

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

14-2000-76

На правах рукописи
УДК 538.945+539.125.5

ШЕПТЯКОВ
Денис Валентинович

ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ
СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ МЕДИ
МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ

Специальность: 01.04.07 — физика твердого тела

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Дубна 2000

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка
Объединенного института ядерных исследований

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук
А.М. БАЛАГУРОВ

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук,
профессор Н.М. ПЛАКИДА

Доктор физико-математических наук
П.А. АЛЕКСЕЕВ

Ведущая организация:

Институт физики твердого тела
Российской Академии Наук

Защита состоится "___" _____ 2000 г. в ___ час. на заседании диссертационного
совета Д.047.01.05 при Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка и
Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных
исследований (141980, г. Дубна, Московская область).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ

Автореферат разослан "___" _____ 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



А.Г.Попеко

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Открытие в 1986 году высокотемпературной сверхпроводимости [1] стимулировало всплеск активности ученых в области синтеза и характеристики ВТСП-соединений. На протяжении нескольких лет были получены и детально изучены множество высокотемпературных сверхпроводников, которые, в основном, можно разделить на несколько семейств, различающихся прежде всего по типу (мотиву) кристаллической структуры [2]. Подавляющее большинство высокотемпературных сверхпроводников – это сложные оксиды меди (купраты), с обязательным наличием в них плоскостей CuO_2 .

Одним из основных направлений в изучении свойств ВТСП–купратов является исследование их структурных особенностей, поскольку в большинстве случаев существует корреляция между их кристаллической структурой и физическими свойствами. Получение надежных точных сведений о кристаллической структуре также исключительно важно и для построения теоретических моделей для объяснения высокотемпературной сверхпроводимости.

Настоящая работа посвящена исследованию структурных особенностей некоторых высокотемпературных сверхпроводников – сложных оксидов меди методом дифракции нейтронов. В диссертации особое внимание уделено взаимосвязи между особенностями кристаллической структуры и физическими свойствами. Существенная часть работы посвящена исследованию влияния внешнего высокого давления на кристаллическую структуру ВТСП–соединений.

Основные цели и задачи работы

Целью работы являлось исследование особенностей кристаллических структур некоторых ВТСП соединений:

- Изучение влияния внешнего высокого давления на кристаллическую структуру ртуть-содержащего сверхпроводника $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ ($Hg-1201$) при разных уровнях допирования;
- Сравнительный прецизионный анализ кристаллических структур ВТСП соединений $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ и $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8F_\gamma$, обозначаемых в научной литературе, как $Hg-1223$ и $Hg-1223F$ (то есть полученных с помощью окисления кислородом и фтором), демонстрирующих рекордные на сегодняшний день температуры сверхпроводящего перехода, 134 К и 138 К, соответственно;
- Исследование влияния внешнего высокого давления на кристаллическую структуру Nd_2CuO_4 – базисного соединения для серии электронных сверхпроводников;
- Детальное изучение кристаллической структуры сверхпроводника $La_2CuO_{4+\delta}$ с низкой подвижностью кислорода.

Научная новизна и основные результаты, выносимые на защиту

Проведено систематическое исследование кристаллической структуры ртутного сверхпроводника $Hg-1201$ при разных уровнях допирования. Выявлена взаимосвязь между различными структурными параметрами и наблюдаемыми сверхпроводящими свойствами. Впервые полученные данные по влиянию внешнего давления на кристаллическую структуру $Hg-1201$ при разных уровнях допирования позволили прояснить качественную корреляцию между структурными изменениями, вызываемыми приложением внешнего давления и наблюдаемыми зависимостями температур сверхпроводящего перехода от давления.

Впервые проведен сравнительный прецизионный анализ кристаллических структур ВТСП соединений $Hg-1223$, окисленных кислородом и фтором. Точная кристаллическая структура фторированного соединения была определена впервые.

Впервые проведено исследование влияния внешнего высокого давления на кристаллическую структуру соединения Nd_2CuO_4 . Показано, что со структурной точки зрения влияние допирования церием или стронцием и внешнего высокого давления эквивалентны.

Выполнено детальное исследование кристаллической структуры сверхпроводника $La_2CuO_{4+\delta}$ с низкой подвижностью кислорода. Кристаллическая структура такого соединения, не испытывающего при низких температурах фазового разделения на богатую и бедную по кислороду области, определена впервые.

Практическая значимость работы

Полученные в диссертационной работе экспериментальные результаты важны для развития представлений о взаимосвязи между особенностями кристаллических структур ВТСП-соединений и их физическими свойствами. Результаты по влиянию давления на структуру соединения $Hg-1201$ при разных уровнях допирования позволили качественно объяснить рост температуры сверхпроводящего перехода в недодопированном и подавление сверхпроводимости в передопированном состояниях. Сравнительный анализ кристаллических структур ВТСП соединений $Hg-1223$, окисленных кислородом и фтором, с привлечением литературных данных, привел к выводу о существовании корреляции между достижимыми в оптимальных состояниях соединений ртутной серии температурами сверхпроводящего перехода и расстоянием медь-кислород в слабо искаженных плоскостях CuO_2 . Исследование влияния давления на кристаллическую структуру соединения Nd_2CuO_4 позволило сделать предположение о возможном изменении его транспортных свойств при приложении внешнего давления (это предположение нуждается в дальнейшей экспериментальной проверке). Результаты прецизионного структурного анализа кристалла сверхпроводника $La_2CuO_{4.03}$ с низкой подвижностью кислорода важны для развития представлений о механизмах фазового разделения в сложных оксидных материалах.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, списка литературы (80 наименований) и заключения. Работа содержит 96 страниц, 36 рисунков и 10 таблиц.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на 3-ей конференции по нейтронным исследованиям конденсированных сред, Познань, Польша (1996), 6-ом Российско-Французском семинаре по высокотемпературной сверхпроводимости, Новосибирск-Иркутск (1996), 5-ом международном совещании по высокотемпературным сверхпроводникам и новым неорганическим соединениям MSU-HTSC V, Москва (1998), Международном симпозиуме по высокотемпературной сверхпроводимости, Ростов-на-Дону (1998), Международной конференции "Synchrotron, Neutron and Laboratory source Crystallography at High Pressures", Argonne, USA (1998), 2-ой международной конференции по рассеянию нейтронов при высоких давлениях, Дубна (1999), семинарах Лаборатории нейтронной физики им И.М. Франка.

