

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И СЖИМАЕМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СВЕРХПРОВОДНИКА $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 20 ГПа¹⁾.

И.В.Александров, А.Ф.Гончаров, С.М.Стишов

Представлены результаты рентгеновских измерений параметров элементарной ячейки монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при давлениях до 20 ГПа. На основе экспериментальных данных получены уравнение состояния, и линейные сжимаемости. Установлена существенная анизотропия сжимаемости в направлениях вдоль и перпендикулярно оси c ($\beta_{\parallel} > \beta_{\perp}$). Показано, что сжимаемость тетрагонального кристалла в направлении оси c существенно больше, чем ромбических.

В настоящей статье сообщается об измерениях параметров элементарной ячейки тетрагональной и ромбической фаз высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при высоких давлениях. Результаты предшествующих работ¹⁻³, посвященных этим вопросам, не представляются вполне убедительными ввиду существенно негидростатических условий эксперимента, а также неоднозначности в интерпретации порошковых рентгенограмм. В настоящей работе, также как и в работах¹⁻³, использовалась техника алмазных наковален, но исследуемые монокристаллические образцы находились в среде сжатого гелия, что обеспечивало практически гидростатические условия эксперимента (детали эксперимента см. в⁴⁾.

Объекты исследования отбирались среди монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, отожженных соответственно в потоке кислорода и гелия. Обогащенные кислородом кристаллы ($x \lesssim 7$)²⁾ представляли собой ромбическую хорошо проводящую фазу ($T_c \lesssim 93 \text{ K}$ ⁵⁾ с ярко выраженной двойниковой структурой. "Гелиевые" кристаллы ($x \gtrsim 6$)²⁾ являлись тетрагональными и обладали полупроводниковыми свойствами вплоть до 4 К. Измерения проводились на специально отобранных образцах монокристаллов размерами $\sim 80 \times 60 \times 20 \text{ мкм}^3$. Параметры решетки определялись с использованием рентгеновских отражений (006), (200), (020) и (110) с точностью $\pm 0,002 \text{ \AA}$. Давление в камере измерялось по сдвигу R_1 линии люминесценции рубинового датчика со случайной погрешностью $\pm 0,1 \text{ ГПа}$ ⁷⁾. Все измерения проводились при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены зависимости параметров элементарной ячейки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ от давления, полученные в четырех сериях экспериментов. В таблице приведены вычисленные значения линейной сжимаемости, "двумерной" сжимаемости, модулей объемной упругости и других величин, характеризующих исследованные монокристаллические образцы.

Как видно из рис. 1 и таблицы, для всех образцов характерна существенная анизотропия линейной сжимаемости в направлениях вдоль и перпендикулярно оси c ($\beta_{\parallel} > \beta_{\perp}$). Последнее приводит к инверсии знака соотношения $(\frac{c}{3} - \frac{a+b}{2})/\bar{a}$ (здесь $\bar{a} = V^{1/3}$) (см. рис. 1 и рис. 2) при высоких давлениях. Важно отметить, что сжимаемость β_{\parallel} для тетрагонального, обедненного кислородом, кристалла оказывается заметно больше, чем ромбического, богатого кислородом кристалла (см. таблицу). Эта тенденция сохраняется и при высоких давлениях, поскольку соответствующие кривые сжатия пересекаются при $P \approx 10 \text{ ГПа}$.

Анизотропия линейной сжимаемости ромбических кристаллов 2 и 3 в плоскости ab является едва заметной, но отчетливо видна в случае кристалла 1 (см. табл. и рис. 2). Однако, "двумерная" сжимаемость в плоскости ab (численные значения и определение см. в табл.)

¹⁾ 1 ГПа = 10^4 бар = 10 кбар.

²⁾ О содержании кислорода в кристаллах можно приблизительно судить по величине параметра решетки c (см., например⁶⁾).

