

## АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЕ СОСТОЯНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$

*В.И.Симонов, В.Н.Молчанов, М.Ю.Мерисало\*, М.К.Бломберг\**

*Институт кристаллографии РАН  
117333 Москва, Россия*

*\*Физический факультет Хельсинского университета  
Финляндия*

Поступила в редакцию 29 декабря 1993 г.

По данным рентгеноструктурного анализа установлено аномальное поведение структурных параметров монокристалла  $(Tl_{0,93}Cu_{0,07})_2Ba_2(Ca_{0,88}Tl_{0,12})Cu_2O_8$ ,  $T_c = 110$  К при переходе в сверхпроводящее состояние. Аномальная зависимость от температуры особенно ярко проявляется в параметрах тепловых колебаний атомов, что позволяет судить о характере изменения валентного состояния и химических связей (электронной структуры) атомов в кристалле при фазовом переходе и указывает на существенные изменения фононного спектра при таком переходе.

Рентгеноструктурный анализ многие годы успешно используется при исследовании фазовых переходов первого рода в сегнетоэлектриках, твердых электролитах и других кристаллических материалах. Он дает возможность надежно фиксировать характер атомных перестроек при таких переходах и сопоставлять их с физическими свойствами кристаллов до и после фазового перехода. Структурные исследования фазовых переходов первого рода дают наиболее надежную информацию для выявления закономерных связей между атомным строением и физическими свойствами монокристаллов [1-3].

Фазовый переход второго рода в чистом виде не связан с перестройкой атомной структуры кристалла. Однако изменение электронного строения соединения влияет на характер химических связей атомов в кристалле и, следовательно, должно прямым образом сказываться на параметрах тепловых колебаний атомов. Прецизионные структурные исследования позволяют по рентгеновским или нейтронным дифракционным данным устанавливать тепловые колебания каждого из базисных (кристаллографически независимых) атомов структуры с учетом анизотропии и ангармонизма этих колебаний. Другими словами, структурные исследования фазовых переходов второго рода в кристаллах дают богатую информацию о локальном поведении каждого из базисных атомов структуры в процессе перехода. В работе [4] было показано для кристалла кубической симметрии  $KMnF_3$  со структурой типа титаната бария, что анализ теплового движения атомов за десятки градусов до температуры фазового перехода типа смещения дает информацию о наличии перехода и характере этого перехода в тетрагональную фазу. Фурье-преобразование параметров теплового движения атомов, полученных с учетом ангармонических составляющих, дает распределение в кристаллическом пространстве плотности вероятности нахождения атома в данной точке пространства в процессе его теплового движения. Анализ такого распределения указывает, какие атомы и в каких направлениях будут смещаться в процессе предстоящего фазового перехода.

В данной работе проведено исследование поведения структурных параметров монокристалла таллиевого сверхпроводника  $(\text{Tl}_{0,93}\text{Cu}_{0,07})_2\text{Ba}_2 \cdot (\text{Ca}_{0,88}\text{Tl}_{0,12})\text{Cu}_2\text{O}_8$  при переходе его в сверхпроводящее состояние с  $T_c = 110\text{ K}$ . При этом к структурным данным из работ [5, 6], выполненным при температурах 296, 160 и 60 K, добавлены новые структурные уточнения по рентгеновским дифракционным данным того же самого кристаллического образца при температурах 130 и 90 K. Анализируемый монокристалл Tl-фазы 2212 выращен и исследован на проводимость в ИФТТ РАН [5]. Симметрия кристалла до и после фазового перехода остается тетрагональной, пространственная группа симметрии  $I4/mmm$ , параметры элементарной ячейки при комнатной температуре  $a = 3,852(2)$ ,  $c = 29,290(6)$  Å. Особенностью этой структуры являются изоморфные замещения. Основную свою позицию атомы Tl заселяют в структуре на 93%. На картах электронной плотности есть указания на то, что 7% вакансий заселены существенно более легкими атомами. Наиболее вероятно такими атомами являются атомы Cu. В позициях атомов Ca до 12% мест статистически заселено атомами Tl. Второй особенностью структуры является разупорядочение (смещение с четверной оси симметрии) атомов Tl и связанных с ними атомов кислорода O3. Эти смещения снижают локальную симметрию до ромбической при сохранении средней по кристаллу тетрагональной симметрии.