Публикации

Результаты, вошедшие в диссертацию, опубликованы в 5 работах в международных научных журналах, и в виде сообщений и препринтов Объединенного института ядерных исследований.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту и дано краткое содержание диссертации по главам.

В Первой главе анализируются литературные данные по основным типам кристаллических структур ВТСП-купратов, взаимосвязи между особенностями их структуры и физическими свойствами, влиянии допирования и внешнего давления на структуру и физические свойства высокотемпературных сверхпроводников.

Вторая глава посвящена экспериментальному методу, использованному в работе – дифракции нейтронов, и краткому описанию дифрактометров, на которых проводились исследования.

Приводится краткое изложение физических основ дифракции нейтронов на источниках с постоянным потоком и по методу времени пролета; дано описание методов извлечения структурных параметров из дифракционных данных.

Далее приводится описание дифрактометров, использовавшихся при получении экспериментальных данных, составивших основу диссертации. В соответствии с поставленными задачами, особенности кристаллических структур ВТСП соединений исследовались на различных дифрактометрах в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ (Дубна) и в Институте Лауэ-Ланжевена (Гренобль). Это дифрактометры, работающие по методу времени пролета: ДН-12 (дифрактометр нейтронный, на 12 пучке реактора ИБР-2 в Дубне) и ФДВР (Фурье-дифрактометр высокого разрешения); и дифрактометры с постоянной длиной волны – высокопоточный двухосный дифрактометр высокого разрешения D2B и четырехкружный дифрактометр D9 на источнике горячих нейтронов ИЛ. Эксперименты по исследованию структур ВТСП соединений при приложении внешнего высокого давления проводились на дифрактометрах ДН-12 и D2B. Для прецизионных исследований структур порошков использовался дифрактометр ФДВР, а монокристалла $La_2CuO_{4+\delta}$ – прибор D9.

Третья глава посвящена исследованию влияния внешнего давления на кристаллическую структуру сверхпроводника $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ (Hg-1201).

Структура этого соединения (являющегося первым членом гомологического ряда ВТСП-оксидов $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$) была исследована при различных концентрациях δ допирующего кислорода в Hg-слое, кроме того, исследовались ее изменения под влиянием внешнего давления.

В ходе экспериментов решались следующие основные задачи:

1. Исследовалась связь между температурой сверхпроводящего перехода, T_c и δ .
2. Изучалось влияние внешнего давления на структуру при разных уровнях допирования. Как известно, при малых и оптимальных величинах δ температура перехода Hg-1201 в сверхпроводящее состояние увеличивается вплоть до $P=6-8$ ГПа ($dT_c/dP \approx 2$ К/ГПа), в то время как для передопированных составов T_c либо остается постоянной (при малых давлениях), либо уменьшается.

Структура Hg-1201 [3], представленная на Рис. 1, представляет из себя упаковку четырех слоев $(HgO_\delta)(O\text{Ba})(CuO_2)(O\text{Ba})$ вдоль оси c тетрагональной элементарной ячейки. Слои (HgO_δ) и (CuO_2) - плоские, в слое $(O\text{Ba})$ положения атомов Ba и O смещены друг относительно друга вдоль оси c на ~ 0.9 Å из-за взаимодействий атомов с соседними слоями.

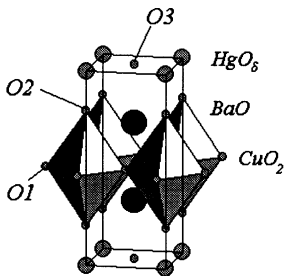


Рис. 1. Схема кристаллической структуры $Hg-1201$. Позиция кислорода O_3 занята частично.

Измерения нейтронных дифракционных спектров проводились на дифрактометре D2B в ILL (Гренобль) на составах $Hg-1201$ с $\delta \approx 0.06$ (недодопированное состояние) и $\delta \approx 0.19$ (передопированное состояние) при наложении внешнего давления до ~ 0.8 ГПа, а также для состояния с $\delta \approx 0.13$ (оптимальное допирование) при давлении до ~ 5 ГПа на дифрактометре ДН-12 в Дубне. В ходе экспериментов были также получены детальные структурные результаты для $Hg-1201$ и при нормальном давлении. Эти данные проанализированы с точки зрения зависимости структуры и T_c от δ совместно с результатами, полученными в работе по прецизионному исследованию структуры $Hg-1201$ [4].

Были проведены уточнения структуры по методу Ритвельда с учетом поправки на поглощение нейтронов в $Hg-1201$ из-за наличия атомов ртути. При уточнениях из спектров высокого разрешения (дифрактометры D2B и HRFD) структур всех составов при нормальных условиях проверялись высказываемые иногда в литературе предположения о неидеальностях структуры слоистых ртутных купратов. В частности, были проверены гипотезы о дефиците заселенности позиции ртути, о возможном расщеплении позиции бария вдоль оси c , о наличии статических смещений атомов ртути или кислорода O_2 в плоскости (a,b) , о разупорядочении атома кислорода O_3 в Hg -слое вдоль диагонали основания элементарной ячейки, о возможном наличии дополнительного кислорода в позициях $(0,0.5,0)$ или $(x,0.5,0)$. Ни одно из этих предположений не получило статистически значимого подтверждения, поэтому окончательные уточнения структуры проводились в стандартной модели (см., например, [4]).

