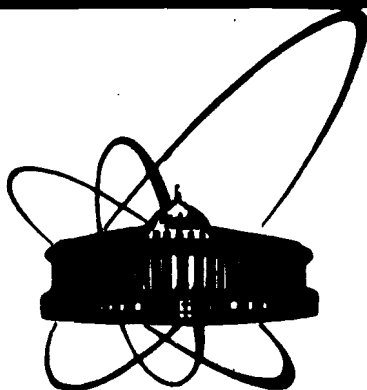


89-602



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

Б20

P14-89-602

А.М.Балагуров, В.Б.Злоказов, Г.М.Миронова,
Хван Чан Ген, В.А.Кудряшев¹, В.А.Трунов¹,
В.А.Ульянов¹, О.Антсон², Х.Пеюрю²,
А.Тиита², К.Харконен², П.Хиисмяки²,
М.Ахти³, Л.Уониус³, К.Уллакко⁴

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КЕРАМИК
 $Y(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_3O_{7-z}$

¹ЛИЯФ АН СССР, Гатчина

²Центр технических исследований Эспоо, Финляндия

³Хельсинкский университет, Финляндия

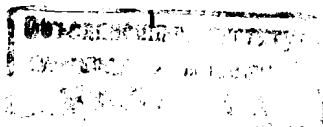
⁴Технический университет, Эспоо, Финляндия

1989

Введение.

После открытия высокотемпературных сверхпроводников типа 1-2-3 ^{/1/} появилось большое число экспериментальных работ, в которых изучались изменения структуры и свойств при замещении иттрия и меди на другие элементы. Выяснилось, в частности, слабое влияние на сверхпроводящие свойства замещения иттрия на трехвалентные, в том числе магнитные ионы, и наоборот, быстрая деградация сверхпроводимости при замене меди на атомы переходных металлов или металлоидов. Существенно менее интенсивно исследовались последствия замены бария на двухвалентные элементы, хотя роль бария как связующего звена между основными структурными элементами в $YBa_2Cu_3O_7$ - цепочками Cu-O и плоскостями CuO_2 весьма интересна.

Уже в ранних работах по изучению соединения $Y(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_3O_{7-z}$ ^{/2-7/} было выяснено, что структура остается однофазной вплоть до $x = 0.5$. Критическая температура практически линейно падает с увеличением x , составляя около 80K при $x = 0.6$. Подробное исследование структуры и микроструктуры $YBa_1Sr_1Cu_3O_{7-z}$ выполнено в ^{/8,9/}. В ^{/2/} обращалось внимание на возможные локальные искажения структуры, возникающие при замене Ba на Sr, которые и могут являться причиной уменьшения T_c , хотя не исключалось влияние изменения содержания кислорода в образцах. Действительно, в ^{/5/} наблюдалось некоторое уменьшение количества атомов кислорода на формульную единицу с 6.9 при $x=0$ до 6.7 при $x=0.6$. Однако по мнению авторов основной причиной падения T_c являются другие факторы. Интересным моментом является то, что именно в системе Y-Ba-Sr-Cu-O наблюдались признаки сверхпроводимости вплоть до комнатной температуры. ^{/10,11,12/}



Наши предварительные результаты нейтронографического исследования на установке "мини-СФИНКС" структуры сверхпроводящих соединений $YBa_{1-x}Sr_x)_2Cu_3O_{7-z}$ при $x \leq 0,6$ и z , близком к нулю, подтвердили практически полный изоморфизм этого соединения вплоть до $x=0,5$ с исходной ($x=0$) структурой и, в отличие от ^{/2/}, линейное уменьшение всех трех параметров решетки с ростом x . Последний факт заслуживает внимания, т.к. в ^{/2/} возникновение дополнительных вакансий, вызывавших снижение T_c , обосновывалось тем, что ось a структуры остается почти неизменной с ростом x , тогда как ось b уменьшается. Так же, как в ^{/2/}, при увеличении содержания Sr наблюдались линейное падение T_c и возникновение локальных искажений структуры, проявляющееся в плохом соответствии экспериментальных и расчетных дифракционных спектров. Эти эксперименты были продолжены с кислороддефицитными соединениями. Помимо кристаллографических аспектов нас интересовал магнитный порядок, возникающий в структурах типа 1-2-3 при дефиците кислорода.

В настоящем сообщении более подробно представлены структурные данные, полученные ранее, и приводятся новые данные для тетрагональной модификации, возникающей при z , близком к 1.

2. Образцы

Образцы были приготовлены по той же методике, что и в ^{/2/}, ^{/3/}.

