



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P14-96-385

В.Л.Аксенов, А.М.Балагуров, Б.Н.Савенко, Д.В.Шептяков,
В.П.Глазков¹, В.А.Соменков¹, С.Ш.Шильштейн¹,
Е.В.Антипов², С.Н.Путилин²

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРУКТУРЫ $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$
ПРИ ВНЕШНЕМ ДАВЛЕНИИ ДО 5 ГПа

Направлено в журнал «Physica C»

¹РНЦ «Курчатовский институт», Москва

²Химический факультет МГУ им.М.В.Ломоносова, Москва

Нейтроннографическое исследование структуры $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$
при внешнем давлении до 5 ГПа

Проведено нейтроннографическое исследование изменений структуры ртутного сверхпроводника $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ в зависимости от приложенного внешнего давления в диапазоне 0 — 5,07 ГПа при комнатной температуре. Определены величины сжимаемостей параметров элементарной ячейки и отдельных длин связей в структуре. При 5 ГПа относительные уменьшения параметров решетки близки и составляют 1,7 % в базисной плоскости и 2,3 % вдоль оси *c*. В то же время изменение межатомных расстояний весьма неравномерно: около 4 % для апикальной Cu — O-связи и только 0,4 % для апикальной Hg — O-связи.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им.И.М.Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1996

Перевод авторов

Aksenov V.L. et al.

P14-96-385

Investigation of the Hg-1201 Structure Under External Pressures Up
to 5 GPa by Neutron Powder Diffraction

Neutron powder diffraction investigation of the changes in the structure of the mercury superconductor $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ in the pressure range 0 — 5.07 GPa at room temperature has been carried out. The compressibility values of the unit cell parameters and several bond distances in the structure have been determined. The relative reductions of the unit cell parameters are close to each other and are approximately 1.7 % in the base plane and 2.3 % along the *c*-axis. At the same time, the interatomic distance modulations are strongly inhomogeneous: approximately 4 % for the apical Cu — O bond and only about 0.4 % for the apical Hg — O bond.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 1996

1. Введение

$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ - первый член гомологического ряда ртутных сверхпроводников^{/1/} с общей формулой структурной единицы $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$. Это семейство сверхпроводящих материалов характеризуется наивысшими величинами T_c , достижимыми к настоящему времени. Более того, температура сверхпроводящего перехода в них повышается с ростом внешнего давления^{/2,3/} с практически постоянной для всех оптимально допированных кислородом представителей семейства скоростью, около 2 К/ГПа. Например, сообщалось^{/2,3/} о достижении T_c свыше 150 К при давлении более 10 ГПа в соединении с $n=3$ (так называемом Hg-1223).

Увеличение T_c под давлением в той или иной степени наблюдается во многих дырочных сверхпроводящих медных оксидах^{/4/}. Это может указывать на общую для них физическую причину этого явления. Естественно предположить, что ею является изменение концентрации свободных зарядов в проводящих плоскостях CuO_2 , происходящее вследствие изменения межатомных расстояний.

Прямую информацию о структурных изменениях в кристаллах дают дифракционные методы, а в применении к ВТСП-соединениям - в первую очередь дифракция нейтронов, так как необходимо с хорошей точностью определять изменения положений атомов кислорода. Однако и с помощью дифракции нейтронов получить надежную информацию удается далеко не всегда, так как изменения межатомных расстояний обычно невелики и точность, с которой определяются координаты атомов, оказывается недостаточной. Для повышения надежности получаемых данных эксперимент необходимо выполнять на дифрактометре с хорошим разрешением по межплоскостному расстоянию (в диапазоне давлений до 1 ГПа обычно достаточно иметь $\Delta d/d \approx 0.002$) или увеличивать накладываемые на кристалл давления до нескольких ГПа, что позволяет даже при разрешении на уровне $\Delta d/d \approx 0.01$ делать выводы о характере воздействия давления на параметры структуры.