Основные результаты сводятся к следующим утверждениям.

Сверхпроводник $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ является стехиометрическим по катионному составу соединением, у которого максимальная температура фазового перехода достигается при концентрации кислорода в Hg -слое $\delta_{opt} \approx 0.13 \pm 0.01$, причем кислород O_δ находится только в центре этого слоя.

Каждый внедренный в Hg -слой атом кислорода образует меньше двух дырок в сверхпроводящем слое, часть из них перераспределяется между другими элементами структуры. Зависимость $T_c(\delta)$ хорошо описывается параболической функцией.

$$T_c = T_{c,max} \times \left\{ 1 - q(\delta - \delta_{opt})^2 \right\}, \quad (1)$$

с параметрами $T_{c,max} = 97.8 \pm 0.8$ К, $q_{\delta} = 52 \pm 9$, $\delta_{opt} \approx 0.128 \pm 0.005$. Статистическая точность определения $n(O3)$ близка к ± 0.01 . Экспериментальная зависимость T_c от δ для всех исследованных образцов (включая данные работы [4]) приведена на Рис. 2.

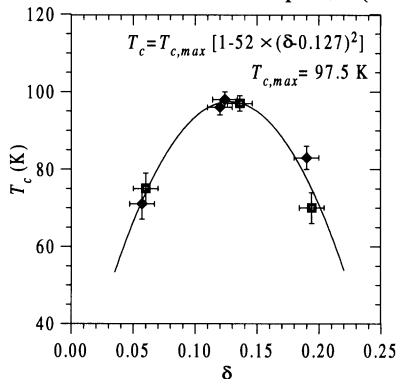


Рис. 2. Зависимость T_c соединения Hg-1201 от содержания кислорода δ , определенного в нейтронографических экспериментах на дифрактометрах ФДВР (\diamond) (использованы данные работы [4]) и D2B (\square). Сплошная линия - парабола, проведенная по методу наименьших квадратов, ее параметры приведены в правом верхнем углу.

Сжимаемости параметров ячейки и основных расстояний в структуре, определенные из экспериментальных данных как $\kappa_q = -(1/q) \frac{dq}{dP} \left(10^{-3} / \text{ГПа} \right)$, где q -параметр, приведены в Табл. 1 и на схематическом Рис. 3.

Табл. 1. Сжимаемости параметров решетки и основных расстояний в структуре Hg-1201. Сжимаемость κ параметра q определяется как $\kappa_q = -(1/q) \frac{dq}{dP} \left(10^{-3} / \text{ГПа} \right)$

Параметр	Недодопированный состав данные с D2B	Оптимально допированный состав данные с ДН-12	Передопированный состав данные с D2B
a	3.73(4)	3.3(2)	3.60(6)
c	5.48(4)	4.6(1)	4.90(6)
(κ_c/κ_a)	1.47(2)	1.4(1)	1.36(3)
V	12.9(1)	11.2(3)	12.1(1)
Hg-O2	4(2)	0.5(1.5)	0.1(2.9)
Cu-O2	7(2)	8(1)	8(2)
Ba-O1	5(1)	3.7(7)	-0.9(1.5)
Ba-O2	4.2(7)	4.4(4)	6.7(9)
Ba1-O2/1	9(7)	16(4)	39(10)
Ba-O3	5(2)	5(1)	12(2)

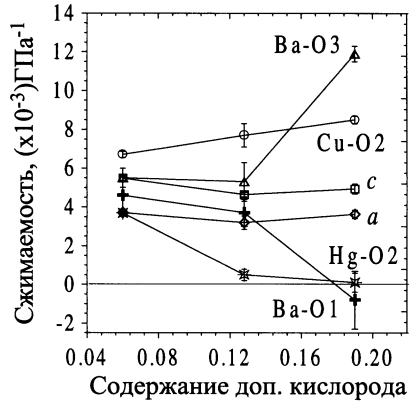
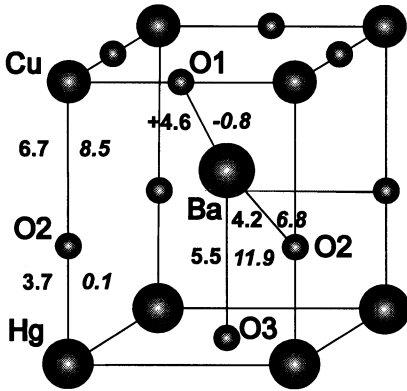


Рис. 3. На левом рисунке – схематическое изображение половины элементарной ячейки кристаллической структуры Hg-1201. Величины сжимаемостей некоторых длин связей в кристалле приведены слева для недодопированного, а справа – для передопированного образцов. На правом рисунке – зависимости сжимаемостей от содержания сверхстехиометрического кислорода.

Из Табл. 1 и Рис. 3 видно, что структура Hg-1201 сжимается анизотропно ($\kappa_c > \kappa_a$), но различие в сжимаемостях параметров ячейки образцов разного типа невелико.

Эффект влияния внешнего давления на структуру Hg-1201 сильно зависит от уровня допирования. При малом содержании кислорода ($\delta \approx 0.06$) сжатие структуры происходит почти однородно, при увеличении δ до 0.19 расстояния между Ba и кислородом в плоскости CuO_2 и гантель HgO_2 становятся несжимаемыми, и сжимаемость расстояния между слоями атомов Ba и O_6 также резко увеличивается в передопированном состоянии. Установлена корреляция между наблюдаемыми под давлением структурными изменениями и литературными данными о зависимости температуры сверхпроводящего перехода от давления.