Основные выводы при анализе поведения структурных параметров монокристаллов  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  при переходе в сверхпроводящее состояние следующие. Объем элементарной ячейки кристалла уменьшается при охлаждении образца обычным для тепловой деформации образом и не реагирует (с точностью наших измерений) на фазовый переход в сверхпроводящее состояние. Параметры  $a = b$  тетрагональной ячейки в окрестности фазового перехода сокращаются ускоренно. Основной причиной этого является аномальное сокращение межатомных расстояний Cu-O1 в купратной плоскости, что свидетельствует об упрочении соответствующих химических связей при переходе кристалла в сверхпроводящее состояние. Одновременно уменьшается гофрированность сетки  $\text{CuO}_2$ . Поведение объема  $V$  компенсируется замедлением в окрестности  $T_c = 110\text{ K}$  сокращения параметра  $c$  (рис.1). Анализ ситуации с атомами Tl затруднен из-за их статистического разупорядочения в структуре. Весьма заметно на фазовый переход реагируют атомы Ba. Они приближаются к купратной сетке. На рис.2a воспроизведен фрагмент структуры с указанием направлений смещения атомов Ba и O1 в процессе фазового перехода (полный рисунок структуры приведен в [6]).

Однако наибольший интерес представляет анализ поведения параметров тепловых колебаний атомов структуры при переходе монокристалла в сверхпроводящее состояние. На рис.2b представлены средние квадратичные отклонения атомов Ba и Cu от их положения равновесия в процессе тепловых колебаний до и после фазового перехода. Ближайшие экспериментальные точки отстоят от  $T_c$  на  $\pm 20\text{ K}$ , что позволяет уверенно говорить только об аномальном поведении этих параметров в области перехода кристалла в сверхпроводящее состояние. Атомы Ca фиксированы в центре симметрии и фактически служат началом отсчета при описании структуры. Что касается атомов Tl, то из-за их разупорядочения имеет место сильная корреляция между величинами их статических смещений и тепловыми параметрами, что затрудняет надежное определение последних.

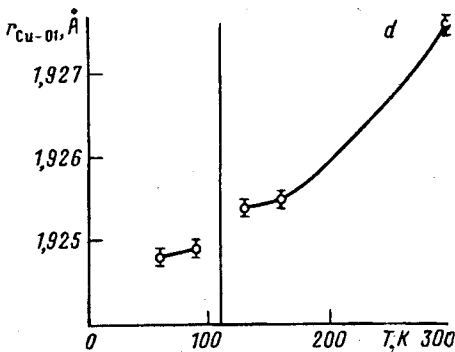
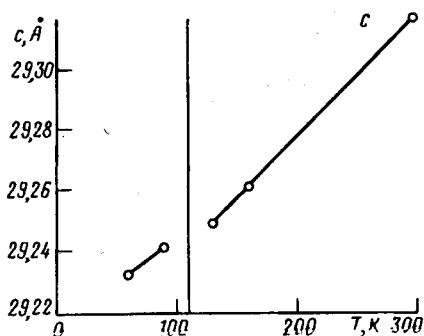
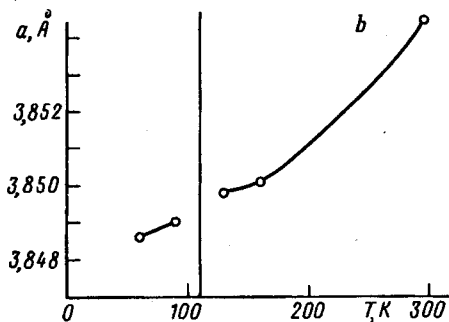
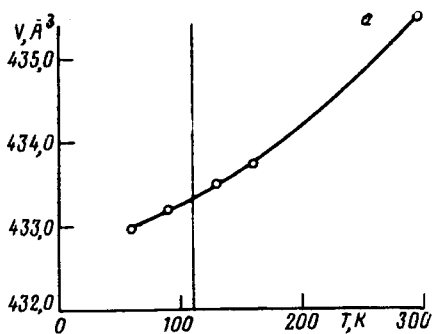


Рис.1. Температурная зависимость объема элементарной ячейки  $V$ , параметров  $a = b, c$  и межатомного расстояния  $\text{Cu-O1}$  в купратной сетке монокристалла  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Вертикальной линией показана температура перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c = 110 \text{ K}$