Изменения структуры ртутных сверхпроводников под действием внешнего давления уже исследовались методом дифракции нейтронов^{/5-7/}. В работе^{/5/} приведены результаты экспериментов на поликристаллах соединений $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (Hg-1201) и $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ (Hg-1212) при давлениях до 0.6 ГПа и $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg-1223) при давлениях до 9.2 ГПа, полученные на нейтронных дифрактометрах в ANL, Аргона и LANSCE, Лос-Аламос, США с разрешающей способностью, близкой к 0.005. Неожиданным результатом этой работы было то, что в одно- и двухслойном соединениях наибольшей сжимаемостью обладало аликальное расстояние Cu-O, тогда как в Hg-1223 так вело себя расстояние Hg-O. Авторам пришлось предположить, что для Hg-1223 этот эффект связан с наличием примесей в соединении, отличное от основной фазы поведение которых под давлением приводит к систематическим ошибкам в определении межатомных расстояний.

Научно-техническая
библиотека
ОИЯИ

В^{16/} соединение Hg-1212 изучалось в диапазоне давлений 0-3.6 ГПа на дифрактометре ДН-12 (разрешение $\Delta d/d \approx 0.015$) на реакторе ИБР-2 в Дубне. Полученные экспериментальные данные заметно лучше соответствовали модельным расчетам, если вводилось предположение о небольшом разупорядочении апикального кислорода O2 вдоль диагонали плоскости (a,b). Определенные в^{16/} изменения межатомных расстояний в целом были в согласии с результатами^{15/}, хотя величина сжимаемости связи Hg-O оказалась существенно больше. Соединение, исследованное в этой работе, также содержало примесные фазы.

В работе^{17/} структура Hg-1223 изучалась в диапазоне давлений до 8.6 ГПа на дифрактометре POLARIS (разрешение $\Delta d/d \approx 0.005$) на источнике ISIS, Великобритания. Так же, как в^{15/}, соединение Hg-1223 содержало примеси, и авторы работы^{17/} подтвердили заключение, сделанное в^{15/}, что координата апикального кислорода весьма чувствительна к способу учета дополнительных фаз. Однако более высокое качество дифракционных данных и специальные приемы, примененные при обработке спектров методом Ритвельда, позволили авторам^{17/} получить правдоподобные результаты для сжимаемостей связей меди и ртути с апикальным кислородом.

Структура соединения с n=1 (Hg-1201) является наиболее простой среди членов ряда ртутной серии, и это служит важной предпосылкой при изучении малых изменений структуры. Кроме того, образцы именно этого соединения удается получать с достаточно низким содержанием примесей, присутствие которых могло бы привести к искажению анализа структуры. Эти соображения послужили основанием для продолжения в настоящей работе исследования влияния давления на структуру Hg-1201 в большем, чем это было сделано в работе^{15/}, диапазоне.

2. Эксперимент

Изучались два поликристаллических образца $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ приготовленные на Химфаке МГУ. Содержание сверхстехиометрического кислорода в одном из них (далее образец А) было близко к оптимально допированному состоянию ($\delta \approx 0.12$, $T_c \approx 96$ К), во втором образце (далее - В) δ составляло около 0.18.

Для создания давления на образце использовалась камера на основе сапфировых наковален. Давление измерялось по сдвигу линий люминесценции рубина с точностью порядка 0.03 ГПа.

Эксперименты с образцом А проводились на дифрактометре по времени пролета ДН-12, предназначенном для исследования микрообразцов при высоких давлениях^{18/}, на пульсирующем реакторе ИБР-2 в Дубне. При каждом значении давления нейтронограммы измерялись при двух различных значениях угла рассеяния одновременно (около 45° и 90°). Измерения проведены при нулевом давлении без камеры в диапазоне d_{hkl} от 1.0 до 5.0 Å на образце объемом около 20 мм³ и при давлениях 1.47, 4.31 и 5.07 ГПа в диапазоне d_{hkl} от 1.8 до 5.0 Å в камере высокого давления (объем образца ≤ 2 мм³).

Эксперименты с образцом В проводились на дифрактометре "ДИСК"^{19/} на реакторе с постоянным потоком ИР-8 в РИЦ "Курчатовский институт" при давлениях 0 и 2.37 ГПа при длине волны падающих нейтронов $\lambda = 2.343$ Å. Дифракционные пики регистрировались в интервале углов 35–90°, что соответствует диапазону d_{hkl} от 1.8 до 4.0 Å.