По результатам исследования делается вывод о незначительной роли внутрискристаллических перераспределений зарядовой плотности под давлением в росте T_c в недо- и оптимально допированных составах. Наоборот, в передопированном состоянии, под действием давления происходит, по-видимому, межслоевая передача положительного заряда в сверхпроводящие слои, что вызывает дальнейшее передопирование и подавление сверхпроводимости.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния фторирования на структуру сверхпроводника $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg-1223) – третьего члена гомологического ряда ртуть-содержащих ВТСП-соединений.

Схема кристаллической структуры Hg-1223 приведена на Рис. 4. Это соединение обладает одной из самых высоких среди всех ВТСП купратов температурой сверхпроводящего перехода при нормальных условиях: $T_c \sim 135$ К [5]. Более того, приложение внешнего давления вызывает ее увеличение вплоть до ~ 160 К. Эти результаты показывают принципиальную возможность достижения схожих величин T_c при нормальных условиях (без приложения внешнего давления) путем удачного изменения композиции, и соответственно, кристаллической структуры.

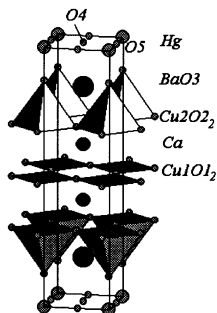


Рис. 4. Схема кристаллической структуры Hg-1223. Слои $\text{Cu}1\text{O}1_2$ и HgO_δ - плоские. Слои $\text{Cu}2\text{O}2_2$ - слегка гофрированы. В слое HgO_δ анионы могут частично занимать позиции O4 и O5 (позицию O5 - при частичном замещении Hg на Cu).

Эффект давления может быть просимулирован катионным замещением. С этой целью предпринимались многочисленные попытки замещения Hg другими катионами. Однако, в большинстве случаев такое замещение приводит к понижению T_c . Единственное исключение было обнаружено для случая замещения Hg на Tl. Внедрение Tl в структуру Hg-1223 (~ 10 – 20 %) вызывает повышение T_c до 138 K. Такое замещение сопровождается сжатием обоих параметров решетки ($\Delta a = 0.0024 \text{ \AA}$, а $\Delta c = 0.01 \text{ \AA}$) и увеличением содержания кислорода в слое Hg/Tl.

Изменение межатомных расстояний в ртуть-содержащих купратах может также быть достигнуто и путем анионных замещений. Фтор имеет формально меньшую степень окисления, чем кислород, и поэтому, большее количество фтора должно внедряться в структуру для достижения заданной концентрации носителей в проводящих слоях. Кроме того, ионный радиус фтора несколько меньше, чем кислорода. Оба эти фактора вызывают изменение характерных длин связей в структуре.

Восстановленные образцы Hg-1223 подвергались фторированию или обработке в атмосфере кислорода, соответственно. Фторирование осуществлялось с использованием XeF_2 . Варьирование молярного соотношения $\text{XeF}_2/\text{Hg-1223}$ и условий синтеза позволили получить образцы с различным уровнем фторирования.

Важно, что некоторые из фторированных образцов показывают величину $T_c = 138 \text{ K}$, что выше, чем наивысшие величины T_c , достижимые в образцах, окисленных кислородом. Таким образом, внедрение фтора вместо кислорода в структуру Hg-1223 позволяет повысить T_c на 3–4 K.

Для детального сравнительного прояснения структурных особенностей, почти оптимально фторированный и оптимально окисленный образцы с минимальным (по данным рентгенографии) количеством примесей были исследованы методом порошковой дифракции нейтронов высокого разрешения. Эксперимент проводился на Фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР) на импульсном реакторе ИБР-2 при $T = 7 \text{ K}$.

При одинаковых условиях съемки дифракционные пики фторированного образца уширены. Если для кислородного они почти отвечают приборному разрешению, заданному в эксперименте, то для фторированного наблюдается явное уширение, по-видимому связанное с худшей степенью кристалличности образца (меньшими размерами когерентных областей рассеяния).

Получены точные структурные параметры образцов. Наблюдается разница в параметрах решетки (они несколько меньше во фторированном соединении), а также существенные различия в координатах бария и кальция. В Табл. 2 приведены основные межатомные расстояния в структурах фторированного и окисленного соединений Hg-1223, вычисленные из уточненных структурных параметров.

Табл. 2. Избранные длины связей и угол гофрировки плоскостей CuO₂ во фторированном и окисленном кислороде образцах Hg-1223, уточненные из данных порошковой дифракции нейтронов высокого разрешения.

Связь (угол) \ образец	Фторированный	Окисленный
Hg-O3, Å	1.976 (2)	2.016 (3)
Cu2-O3, Å	2.684 (3)	2.727 (4)
Cu1-O1, Å	1.92116 (1)	1.923810 (5)
Cu2-O2, Å	1.92167 (6)	1.92398 (3)
Cu1-Cu2, Å	3.177 (1)	3.134 (2)
Ba-F1/O4, Å	2.660 (2)	2.743 (3)
Ba-O2, Å	2.805 (2)	2.758 (3)
Ba-O3, Å	2.8017 (7)	2.816 (1)
∠Cu2-O2-Cu2 (°)	177.3 (1)	178.5 (1)

По разностным Фурье-синтезам рассеивающей плотности в ртутной плоскости, были обнаружены две позиции для аниона – в центре этой плоскости: (0.5, 0.5, 0), и на середине ребра ртутной плоскости: (0.5, 0, 0). Заселенности этих позиций составляют 27 (1) % и 10 (1) %, соответственно во фторированном и 29 (1) % и 7 (1) % в окисленном образцах. Заселенность позиций на середине ребра ртутной плоскости может быть объяснена частичным замещением ртути на медь (и величины замещения имеют довольно близкие значения).