Исходными компонентами служили соответствующие количества окислов Y_2O_3 , $BaCO_3$, $SrCO_3$ и CuO . Исследовались две серии образцов $YBa_{1-x}Sr_x)_2Cu_3O_{7-z}$ при z , близком к 0, и $x = 0; 0,025; 0,375; 0,5; 0,625; 1,0$, при z , близком к 1, и $x = 0; 0,25; 0,5$.

Далее для краткости эти две серии обозначаются как $z=0$ и $z=1$.

По данным рентгеновского анализа, образцы оставались однофазными, пока $x < 0,5$. В составе с $x=0,5$ присутствует около 5% других фаз, и их содержание увеличивается с ростом x . Полностью замещенный образец ($x=1$) также многофазен. Элементный состав по Y, Ba и Sr контролировался химическими и спектральными методами анализа. Количество Y

определялось с помощью объемной комплексометрии. Содержание Ba определялось двумя методами: гравиметрическим сульфатным и потенциометрическим хроматным. Для определения количества Ba также использовались два метода: эмиссионный и атомно-абсорбционный. Полученные таким образом количества Y, Ba и Sr не отличались от номинальных больше, чем на 4%. Число атомов меди в формульной единице считалось точно равным трем. Содержание кислорода в образцах уточнялось при анализе нейтронных дифракционных спектров. Из данных рентгеновского анализа (с последующей проверкой по нейтронным спектрам) были определены зависимости постоянных решеток от содержания Sr как для образцов с $z=0$, так и с $z=1$, показанные на рис. 1а,б. Хорошо видна линейная зависимость

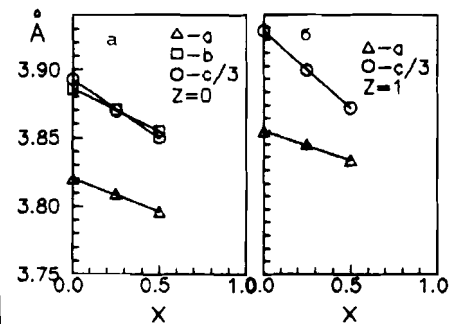


Рис.1. Зависимость от x параметров решетки ромбических (а) и тетрагональных (б) образцов.

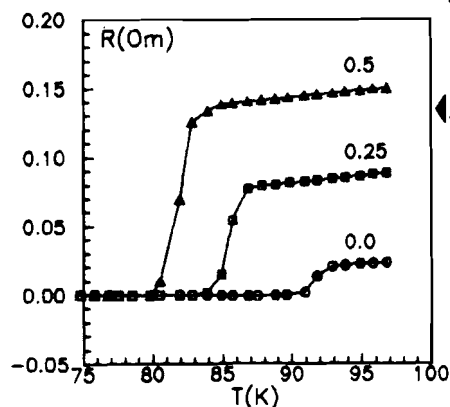


Рис. 2. Зависимость электропроводности образцов от T и x .

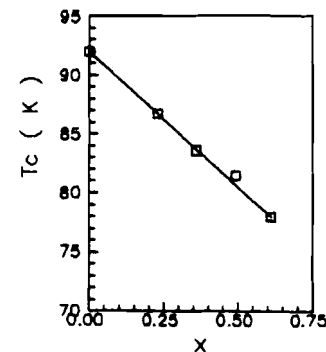


Рис. 3. Критическая температура $T_c(x)$ для образцов с $z=0$.

постоянных решеток от x . Для сверхпроводящих образцов ($z = 0$) были проведены измерения электросопротивления и магнитной восприимчивости от температуры. На рис.2 приведена часть результатов резистивных измерений, а на рис.3 - зависимость критической температуры от x . С хорошей точностью T_c линейно уменьшается с ростом x , и сверхпроводимость исчезает при $x=0,625$. Измерения восприимчивости дали аналогичные результаты, хорошо согласующиеся с данными из [2,4].

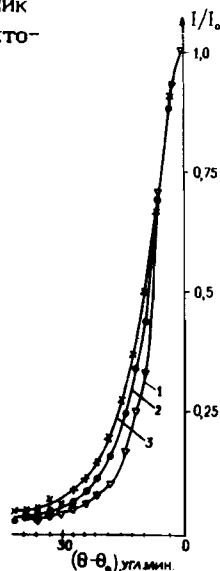
3. Нейтронный эксперимент на "мини-СФИНКСе"

Подробное описание нейтронного дифрактометра высокого разрешения мини-СФИНКС дано в работе [13]. Дифрактометр работает по методу времени пролета в Фурье-режиме и имеет следующие основные параметры: средний угол рассеяния $2\theta=150^\circ$, диапазон межплоскостных расстояния $0,9\text{Å} < d < 2,0\text{Å}$,