3. Результаты и обсуждение

При анализе нейтронограмм, полученных на дифрактометре "ДИСК", параметры решетки определялись с помощью метода Ритвельда, а позиционные параметры уточнялись по интегральным интенсивностям пиков. Результаты приведены в таблице 1.

Обработка дифракционных спектров, полученных на дифрактометре ДН-12 при нулевом давлении, по методу Ритвельда позволила определить параметры элементарной ячейки, координаты атомов и фактор заполнения позиции O3. Фактор заполнения позиций ртути полагался равным единице в соответствии с результатами работы^{10/}. Обработка данных, полученных при высоких давлениях, дала информацию об изменениях структуры, вызванных приложением внешнего давления к образцу. Участки обработанных методом Ритвельда дифракционных спектров Hg-1201 при давлениях 0 и 5.1 ГПа представлены на рис.1, а полученные результаты для давлений 0, 1.47, 4.31 и 5.07 ГПа приведены в таблице 1.

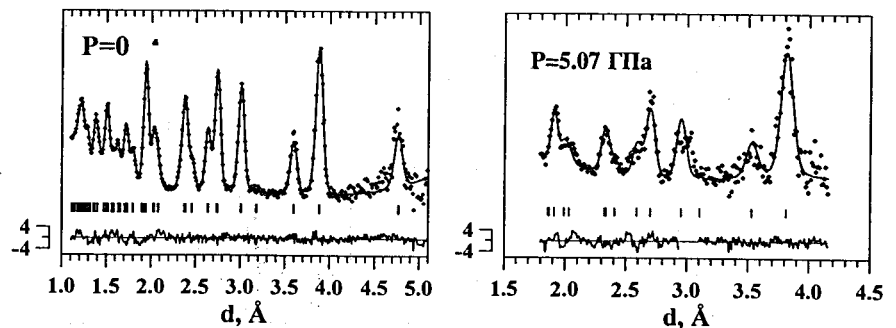


Рис. 1. Участки дифракционных спектров от Hg-1201, измеренные при разных давлениях на дифрактометре ДН-12 и обработанные по методу Ритвельда. Угол рассеяния $2\theta \approx 45^\circ$. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разность между ними, с учетом веса точек в уточнении. Метки внизу указывают расчетные положения брэгговских пиков

Полученные зависимости параметров решетки от давления представлены на рис.2, а зависимости межатомных и межслоевых расстояний в структуре Hg-1201 на рис.3 и 4. Рассчитанные по данным таблицы 1 величины сжимаемостей для осей a и c, объема и некоторых характерных расстояний в структуре приведены в таблице 2.

Таблица 1. Структурные параметры для образцов А и В, полученные при разных давлениях. Уточнение велось в пр.гр. Р4/ттт в рамках известной модели (см., например,^{15/}). Параметры, указанные без стандартных отклонений, были фиксированы в процессе уточнения структуры

Пар\Р(ГПа)	0*	1.47*	4.31*	5.07*	0**	2.37**
a, Å	3.882(2)	3.853(4)	3.826(3)	3.815(3)	3.879(2)	3.840(4)
c, Å	9.527(3)	9.468(11)	9.335(8)	9.308(7)	9.522(4)	9.389(10)
V, Å ³	143.6	140.6	136.6	135.5	143.3	138.4
Hg, n	1	1	1	1	1	1
B, Å ²	1	1	1	1	1	1
Ba, z	0.2981(4)	0.298	0.299(2)	0.296(2)	0.296(1)	0.294(1)
B, Å ²	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Cu, n	1	1	1	1	1	1
B, Å ²	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
O1, n	2	2	2	2	2	2
B, Å ²	1	1	1	1	1	1
O2, z	0.2078(4)	0.209(3)	0.212(2)	0.212(2)	0.210(1)	0.212(1)
B, Å ²	1	1	1	1	1	1
O3, n	0.12(1)	0.12(1)	0.12	0.12	0.19(1)	0.20(1)
B, Å ²	1	1	1	1	1	1
R _w , %	4	10.5	8.8	8.8		
χ ²	1.8	1.4	1.7	2.5		
Cu-O2, Å	2.784(4)	2.76(3)	2.688(19)	2.681(19)	2.761(10)	2.704(10)
Hg-O2, Å	1.980(4)	1.98(3)	1.979(19)	1.973(19)	2.00(10)	2.00(10)
Ba/I-Cu/I, Å	1.924(4)	1.913	1.876(19)	1.899(19)	1.942(10)	1.934(10)
Ba/I-O2/I, Å	0.860(6)	0.84(3)	0.81(2)	0.78(2)	0.818(14)	0.770(14)
Ba/I-Hg/I, Å	2.840(4)	2.821	2.791(19)	2.755(19)	2.819(10)	2.760(10)