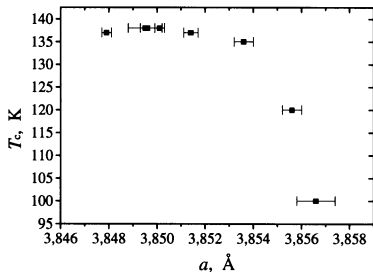


Рис. 5. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от параметра a элементарной ячейки для серии фторированных образцов Hg-1223.

Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от параметра a элементарной ячейки для серии фторированных образцов Hg-1223 приведена на Рис. 5. Она отличается от куполообразной, типичной для случая допирования кислородом. Таким образом, допирование фтором позволяет оптимальным образом модифицировать кристаллическую структуру, имитируя анионным замещением эффект внешнего сжатия в плоскости ab , что сопровождается ростом температуры сверхпроводящего перехода.

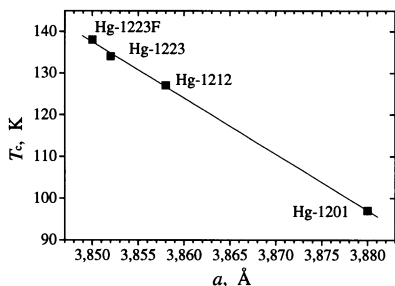


Рис. 6. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода в оптимально-допированном состоянии от параметра a элементарной ячейки для ряда ртути-содержащих ВТСП-купратов. Для составов Hg-1201 и Hg-1212 данные взяты из работ [4] и [6], соответственно.

Интересный факт вскрывается зависимостью температуры сверхпроводящего перехода в оптимально-допированном состоянии от параметра a элементарной ячейки для ряда ртути-содержащих ВТСП-купратов (Рис. 6). Оказывается, все точки для Hg-1201, Hg-1212, Hg-1223 и Hg-1223F ложатся на одну прямую с наклоном $dT_c/da \approx -1.35 \times 10^3 \text{ K/\AA}$. Последовательное сжатие параметра a отражает, по сути дела, сокращение расстояний Cu-O в слоях CuO_2 , а гофрировка этих слоев полностью отсутствует в Hg-1201 и исчезающе мала для составов Hg-1212 и Hg-1223. Такое “химическое” внутрислоевое сжатие сопровождается существенным ростом T_c в ряду от Hg-1201 до фторированного гомолога Hg-1223.

Пятая глава диссертации посвящена изучению влияния внешнего давления на структуру Nd_2CuO_4 .

При приложении внешнего давления проанализирована (с точностью, доступной на нейтронном дифрактометре низкого разрешения ДН-12) структура соединения Nd_2CuO_4 (описанная при нормальных условиях в работе [7]), и делается вывод о возможности наблюдения в нем металлических свойств при приложении внешнего давления величиной в несколько ГПа. (Как известно, чистый Nd_2CuO_4 является диэлектриком. Сверхпроводящий переход наблюдается при допировании церием или стронцием, эти соединения – так называемые электронно-допированные сверхпроводники). Кристаллическая структура Nd_2CuO_4 изображена на Рис. 7.

Кристаллическая структура порошкового образца Nd_2CuO_4 была исследована методом дифракции нейтронов по времени пролета на дифрактометре ДН-12. Квазигидростатические давления до ~5 ГПа создавались в камере с сапфировыми наковальнями при объеме образца $2,5 \text{ мм}^3$. Порошковые нейтронограммы обрабатывались по методу Ритвельда для извлечения структурных параметров. Наиболее удачные дифракционные эксперименты удалось провести при нормальных условиях, а также при давлениях $P = 3.4$ и 5.2 ГПа.

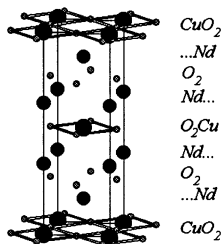


Рис. 7. Схема кристаллической структуры Nd_2CuO_4 .

По литературным данным (из работ [7], [8], [9], [10]), при нарушении стехиометрии Nd_2CuO_4 и замене Nd на Ce меняется только период c , и если построить по их совокупности зависимость $z(c)$, то она оказывается линейной (Рис. 8).

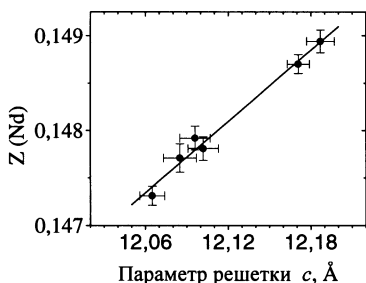


Рис. 8. Зависимость уточняемого позиционного параметра z неодима от длины оси c в Nd_2CuO_4 по данным работ [7], [8], [9], [10].

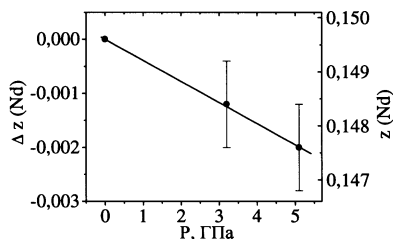


Рис. 9 Зависимость позиционного параметра z атома неодима (правая ось ординат) от давления. Прямая линия – линейная аппроксимация зависимости. На левой оси ординат отложена величина абсолютного изменения координаты.