Таблица 1. Некоторые структурные данные керамик $\text{YBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{O}_{7-z}$, полученные на нейтронном дифрактометре "мини-СФИНКС"

Параметр	$x=0, z=1$	$x=1, z=1$	$x=0.5, z=0$
пр. гр.	$P4/mmm$	$P4/mmm$	$Pmmn$
$a, \text{Å}$	3.862	3.836	3.808
$b, \text{Å}$	3.862	3.836	3.871
$c, \text{Å}$	11.813	11.630	11.613

рис. 4. изменение профиля рентгеновской линии (006) для образцов с $z=0$ и различных x : 1 - $x = 0$, 2 - $x = 0,25$, 3 - $x = 0,50$.



относительная разрешающая способность $\Delta d/d = 2 \cdot 10^{-3}$. Полученные на мини-СФИНКСе некоторые структурные данные приведены в табл.1. Качество обработки заметно ухудшалось с ростом концентрации стронция. Одной из причин может быть изменение формы пиков с ростом x . Это предположение было проверено на рентгеновском дифрактометре, и показано, что, действительно, наблюдается уширение пиков [рис.4/].

4. Нейтронный эксперимент на ДН-2

Соединения с $z=1$ и образец с $z=0; x=0,5$ исследовались на дифрактометре ДН-2 на импульсном источнике ИБР-2. Этот дифрактометр работает по обычному методу времени пролета и, в отличие от мини-СФИНКСа, дает возможность получить информацию о пиках с малыми индексами Миллера [14]. Регистрация рассеянных нейтронов проводилась однокоординатным позиционно-чувствительным детектором площадью около 150 см^2 с угловым разрешением по 2θ около 19 угл. минут. Разрешение ДН-2 по межплоскостному расстоянию улучшается с ростом угла рассеяния и абсолютного значения d и составляет 1% при $2\theta=150^\circ$ и $d=3\text{Å}$. Дифракционные спектры измерялись при двух углах рассеяния: $2\theta=30^\circ$, что давало информацию о больших межплоскостных расстояниях $d=3+20\text{Å}$ и $2\theta=150^\circ$ для получения максимального разрешения. По спектрам при $2\theta=30^\circ$ дополнительно контролировалась однофазность образцов и проводился поиск сверхструктурных пиков. Профильный анализ данных, полученных при $2\theta=150^\circ$, выполнялся в интервале $1,2 < d < 4\text{Å}$. Пример обработки дифракционного спектра для образца с $x=0,5$ и $z=1$ приведен на рис.5. Для уточнения использовались стандартные для структур типа 1-2-3 пространственные группы $Pmmn$ при $z=0$ и $P4/mmm$ при $z=1$. Начальные значения структурных параметров для ромбической и тетрагональной фаз брались из работ [15/ и [16/ соответственно, в которых были проведены тщательные структурные исследования монокристаллических образцов.

Для уменьшения корреляции между параметрами и более надежного определения факторов заполнения значения тепловых параметров фиксировались. Результаты обработки приведены в табл.2. В ходе уточне-

ния фактора заселенности $n(\text{Ba})$ позиции Ba варьируемой величиной является сам фактор заполнения, нормированный на когерентную длину рассеяния бария $b_{\text{Ba}} = 0,525 \cdot 10^{-12}$ см. Т.к. когерентная длина рассеяния стронция $b_{\text{Sr}} = 0,702 \cdot 10^{-12}$ см больше, чем b_{Ba} , то с ростом x должно наблюдаться увеличение параметра $n(\text{Ba})$ в соответствии с уравнением

$$n(\text{Ba}) = 2 \cdot [(1-x) \cdot b_{\text{Ba}} + x \cdot b_{\text{Sr}}] / b_{\text{Ba}} = 2 \cdot (1 + 0,337 \cdot x)$$

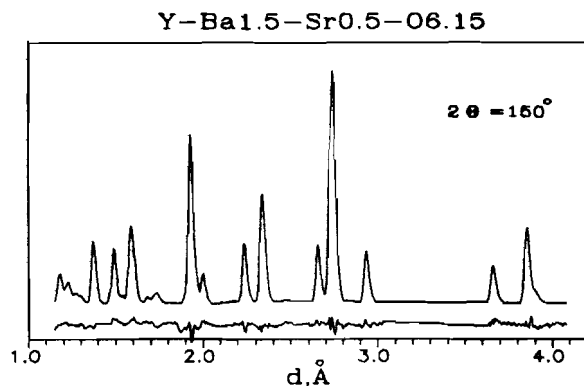


Рис. 5. Дифракционный спектр от $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.15}$ измеренный на ДН-2.