* - образец А, ** - образец В

Таблица 2. Коэффициенты сжимаемости некоторых параметров Hg-1201 при действии внешнего давления ($k_q = -(1/q)\delta q/\delta P (10^{-3} \text{ ГПа}^{-1})$). В последней колонке показаны данные, приведенные в^{15/}

Параметр	Образец А	Образец В	По данным из работы ^{15/}
k _a	3.34(16)	4.2(3)	4.26(5)
k _c	4.58(13)	5.9(3)	5.83(9)
k _v	11.4	14.4	14.3
анизотропия	1.37(5)	1.4(1)	1.37
k _{Ba/I-O2/I}	15.9(4.5)	25(14)	14
k _{Cu-O2}	7.6(1.0)	9(2)	9(3)
k _{Hg-O2}	0.5(1.4)	0(3)	1(4)

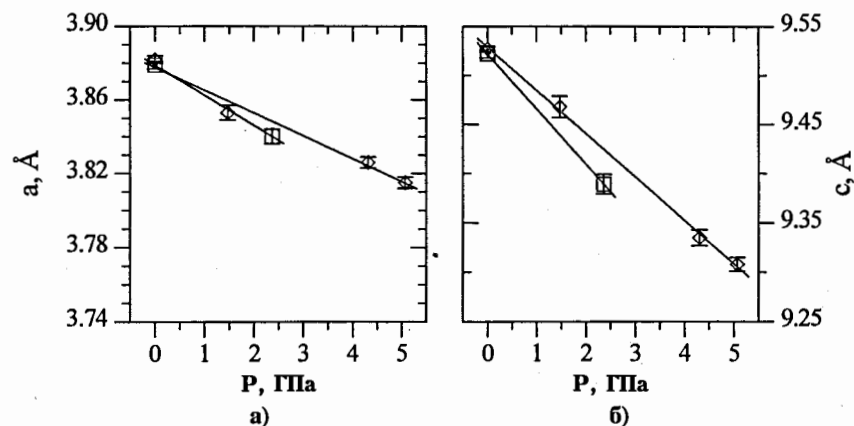


Рис. 2. Зависимости величин параметров решетки (a и c на рисунках а) и б) соответственно) Hg-1201 от внешнего давления. (◇ - данные для образца А, □ - данные для образца В)

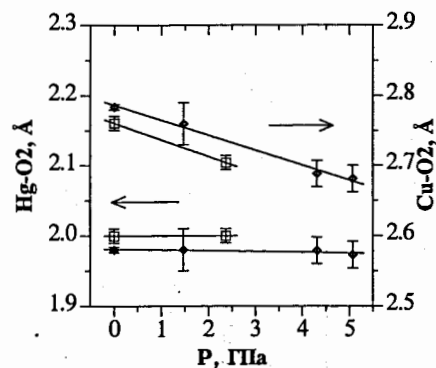


Рис. 3. Зависимости длин апикальных связей Cu-O2 и Hg-O2 от внешнего давления. (◇ - данные для образца А, □ - данные для образца В)

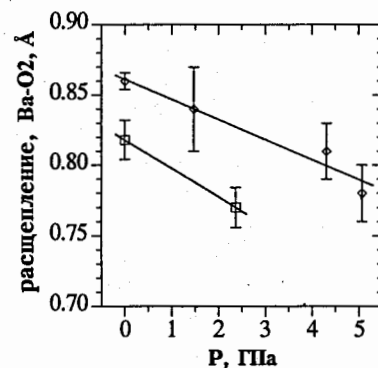


Рис. 4. Зависимость межслового расщепления Ba-O2 от давления. (◇ - данные для образца А, □ - данные для образца В)

Сравнение результатов, полученных в настоящей работе с данными, приведенными в⁵¹, показывает, что и при повышении давления почти в 10 раз изменения структуры $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ связаны в основном с постепенным уменьшением расстояния между апикальным кислородом O2 и атомом меди, тогда как длина связи ртуть с кислородом O2 практически не меняется (соответствующие относительные изменения этих расстояний составляют $3.7 \pm 0.8\%$ и $0.4 \pm 0.8\%$).