совпадает в пределах точности эксперимента для всех исследованных образцов, включая и тетрагональный. Тем не менее, благодаря отмеченному различию линейной сжимаемости β_{\parallel} ,

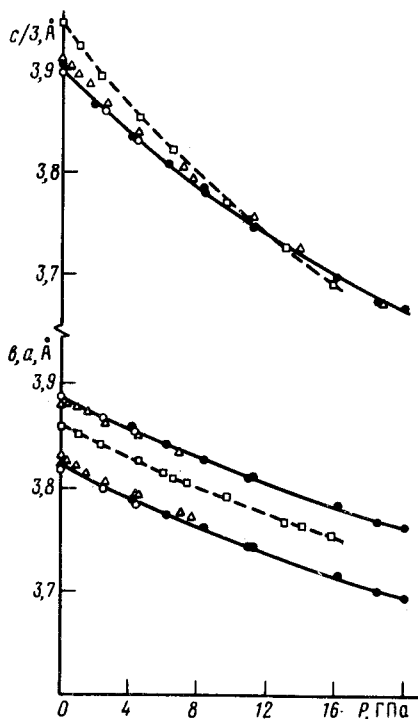


Рис. 1

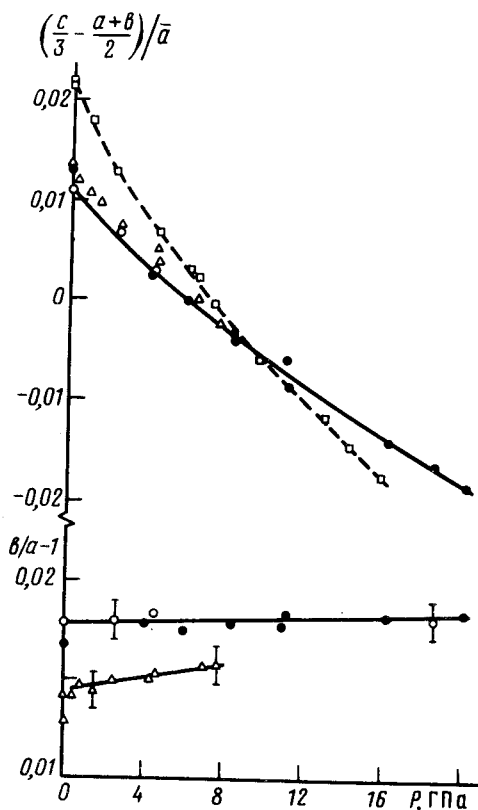


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость параметров решетки монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ от давления. \square – тетрагональный кристалл; \triangle , \bullet , \circ – ромбические кристаллы 1, 2, 3, соответственно

Рис. 2. Зависимости параметров деформации решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ от давления. Обозначения – как на рис.1. Разброс данных $(b/a - 1)$ вблизи ОГПа объясняется дефектным состоянием решетки исходных ромбических кристаллов 1 и 2

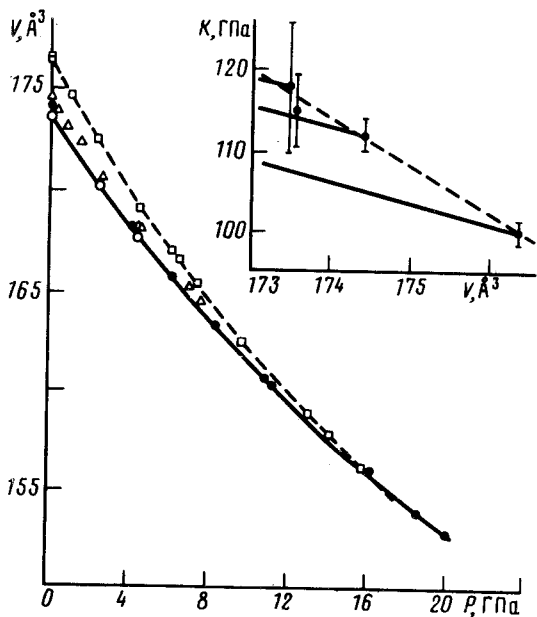


Рис. 3. Изотермы сжатия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Обозначения – как на рис. 1. На вставке показана зависимость начального объемного модуля сжатия K_0 набора кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ от начального объема. Сплошные линии – зависимости $K(V)$, полученные из экспериментальных данных

объемная сжимаемость тетрагонального кристалла всегда выше, чем кристаллов ромбических (см. рис. 3 и табл.). Как видно из рис. 3, этот эффект не может быть объяснен тривиальной объемной зависимостью объемной сжимаемости (на рис. 3 представлена обратная величина модуль объемной упругости).