В структуре Nd_2CuO_4 атомы неодима занимают позиции $(0\ 0\ z)$ ($z \cong 0.15$ при $P = 0$), а остальные атомы расположены в частных позициях. Зависимость параметра $z(Nd)$ от давления показана на Рис. 9. При повышении давления до 5.2 ГПа, происходит уменьшение $z(Nd)$ примерно на величину 0.002. Оно не слишком заметно выходит за пределы ошибки определения такого параметра в дифракционном эксперименте при высоком давлении, но сам факт уменьшения не вызывает сомнений. Важным результатом является то, что изменение структуры, вызываемое допированием и приложением внешнего давления очень схожи. Это позволяет сделать предположение о возможном изменении транспортных свойств Nd_2CuO_4 (появлении металличности или сверхпроводимости) под давлением в несколько ГПа.

В шестой главе диссертации приведены результаты прецизионного исследования кристаллической структуры кристалла La_2CuO_4 с низкой подвижностью кислорода.

Хорошо известно, что при допировании сверхстехиометрическим (избыточным) кислородом, соединения $La_2CuO_{4+\delta}$ обладает сверхпроводящими свойствами при низких температурах, с величинами T_c до 40 К. Фазовая диаграмма этого соединения в координатах “содержание избыточного кислорода-температура” [11] содержит так называемую “щель растворения”, или область значений $0.01 < \delta < 0.06$, внутри которой происходит разделение кристалла на области с низким и высоким содержанием избыточного кислорода (иллюстрация – на Рис. 10).

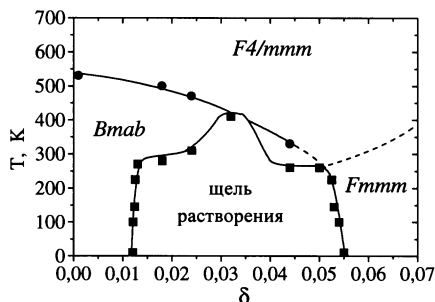


Рис. 10. Типичная фазовая диаграмма $La_2CuO_{4+\delta}$ (рисунок скопирован из работы [11]. Кружочки и квадраты указывают температуры ОТ-перехода (из орторомбической в тетрагональную фазу) и фазового разделения, соответственно (по нейтрон-дифракционным данным). Штриховые линии отвечают предположительным (непроверенным еще) фазовым переходам. “Щель растворения” – область, в которой наблюдается разделение на богатую и бедную кислородом фазы.

Один тип областей представляет собой почти стехиометрическую фазу La_2CuO_4 , а другой тип – обогащенную кислородом и сверхпроводящую фазу. Обе фазы обладают орторомбической симметрией и структурно почти идентичны.

В настоящей главе представлены результаты определения при низкой температуре кристаллической структуры монокристалла $La_2CuO_{4+\delta}$ с $\delta \approx 0.03$ (далее по тексту называемый также – кристалл L1). В силу специфики приготовления, этот кристалл не претерпевает при охлаждении макроскопического фазового разделения на богатые и бедные по содержанию кислорода области.

Стандартный монокристалльный нейтрон-дифракционный эксперимент был выполнен на четырехкружном дифрактометре D9, расположенном на источнике горячих нейтронов высокопоточного реактора в Институте Лауэ-Ланжевена, с использованием длины волны нейтронов $\lambda = 0.843 \text{ \AA}$.

В качестве модели для окончательного уточнения структуры (схематически изображенной на Рис. 11) использовалась модель для кислород-содержащей фазы из работы [12]. В этой модели атомы занимают следующие позиции: $La - 8f(0yz)$, $Cu - 4a(000)$, $O1 - 8f(0yz)$, $O2 - 8e(1/4y1/4)$, а дополнительный кислород $O4$ в структуре располагается в позиции $8e(1/4y1/4)$ с $y \approx 1/4$, то есть между двух слоев LaO . Внедрение каждого дополнительного атома вызывает сдвиг некоторого количества атомов $O1$ в новые общие $(16g(xyz))$, где $x \approx 0$, $y \approx 0.17$, $z \approx 0.13$ позиции $O3$. Наличие двойникования в образце также учитывалось в уточнении. Уточненные заселенности двух основных типов двойниковых доменов составили 79% и 21% с

неопределенностью порядка 1% (что достаточно близко к оценкам, сделанным по данным высокоразрешающей рентгеновской дифракции).

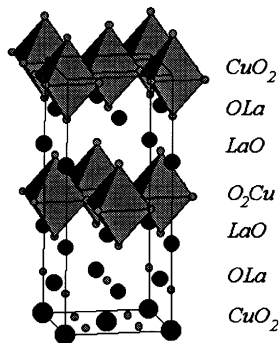


Рис. 11 Схема кристаллической структуры La_2CuO_4 .