Как установлено в работе¹¹¹, при понижении температуры оптимально допированного образца Hg-1201 изменение длин связей происходит аналогичным образом: расстояние Cu-O2 заметно уменьшается, в то время как связь Hg-O2 не сокращается вообще. В принципе, этот результат является вполне ожидаемым, т.к. именно в ртутных соединениях длина связи апикального кислорода с атомом меди в проводящем слое необычно велика (почти на 0.5 Å больше, чем, например, в соединении Y123) и, соответственно, эта связь является слабой. Наоборот, гантель O2-Hg-O2 является весьма жестким образованием, со стандартным для связи ртуть-кислород межатомным расстоянием (1.95 - 1.98 Å), которое лишь незначительно меняется под действием давления или температуры. На длину этой связи существенно более сильное влияние оказывает изменение кислородной стехиометрии^{10,11}.

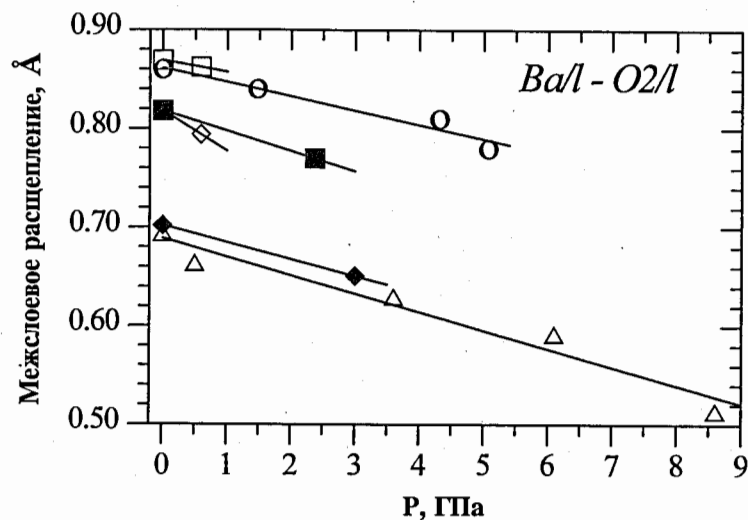


Рис. 5. Зависимость межслоевого расщепления Ba-O2 от давления в ртутных сверхпроводниках. (□ - Hg-1201, данные из⁵¹, ○ - Hg-1201, настоящая работа, образец A, ■ - образец B, ◇ - Hg-1212, данные из⁵¹, ♦ - Hg-1212, данные из⁶¹, Δ - Hg-1223, данные из⁷¹)

Сравнение результатов для одно-, двух- и трехслойных ртутьсодержащих оксидов, полученных в экспериментах с давлением, показывает, что их структурное поведение имеет много общего. Коэффициенты сжимаемости параметров c решетки примерно одинаковы для всех представителей серии, в то время как сжимаемость параметров a систематически уменьшается с ростом числа слоев CuO_2 . Координаты атомов бария и апикального кислорода O2 меняются таким образом, что межслоевое расстояние Ba-O2 заметно уменьшается с ростом давления, в то время как среднее положение слоя остается практически неизменным.

По нашим данным для Hg-1201 относительное сокращение межслоевого расстояния Ba-O2 в ≈ 4 раза превышает относительное сокращение вдоль оси c . На рис. 5 показаны зависимости величины расщепления между слоями атомов Ba и O2 от внешнего давления для всех известных данных (за исключением данных, полученных в работе⁵¹ для Hg-1223). Как видно из рис. 5, изменение с давлением межслоевого расстояния Ba-O2 оказывается примерно одинаковым для всех представителей семейства, и именно ему соответствует наибольшая сжимаемость.