Из таблицы видно, что измеренное и вычисленное изменения этого параметра хорошо соответствуют друг другу, и это означает, что Sr замещает именно Ba и в той же кристаллографической позиции. Отсутствие идеального совпадения, по-видимому, связано с существенными локальными искажениями структуры из-за различных ионных радиусов Ba и Sr. Наличие этих искажений, так же, как для спектров, измеренных на мини-СФИНКСе, проявляется в ухудшении качества обработки.

Таблица 2. Структурные данные образцов $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-z}$, полученные на дифрактометре ДН-2. Приведены параметры решетки, координаты атомов, уточненное значение величины z , экспериментальные и вычисленные факторы заполнения позиции Ba, R - факторы (в %) профильного анализа. Погрешности для z -координат составляют 0.002, для z и $n(\text{Ba})$ около 0.02

параметр	$x = 0$	$x = 0.25$	$x = 0.5$	$x = 0.5$
	$z = 1$	$z = 1$	$z = 1$	$z = 0$
пр. гр.	P4/mmm	P4/mmm	P4/mmm	Pmm
a (b), Å	3.864	3.852	3.840	3.798 (3.853)
c, Å	11.804	11.719	11.639	11.565
z(Ba)	0.194	0.196	0.196	0.189
z(Cu2)	0.363	0.362	0.360	0.354
z(O1)	0.152	0.154	0.156	0.164
z	0.87	0.89	0.85	0.23
$n(\text{Ba})_{\text{exp}}$	2.02	2.16	2.30	2.31
$n(\text{Ba})_{\text{cal}}$	2.000	2.169	2.337	2.337
R_p	3.9	4.7	5.0	6.0
R_w	5.1	6.1	6.3	6.0

Таблица 3. Некоторые межатомные расстояния (в Å) в

атомы	$x = 0$	$x = 0.25$	$x = 0.5$	$x = 0.5$
	$z = 1$	$z = 1$	$z = 1$	$z = 0$
Cu1 - O1	1.794	1.804	1.815	1.899
O1 - Cu2	2.491	2.438	2.374	2.198
Ba/Sr - O1	2.777	2.768	2.755	2.716
Cu1 - Cu2	4.285	4.242	4.189	4.090
Ba/Sr - (a, b)	2.290	2.297	2.280	2.138

5. Обсуждение структурных результатов

В работе^{12/} высказывались предположения об изменениях структуры при замещении Ba на Sr, в частности о смещении атома O1 вдоль оси c. Действительно, для соединения с $x=0.5$ $z=0$ расстояние Cu1-O1 заметно увеличивается: 1,90Å вместо 1,85Å в исходной структуре. Координаты других атомов в $\text{YBa}_1\text{Sr}_1\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ практически такие же, как в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ ^{15/}. В соединении с дефицитом кислорода относительные координаты атомов Cu2 и Ba также почти не изменились по сравнению с исходной структурой с $z=0.8$. Среднее расстояние Cu1-O1 увеличивается с ростом содержания Sr, несмотря на общее сжатие структуры.

В настоящее время более ясной стала относительная роль плоскостей CuO_2 и цепочек Cu-O в формировании сверхпроводящих свойств структуры 1-2-3. Предполагается, что в основном за сверхпроводимость отвечают атомы кислорода в плоскостях CuO_2 , но и роль цепочек является важной, и, в конечном итоге, именно в их взаимодействии возникает условия для

протекания сверхпроводящего тока. Сопоставление структурных результатов по $Y-Ba-Sr-Cu-O$ с ходом уменьшения T_c при замене Ba на Sr позволяет предположить, что изменение средних расстояния $Cu1-O1$, $Ba/Sr-O1$ и Ba/Sr -плоскость (a,b) действительно может приводить к нарушению взаимодействия между плоскостями и цепочками и, соответственно, к деградации сверхпроводящих свойств.