Симметрия Свойства ³⁾	тетрагон.	ромб. 1	ромб. 2	ромб. 3 ⁴⁾
$a, \text{ \AA}$	$3,861 \pm 0,002$	$3,830 \pm 0,003$	$3,820 \pm 0,002$	$3,820 \pm 0,002$
$b, \text{ \AA}$	$3,861 \pm 0,002$	$3,885 \pm 0,005$	$3,888 \pm 0,003$	$3,888 \pm 0,002$
$c, \text{ \AA}$	$11,833 \pm 0,002$	$11,72 \pm 0,02$	$11,68 \pm 0,03$	$11,688 \pm 0,002$
$\beta_a \cdot 10^{-3}, \text{ ГПа}^{-1}$	$2,13 \pm 0,05$	$2,69 \pm 0,14$	$2,30 \pm 0,22$	$2,30$
$\beta_b \cdot 10^{-3}, \text{ ГПа}^{-1}$	$2,13 \pm 0,05$	$2,00 \pm 0,10$	$2,21 \pm 0,28$	$2,10$
$\beta_{ab} \cdot 10^{-3}, \text{ ГПа}^{-1}$	$4,26 \pm 0,10$	$4,22 \pm 0,17$	$4,25 \pm 0,24$	$4,42$
$\beta_c \cdot 10^{-3}, \text{ ГПа}^{-1}$	$5,74 \pm 0,19$	$4,25 \pm 0,18$	$4,16 \pm 0,21$	$4,23$
$K_0, \text{ ГПа}$	$100,1 \pm 1,5$	$112,0 \pm 2,1$	$117,7 \pm 8,1$	$114,8$
K'_0	$4,53 \pm 0,18$	$4,6 \pm 0,5$	$4,4 \pm 0,7$	—

В итоге можно заключить, что наличие или отсутствие кислорода в плоскости $(x, y, 0)$, хотя и оказывает определенное влияние на линейную сжимаемость в плоскости ab , но практически не сказывается на "двумерной" сжимаемости. В то же время сжимаемость в направлении оси c , а следовательно, и объемная сжимаемость или модуль объемной упругости сильно зависят от содержания кислорода в этой плоскости. По-видимому, прямое взаимодействие кислорода, находящегося в плоскости $(x, y, 0)$ с ближайшими атомами меди является слабым. Об этом же говорит и характер ромбической деформации кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при насыщении кислородом "исходной" тетрагональной фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (см. табл.). Сравнивая соответствующие параметры тетрагональной и ромбических фаз, нетрудно убедиться, что наибольшая деформация происходит в направлении, параллельном цепочкам из атомов меди, свободных от атомов кислорода.

Таким образом, несомненно, что влияние "избыточного" кислорода на кристаллическую структуру и механические свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ генетически связано с определенными изменениями в электронной подсистеме кристалла и, как следствие, формированием дальнедействующих анизотропных сил, стягивающих решетку вдоль оси c и обеспечивающих ее ромбическую деформацию. Тем не менее, следует обратить внимание, что наблюдаемые механические эффекты можно было бы в первом приближении объяснить и в рамках представления о короткодействующем взаимодействии "избыточного" кислорода и бария.

Авторы благодарят О.К.Мельникова, А.Б.Быкова, И.П.Зиброва, А.Я.Шапиро за приготовление образцов.

³⁾ a, b, c — параметры элементарной ячейки; $\beta_l = - (1/l)(\partial l/\partial P)_T$, где $l = a, b, c$; $\beta_{ab} = - (1/S)(\partial S/\partial P)_T$, где $S = a \times b$; $K_0 = - V(\partial P/\partial V)_T$; $K'_0 = (\partial K/\partial P)_T$. Все величины относятся к нулевому давлению и определены с использованием выражения $P = K[(A_0/A) + 1/2(K' - 1)(A_0/A)^2]$, где A — измеряемая величина, A_0 — ее значение при $P = 0$, K и K' — величина, обратная сжимаемости и ее первая производная по давлению.

⁴⁾ Из-за малого количества экспериментальных точек погрешности вычисленных значений трудно оценить.

Литература

1. *Salomons E., Hemmes H., Scholtz J.J. et al.* Phys., 1987, 145B, 253.
2. *Fletz W.H., Dietrich M.R., Ecke J.* Z. Phys. B, 1987, 69, 17.
3. *Takanashi H., Murayama C., Yomo S. et al.* Technical Report of ISSR, 1987, Ser. A, No. 1802.
4. *Александров И.В., Гончаров А.Ф., Зисман А.Н., Стишов С.М.* ЖЭТФ, 1987, 93, 680.
5. *Макаренко И.Н., Никифоров Д.В., Быков А.Б. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1987, 47, 52.
6. *Cava R.J., Batlogg B., Chen C.H., et al.* Nature, 1987, 329, 423.
7. *Mao H.K., Bell P.M., Schaner J.W., Steinberg D.J.* J. Appl. Phys., 1978, 49, 3276.

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
24 февраля 1988 г.