4. Заключение

В настоящей работе изучено поведение структуры $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ в диапазоне давлений до 5 ГПа, что в ≈ 8.5 раза больше, чем это было сделано ранее. Показано, что приблизительно линейное сжатие параметров элементарной ячейки и основных межатомных расстояний в этом диапазоне давлений сохраняется. Подтверждена, впервые установленная в работе⁵¹, сильная неравномерность сжатия различных фрагментов структуры: практически нулевое сжатие связи Hg-O2, сильная сжимаемость связи Cu-O2 и еще в 2 - 3 раза большая сжимаемость межслоевого расстояния Ba-O2.

Результаты настоящей работы, так же, как и результаты других исследований поведения ртутных ВТСП под действием высокого внешнего давления, показывают прежде всего, что нейтронные структурные эксперименты при давлениях в несколько гигапаскалей остаются трудной задачей. Все еще недостаточные светосила и разрешение существующих нейтронных дифрактометров ограничивают точность получаемых структурных данных, кроме того, велика вероятность проявления систематических погрешностей. Тем не менее совокупный анализ имеющейся информации позволяет выявить некоторые особенности воздействия давления на ртутные сверхпроводящие оксиды, которые представляются достаточно надежными. Прежде всего это анизотропия сжимаемости решетки по базисным направлениям (k_c заметно больше k_a) и, во-вторых, существенно более сильная сжимаемость межслоевого расстояния Ba-O2, чем сжимаемость вдоль оси c решетки.

Первый результат представляется вполне естественным для слоистых соединений (аналогичное поведение демонстрируют и другие слоистые ВТСП), и более интересным является то, что величины k_c примерно одинаковы для всех

членов ряда ртутных оксидов, тогда как k_a монотонно уменьшаются с ростом числа медных слоев. Некоторые объяснения этому факту даны в^{15/}.

Интересно отметить, что если линейные зависимости, показанные на рис. 5, сохраняются при более высоких давлениях, то при 30-60 ГПа можно ожидать обращение в нуль межслоевого расстояния Ва-О2, что указывало бы на возможные структурные превращения.

Авторы признательны В.А.Алешину и Д.А.Михайловой за подготовку образцов. Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (проект 96-02-17823), Государственной программы по сверхпроводимости (гранты 93192 и Поиск-3) и гранта NATO (НТЕСН.ЛГ 951022)

Литература

1. Е.В.Антипов, С.Н.Путилин, Природа, 10 (1994) 3
2. С.W. Chu, L.Gao, F.Chen, Z.J.Huang, R.L.Meng and Y.Y.Xue, Nature, (London), 365 (1993) 323
3. M.Nunez-Regueiro, J.-L.Tholence, E.V.Antipov, J.-J.Capponi and M.Marezio, Science 262 (1993) 97
4. С.Y.Huang, J.G.Lin, Z.J.Huang, Modern Physics Letters B 9, No.20 (1995) 1259-1276.
5. В.А.Hunter, J.D.Jorgensen, J.L.Wagner, P.G.Radaelli et al, Physica C 221 (1994) 1
6. V.L.Aksenov, A.M.Balagurov, B.N.Savenko, V.P.Glazkov, I.N.Goncharenko, V.A.Somenkov, E.V.Antipov, S.N.Putilin, J.-J.Capponi, High Press. Res. 14 (1995) 127
7. A.R.Armstrong, W.I.David, I.Gameston, P.P.Edwards, J.J.Capponi, P.Bordet and M.Maresio, Phys.Rev. B, 52(1995), No.21, 15551-15557.
8. V.L.Aksenov, A.M.Balagurov, S.L.Platonov, B.N.Savenko, V.P.Glazkov, I.V.Naumov, V.A.Somenkov, G.F.Syrykh, High Press. Res. 14 (1995) 181
9. V.P.Glazkov, I.V.Naumov, V.A.Somenkov and S.Sh.Shilshtein, Nucl. Instr. Meth, A264 (1988) 367
10. В.Л.Аксенов, Е.В.Антипов, А.М.Балагуров и др., Сообщение ОИЯИ, P14-96-266, 1996.
11. Q.Huang, J.W.Lynn, Q.Xiong, C.W.Chu, Phys.Rev. B, 52(1995), No.1, 462-470.

Рукопись поступила в издательский отдел
18 октября 1996 года.