Атомы кислорода, как наиболее легкие в данном соединении, определяются по рентгеновским данным наименее точно. Стандартные отклонения кислородных параметров существенно больше соответствующих стандартных отклонений для тяжелых атомов. Особенно это относится к параметрам их тепловых колебаний. На рис.2с представлены характеристики анизотропных тепловых колебаний атома O1 из купратной сетки, который наиболее надежно по сравнению с другими кислородами локализуется в этой структуре. Естественно, минимальные амплитуды тепловых колебаний у атомов O1  $u_{11}$  направлены вдоль связей  $-\text{Cu}-\text{O1}-\text{Cu}-$ , средние по величине амплитуды  $u_{22}$  перпендикулярны этим связям и лежат в купратной плоскости, а максимальные  $u_{33}$  перпендикулярны купратной плоскости. Все эти параметры характеризуются аномальным поведением вблизи температуры фазового перехода.

Резкое изменение параметров тепловых колебаний атомов при переходе кристалла в сверхпроводящее состояние свидетельствует о том, что фононный спектр играет существенную роль при данном фазовом переходе. К сожалению, нам не удалось найти в литературе работ по поведению параметров тепловых колебаний атомов при переходе в сверхпроводящее состояние классических сверхпроводников типа  $(\text{Ge}, \text{Nb})\text{Nb}_3$ . Необходимость таких исследований очевидна, так как позволит получить дополнительную информацию о схожести

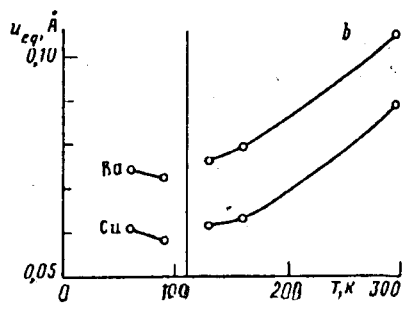
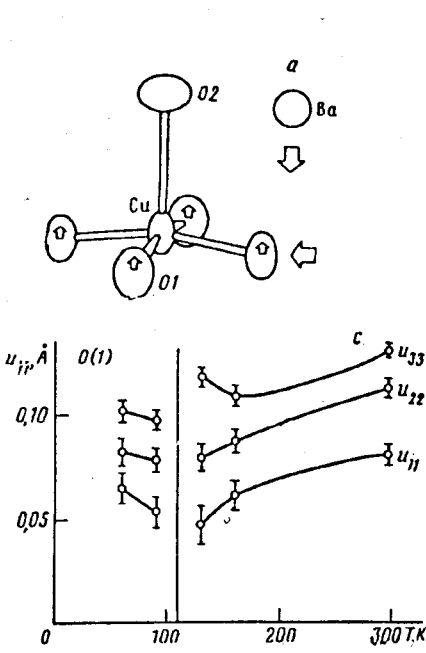


Рис.2. Фрагмент структуры, претерпевающий наибольшие изменения при переходе монокристалла в сверхпроводящее состояние (а). Зависимость от температуры параметров тепловых колебаний представленных на фрагменте атомов Ba и Cu в изотропном приближении (b) и атомов O1 с учетом анизотропии (c)

или различии механизмов сверхпроводимости в классических и высокотемпературных сверхпроводниках. Есть все основания полагать, что анализ поведения параметров тепловых колебаний атомов при фазовых переходах второго рода даст весьма содержательную информацию о механизмах таких переходов.

Авторы благодарят И.Ф.Щеголева за весьма полезное для нас обсуждение приведенных выше результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке по Государственной программе "Высокотемпературная сверхпроводимость", проект №92064 и гранта Фонда Сороса, присужденного Американским физическим обществом.

1. К.С.Александров, Б.В.Безносиков, Структурные фазовые переходы в кристаллах, Новосибирск: ВО "Наука" (1993).
2. А.И.Баранов, И.П.Макарова, Л.А.Мурадян и др. Кристаллография **32**, 682 (1987).
3. А.В.Вуков, L.N.Demyanets, S.N.Doronin et al., Solid State Ionics **38**, 31 (1990).
4. А.А.Шевырев, Л.А.Мурадян, В.Е.Заводник и др. Кристаллография **25**, 555 (1980).
5. Л.А.Мурадян, В.И.Молчанов, Р.А.Тамазян и др., Сверхпроводимость: физика, химия, техника **4**, 277 (1991).
6. М.К.Бломберг, М.Ю.Мерисало, В.И.Молчанов и др., Письма в ЖЭТФ **55**, 530 (1992).