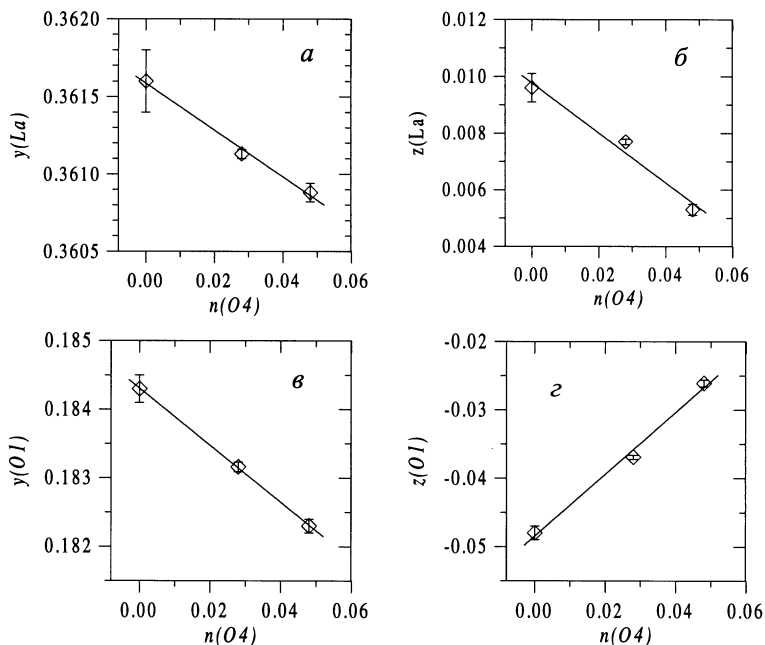


Рис. 12. Координаты атомов La и $O1$ в зависимости от заселенности (в пересчете на формульную единицу) позиции допирующего кислорода $O4$ для нашего кристалла $L1$ ($n(O4) = 0.028(4)$), а также бедной по кислороду ($n(O4) = 0$) и кислород-обогащенной ($n(O4) = 0.048(8)$) фаз для фазово-распадающегося кристалла из работы [12].

Уточненное содержание кислорода составляет 4.03 ± 0.01 . Соотношение между абсолютным количеством дополнительного кислорода O_4 и количеством атомов, сдвинутых из позиций $O1$ в новые позиции $O3$, составляет $n(O_4)/n(O_3) \approx 1/3$, то есть внедрение каждого дополнительного (допирующего) атома кислорода вызывает смещение примерно трех атомов структурного кислорода из позиций $O1$ в $O3$. Эта величина очень близка к результату, полученному в работе [12].

Существенным результатом уточнения структуры явилось то, что большинство структурных параметров (координаты атомов, заполнения позиций, и даже тепловые параметры) имеют величины, лежащие между соответствующими значениями для бескислородной и окисленной фаз фазово-разделяющегося кристалла с таким же средним содержанием кислорода (иллюстрация приведена на Рис. 12 на примере некоторых атомных координат).

Как было предположено в работе [13], в монокристаллах $La_2CuO_{4+\delta}$ такого типа при низких температурах реализуется, по-видимому, особый случай так называемого микроскопического фазового разделения, которое, по-видимому, связано с параллельным формированием сверхпроводящего и антиферромагнитного состояний.

Основные результаты работы

В диссертационной работе приведены результаты исследований особенностей кристаллической структуры некоторых ВТСП – сложных оксидов меди, и получены следующие основные результаты:

1. Проведено нейтронографическое изучение изменений структуры высокотемпературного сверхпроводника $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ ($Hg-1201$) под влиянием внешнего давления при малых и больших концентрациях кислорода в Hg -слое (недо- и передопирированное состояния). Исследованные соединения являются стехиометрическими по катионному составу, максимальная температура фазового перехода достигается при концентрации кислорода в Hg -слое $\delta_{opt} \approx 0.13 \pm 0.01$, причем кислород O_δ находится только в центре этого слоя. Выяснено, что механизм анионного допирования в $Hg-1201$ отличен от чисто ионного: каждый внедренный в Hg -слой атом кислорода образует меньше двух дырок в сверхпроводящем слое, часть из них перераспределяется между другими элементами структуры. Зависимость $T_c(\delta)$ хорошо описывается параболической функцией.

2. При малых концентрациях O_δ структура $Hg-1201$ сжимается однородно, т.е. сжимаемости основных межатомных связей соответствуют сжимаемости решетки, но при увеличении концентрации O_δ связь $Hg-O_2$ становится жесткой и апикальные расстояния $Hg-O_2$ и $Cu-O_2$ перестают изменяться синхронно. В недодопированном и оптимально допированном состояниях переход заряда из резервуара в плоскость CuO_2 при воздействии давления не играет основной роли в увеличении температуры T_c сверхпроводящего перехода. В передопирированном состоянии, напротив, под действием давления происходит переход положительного заряда в плоскости CuO_2 , тем самым вызывается дальнейшее передопирование и подавление сверхпроводимости.

3. Методом дифракции нейтронов высокого разрешения проведен прецизионный сравнительный анализ структур ВТСП соединений $Hg-1223$, полученных с помощью окисления кислородом и фтором, в которых замена дополнительного кислорода, расположенного в слое HgO_δ , на фтор повышает

температуру сверхпроводящего перехода на 4 К (до 138 К). По данным нейтронной дифракции сделан вывод о том, что сокращение расстояний медь-кислород внутри плоскостей CuO_2 без привнесения в них гофрированности при фторировании Hg-1223 , является решающим структурным фактором, ответственным за увеличение T_c в ряду оптимально допированных ртуть-содержащих ВТСП-оксидов. Таким образом, химическая модификация структуры сложного ВТСП купрата без существенного изменения топологии сверхпроводящих слоев CuO_2 является гораздо более эффективным способом повышения T_c по сравнению с приложением внешнего высокого давления.

4. Исследовано влияние давления на кристаллическую структуру Nd_2CuO_4 . Объемная сжимаемость Nd_2CuO_4 составляет $\kappa=5.6 \times 10^{-3}/\text{ГПа}$. Это примерно вдвое меньше сжимаемости типичных сложных слоистых ВТСП оксидов с близкими размерами элементарной ячейки. Такая разница обусловлена отсутствием в решетке Nd_2CuO_4 “слабого звена” - расщепленных слоев (таких, как слои BaO в структуре Hg-1201). При воздействии давления до ~ 5 ГПа на структуру Nd_2CuO_4 наблюдается уменьшение позиционного параметра z неодима. Величина уменьшения $z(\text{Nd})$ примерно соответствует изменению, наблюдаемому при допировании Nd_2CuO_4 церием и стронцием, что, свидетельствует о сходном влиянии давления и допирования этими металлами на структуру Nd_2CuO_4 . Исходя из этого можно предположить, что у купрата неодима под влиянием давления в несколько ГПа можно ожидать изменения транспортных свойств.

