 44^\circ$ и его достаточно высокая интенсивность обеспечили точность измерений d и I_{\max} соответственно не хуже $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ Å и $\pm 2\%$.

На рис. 1 представлены температурные зависимости межплоскостного расстояния $d_{1.0.10}$ порошка (кривая 1) и массивного образца YBa₂Cu₃O_{7-x} (кривая 2), содержащих различные концентрации C_v кислородных вакансий ($\Delta x = C_{v1} - C_{v2} \approx 0,15$). 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. Приведенная на рис. 2 температурная зависимость коэффициента линейного расширения α керамики, полученная графическим дифференцированием кривой 1 (рис. 1), как и следовало ожидать, имеет аномальный ход в области 100–110 К и скачок при 160–170 К.

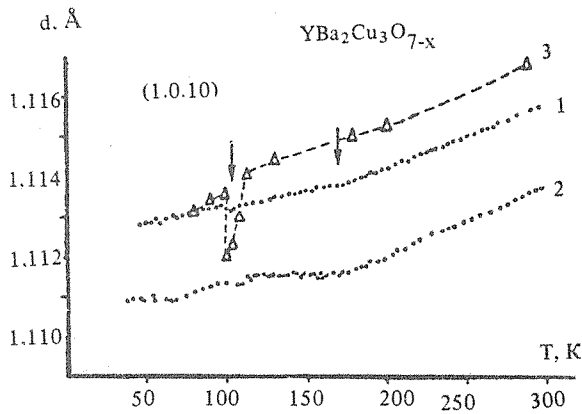


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения вдоль направления $[1.0.10]$ в решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, полученная графическим дифференцированием кривой 1 рис. 1.

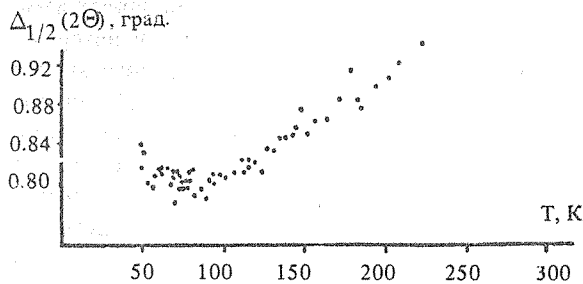


Рис. 1. Температурные зависимости межплоскостного расстояния $d_{1.0.10}$ для порошка (кривая 1) и массивного образца (кривая 2) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Кривая 3 получена расчетным путем по данным работы [2].

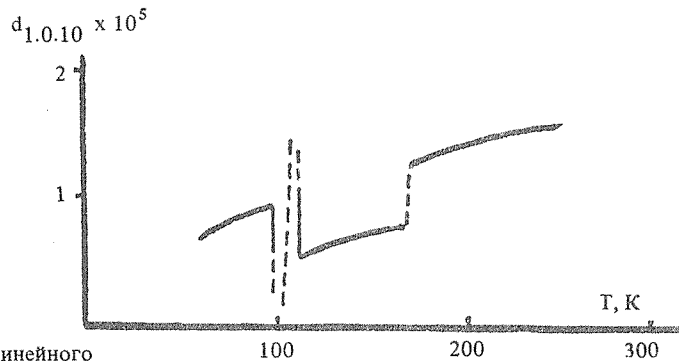


Рис. 3. Температурные зависимости угловой полуширины $\Delta_{1/2}(2\Theta)$ дифракционного рефлекса (1.0.10) (а) и его пиковой интенсивности I_{max} (б) керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

На рис. 3 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 рис. 3а прежде всего необходимо отметить аномальный характер зависимости $\Delta_{1/2}(T)$ во всем интервале температур, поскольку в условиях стабильности кристаллической решетки изменение температуры не влияет на ширину дифракционного рефлекса [4]. Поэтому обнаруженное в настоящей работе монотонное уменьшение величины $\Delta_{1/2}(2\Theta)$ в процессе охлаждения образца от 300 К до температуры сверхпроводящего перехода (~ 90 К) следует рассматривать как указание на упорядочение кристаллической решетки материала. Обращает на себя внимание повторяющийся для всех образцов значительный разброс экспериментальных значений $\Delta_{1/2}$ в области 150–170 К. В этом же интервале температур имеет место максимум пиковой интенсивности I_{max} (рис. 3б); вблизи 100–110 К наблюдается минимум $I_{\text{max}}(T)$.