6. Антиферромагнетизм в $Y-Ba-Sr-Cu-O$

Сравнительно недавно появились нейтронографические работы [17,18], в которых было показано, что при дефиците кислорода ($z < 0,7$) в структуре 1-2-3 возникает дальний антиферромагнитный порядок моментов меди Cu^{2+} , находящейся в плоскостях CuO_2 . Интересно было проследить, как на это влияет замена Ba на Sr . На ДН-2 наиболее доступным для наблюдения магнитным рефлексом является дифракционный пик $(1/2, 1/2, 1)$, при $d=4,93\text{Å}$. Сравнение этой области дифракционных спектров от образцов с $x=0$; 0,25 и 0,5 дано на рис.6. Видно, что с ростом содержания Sr интенсивность магнитного пика резко уменьшается. Не погружаясь пока в количественный анализ, для чего нужны измерения серии образцов с малым содержанием Sr , мы можем предположить, что уменьшение интенсивности пика связано с уменьшением эффективного магнитного момента иона Cu^{2+} ,

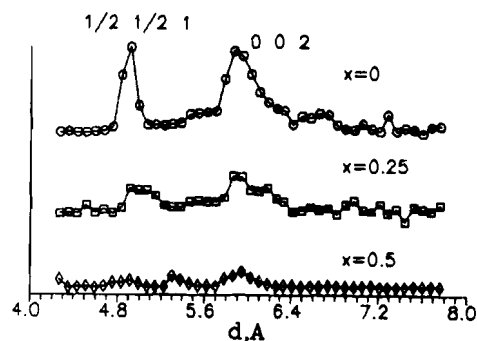


рис. 6. Участок нейтронных дифракционных спектров от образцов с $z=0$, содержащих магнитный пик $(1/2, 1/2, 1)$.

что, в свою очередь, может быть вызвано приближением атома $O1$ к $Cu2$ при замене Ba на Sr .

Авторы благодарны С.М. Дунаевскому и Г.А. Николаичуку за помощь в приготовлении и аттестации образцов, А.В. Ковалеву за помощь в измерении профиля рентгеновских линий, В.Л. Аксенову за поддержку и полезное обсуждение результатов.

Литература

1. CAVA R.J. ET AL. PHYS.REV.LETT., 1987, 58, P.1676.
2. VEAL B.W. ET AL. APPL.PHYS.LETT., 1987, 51, P.279.
3. JAYARAM B. ET AL. SOL.ST.COMM., 1987, 63, P.713.
4. WADA T. ET AL. JAP.J.APPL.PHYS., 1987, 26, P.L1475.
5. ONO A. ET AL. JAP.J.APPL.PHYS., 1987, 26, P.L1687.
6. KHAN Y. J.MAT.SCIEN.LETT., 1988, 7, P.374.
7. HUANG W.F. ET AL. SOL.ST.COMM., 1988, 66, P.283.
8. LIANG J.M. ET AL. J.APPL.PHYS., 1988, 64, P.3593.
9. TAKEDA Y. ET AL. PHYSICA C, 1989, 157, P.358.
10. JAYARAMAN K.S., NATURE, 1987, 327, P.357.
11. IHARA H. ET AL. JPN.J.APPL.PHYS., 1987, 26, P.L1413.
12. GUPTA A.K. ET AL. PRAMANA - J.PHYS., 1987, 29, P.L117.
13. Трунов В.А. и др., Препринт ЛИЯФ, N 1277, Ленинград, 1987г.
14. FRANK I.M., PACHER P., PHYSICA, 1983, 120B, P.37.

15. YOU H. ET AL. SOL.ST.COMM. 1987. 64. P.739.
16. RENAULT A. ET AL. J.PHYSIQUE. 1987. 48. P.1407.
17. TRANQUADA J.M. ET AL. PHYS.REV.LETT. 1988. 60. P.156.
18. ROSSAT-MIGNOD J. ET AL. PHYSICA C. 1988. 152. P.19.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

D13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р. 50 к.
D2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р. 30 к.
D1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р. 50 к.
D17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. (2 тома)	7 р. 75 к.
D11-85-791	Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985.	4 р. 00 к.
D13-85-793	Труды XII Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна, 1985.	4 р. 80 к.
D4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1985.	3 р. 75 к.
D3,4,17-86-747	Труды V Международной школы по нейтронной физике Алушта, 1986.	4 р. 50 к.
—	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984. (2 тома)	13 р. 50 к.
D1,2-86-668	Труды VIII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1986. (2 тома)	7 р. 35 к.
D9-87-105	Труды X Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1986. (2 тома)	13 р. 45 к.
D7-87-68	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Дубна, 1986.	7 р. 10 к.
D2-87-123	Труды Совещания "Ренормгруппа - 86". Дубна, 1986.	4 р. 45 к.
D4-87-692	Труды Международного совещания по теории малочастичных и кварк-адронных систем. Дубна, 1987.	4 р. 30 к.
D2-87-798	Труды VIII Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1987.	3 р. 55 к.
D14-87-799	Труды II Международного симпозиума по проблемам взаимодействия мюонов и пионов с веществом. Дубна, 1987.	4 р. 20 к.
D17-88-95	Труды IV Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1987.	5 р. 20 к.

Рукопись поступила в издательский отдел
11 августа 1989 года.