5. Методом монокристаллической дифракции нейтронов исследована кристаллическая структура соединения $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ с пониженной мобильностью кислорода. Доказано, что существуют составы $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ внутри “щели растворения”, и фазовая диаграмма $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ может быть уточнена с учетом возможного подавления подвижности кислорода в структуре. Исследованный кристалл не претерпевает фазового разделения при низких температурах. Полученные результаты свидетельствуют, что фазово-разделяющиеся и неразделяющиеся соединения $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ структурно идентичны, и их структурные параметры монотонно изменяются при изменении содержания допирующего кислорода от 0 до 0.05. В монокристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ такого типа при низких температурах реализуется, по-видимому, особый случай так называемого микроскопического фазового разделения, которое связано с параллельным формированием сверхпроводящего и антиферромагнитного состояний.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. В.Л. Аксенов, А.М. Балагуров, Б.Н. Савенко, Д.В. Шептыков, В.П. Глазков, В.А. Соменков, С.Ш. Шильштейн, Е.В. Антипов, С.Н. Путилин, “Исследование структуры Hg-1201 при воздействии внешнего высокого давления до 5 ГПа”, сообщение ОИЯИ, Дубна (1996) P14-96-385.
2. V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, B.N. Savenko, D.V. Sheptyakov, V.P. Glazkov, V.A. Somenkov, S.Sh. Shilshtein, E.V. Antipov, S.N. Putilin, “Investigation of the Hg-1201 Structure Under External Pressures Up to 5 GPa by Neutron Powder Diffraction” - Physica C **275** (1997) 87-92, Physica B **234-236** (1997) 940-941.
3. V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, V.P. Glazkov, D.P. Kozlenko, I.V. Naumov, B.N. Savenko, D.V. Sheptyakov, V.A. Somenkov, A.P. Bulkin, V.A. Kudryashov, V.A. Trounov, “DN-12 time-of-flight high-pressure neutron spectrometer for investigation of microsamples”, Physica B **265**, 258-262 (1999).

4. A.M. Balagurov, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, E.V. Antipov, S.N. Putilin, P.G. Radaelli, M. Marezio, "The structure of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ at ambient and high pressure at $0.06 < \delta < 0.19$ ", сообщение ОИЯИ, Дубна (1996) P14-96-385, Phys. Rev. B **59** 7209-7215, 1999.
5. S.N. Putilin, E.V. Antipov, A.M. Abakumov, M.G. Rozova, K.A. Lokshin, D.A. Pavlov, A.M. Balagurov, D.V. Sheptyakov, M. Marezio, "Effect of fluorination and high pressure on the structure and properties of the Hg-bearing superconducting Cu mixed oxides", Physica C (2000), accepted.
6. D.V. Sheptyakov, V.Yu. Pomjakushin, A.M. Balagurov, A.A. Zakharov, C. Chaillout, G.J. McIntyre, "Structure of non-phase separated $\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$ studied by single crystal neutron diffraction", препринт ОИЯИ E14-99-82, Дубна, 1998; Physica C **321** (1999), 103-107.

Цитируемая Литература

-
- 1 J.G. Bednorz, K.A. Muller, Z. Phys. B **64** 1986, 189-193.
 - 2 Е.В. Антипов, Л.Н. Лыкова, Л.М. Ковба, Вестник Химического Общества, **34** (1989), 458-466.
 - 3 Е.В. Антипов, С.Н. Путилин, Природа **10**, 3 (1994).
 - 4 V.L. Aksenov, E.V. Antipov, A.M. Balagurov et al, Phys. Rev. B **55**, 3966 (1997).
 - 5 A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo, and H.R. Ott, Nature **363**, 56 (1993).
 - 6 S.M. Loureiro, E.V. Antipov, J.L. Tholence, et. al., Physica C **217**, 253-264 (1993).
 - 7 H.K. Müller-Buschbaum, W. Wollschläger, Z. anorg. allg. Chem. **414**, 76 (1975).
 - 8 Ph. Galez, G. Collin, J. Phys. France, **51**, 579 (1990).
 - 9 И.П. Макарова, В.Н. Молчанов, Р.А. Тамазян, В.И. Симонов, К.В. Гамаюнов, А.Л. Иванов, В.В. Осико, Кристаллография **38**, 24 (1993).
 - 10 I.P. Makarova, A. Bram, J. Markl, K.V. Gamayunov, A.L. Ivanov, R.A. Tamazyan, M. Roehner, H. Burlaff, G. Saemon-Ischenko, V.I. Simonov, V.V. Osiko, Physica C **223**, 1 (1994).
 - 11 P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, R. Kleb *et. al.*, Phys. Rev. B **49**, 6239, (1994).
 - 12 C. Chaillout, J. Chenavas, S.W. Cheong, Z. Fisk, M. Marezio, B. Morosin and J.E. Schirber, Physica C **170**, 87, (1990).
 - 13 V.Yu. Pomjakushin, A.A. Zakharov, A.M. Balagurov, F.N. Gygax, A. Schenck, A. Amato, D. Herlach, A.I. Beskrovny, V.N. Duginov, Yu.V. Obukhov, A.N. Ponomarev and S.N. Barilo, Physica C, **282-287**, 1353, (1997); Phys. Rev. B **58**, 12350, (1998).

Рукопись поступила в издательский отдел
11 апреля 2000 года.