Совместное рассмотрение представленных на рис. 1–3 экспериментальных результатов 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., напр., [5]), неустойчивость решетки в первом температурном интервале, где наблюдаются скачок $a(T)$, максимум $I_{\text{max}}(T)$ и тенденция увеличения $\Delta_{1/2}(2\Theta)$, 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 кс-

лородных вакансий, как наиболее подвижных элементов структуры /6/. Этим можно объяснить более полное упорядочение решетки массивного образца (рис. 1, кривая 2) с меньшей исходной концентрацией кислородных вакансий.

Интерпретация характера структурной неустойчивости в интервале 100–110 К, сопровождающейся минимумами $d(T)$, $\Delta_{1/2}$ (2Θ) 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 получены ранее на монокристаллах CdP₂ /7/ и PbSnTe /8/ и интерпретировались как фазовые переходы с образованием несоизмерной сверхструктуры.

Попытки объяснить структурную аномалию в области 100–110 К в рамках модели температурного упорядочения кислородных вакансий /2/ наталкиваются, на наш взгляд, на определенные трудности. Действительно, абсолютные величины обнаруженных в настоящей работе осцилляций $\Delta d_{1.0.10}$ при 100–110 К, составляющие $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ Å для массивного образца и $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ Å для порошка (при $\Delta x \approx 0,15$), оказались на порядок меньше величины осцилляции $\Delta d_{1.0.10} \approx 2 \cdot 10^{-3}$ Å порошка, исследовавшегося в /2/ (рис. 1, кривые 1, 2, 3). Сопоставление параметров кристаллической решетки того и другого порошка показало, что концентрации кислородных вакансий в них согласно /3/ отличаются мало: $\Delta x \leq 0,06$. Более того, в работе /9/ 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, 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. 1, кривые 1, 2).

В настоящей работе также как и в /9/ в области 50 К на температурных зависимостях структурных характеристик наблюдается разброс экспериментальных точек, который по аналогии с поведением известных сегнетоэлектриков /8/ можно предположительно интерпретировать как фазовый переход в соразмерную фазу.

Таким образом, в настоящей работе, помимо обнаруженной ранее в /1/ в интервале температур 100–110 К структурной неустойчивости, впервые установлено, что в интервале температур 160–170 К в сверхпроводящем материале $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ происходит фазовый переход II рода. Природа структурной аномалии при 100–110 К не связана с перестройкой вакансий кислородной подрешетки материала. Предположительно она может быть проявлением фазового перехода в несоизмерную фазу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Carponi J.J. et al. Preprint Laboratoire de Cristallographie, Université Scientifique, Technologie et Médicale de Grenoble, France, march 1987.
2. Головашкин А. И. и др. Письма в ЖЭТФ, 46, 325 (1987).
3. Stobel P. et al. Nature, 327, 306 (1987).
4. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М., Наука, 1978, с. 99.
5. Финкель В. А. Низкотемпературная рентгенография металлов. М., Металлургия, 1971.
6. Welch D.O. et al. Nature, 327, 278 (1987).
7. Шелег А. И. и др. ФТТ, 24, 3508 (1982).
8. Александров О.В. Структурная неустойчивость твердых растворов системы $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te - In$. Канд. дисс., М., 1985.
9. Аншукова Н. В. и др. Письма в ЖЭТФ, 46, 373 (1987).

Поступила в редакцию 17 декабря 1987 г.