

## Влияние высокого давления на кристаллическую структуру соединения $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$

© В.И. Бобровский\*\*, В.П. Глазков, С.Е. Кичанов\*, Д.П. Козленко\*, Б.Н. Савенко\*, В.А. Соменков

Российский научный центр „Курчатовский институт“,  
123182 Москва, Россия

\* Объединенный институт ядерных исследований,  
141980 Дубна, Московская обл., Россия

\*\* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 13 августа 2003 г.  
В окончательной редакции 8 января 2004 г.)

Методом нейтронной дифракции исследовано влияние высокого давления на тетрагональную структуру бесконечно-слоевого соединения  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  ( $x = 0.07$  и  $0.13$ ) и орторомбическую структуру  $\text{SrCuO}_2$ . Обнаружена сильная анизотропия сжатия бесконечно-слоевых соединений. Обсуждается механизм фазового перехода из орторомбической фазы в тетрагональную.

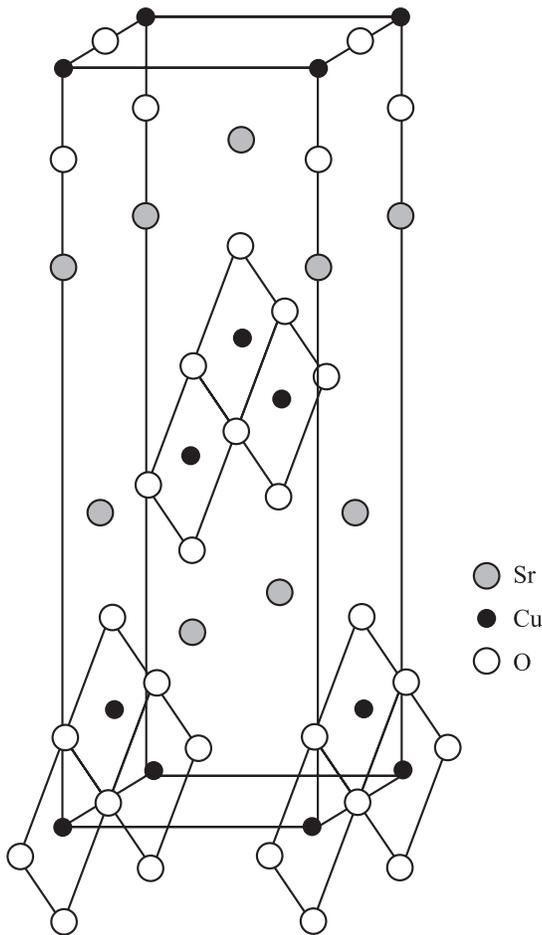
Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-02-17077 и 00-02-17370), Министерства промышленности, науки и технологий РФ (госконтракт № 40.012.1.1.1148 и 40.012.1.1.1166, договор № 10/02), гранта поддержки уникальных установок России и проекта INTAS N 99-00256.

Соединение  $\text{SrCuO}_2$  при нормальных условиях имеет орторомбическую структуру (пространственная группа  $\text{Cmcm}$ ) (рис. 1) и состоит из чередующихся медьдефицитных слоев (или так называемых двойных зигзагообразных Cu–O цепочек) и слоев  $(\text{SrO})_2$  [1]. При высоких давлениях  $P \sim 5$  ГПа и температурах  $T \sim 1000$  К в этом соединении происходит фазовый переход из орторомбической „фазы низкого давления“ в тетрагональную бесконечно-слоевую фазу — „фазу высокого давления“ [2]. Механизм перехода из орторомбической фазы в тетрагональную практически не изучен. Остается открытым вопрос о том, какое внешнее воздействие (давление или температура) является ключевым для этого фазового перехода.

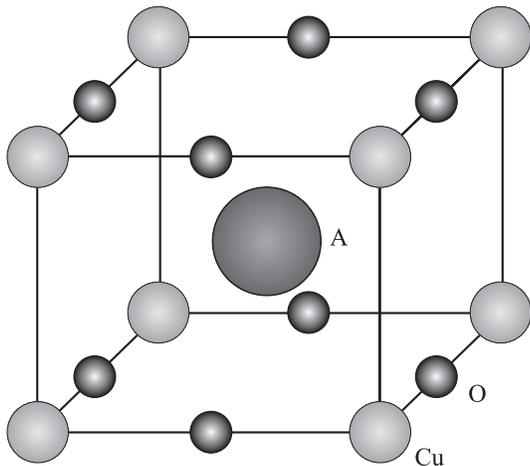
Бесконечно-слоевые соединения  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ , где R — редкоземельный элемент (La, Nd и т.д.) (рис. 2), обладают простой кристаллической структурой (пространственная группа  $P4/mmm$ ) [3–5], не содержащей позиционных параметров атомов, и имеют температуру перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c \sim 20$ – $110$  К [4,5]. Интерес к исследованиям бесконечно-слоевых соединений обусловлен тем, что параметры их тетрагональной ячейки  $a$  и  $c$ , которые связаны с Cu–Cu-взаимодействием внутри плоскости и между плоскостями соответственно, являются одним из основных критериев, определяющих величину температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  для этих соединений [6]. Изменение внутрислоевого расстояния Cu–O наблюдается при замещении  $\text{Sr}^{2+}$  с ионным радиусом  $r_{\text{eff}} = 1.26$  Å ионами с меньшим радиусом, такими как  $\text{La}^{3+}$  ( $r_{\text{eff}} = 1.16$  Å) или  $\text{Nd}^{3+}$  ( $r_{\text{eff}} = 1.11$  Å) [6,7]. Исследования соединений  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  ( $0.05 < x < 0.12$ ) методом рентгеновской дифракции [6] показали, что при нормальных условиях параметры  $a$  и  $c$  тетрагональной ячейки уменьшаются

с ростом содержания лантана по линейному закону. Однако при  $x > 0.12$  наблюдается сильное отклонение от линейного закона; это также характерно для соединений  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  [7]. Таким образом, можно предположить существование критического уровня допирования  $x_c$ , при котором отношение параметров  $c/a$  перестает уменьшаться с ростом концентрации лантана или неодима. Давление может вызывать более сильные изменения параметров решетки, чем легирование. Однако влияние высокого давления на структуру и свойства бесконечно-слоевых сверхпроводников изучено недостаточно. В связи с этим цель настоящей работы заключалась в структурном исследовании орторомбического соединения  $\text{SrCuO}_2$  и бесконечно-слоевого  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  при концентрациях лантана  $x = 0.07$  и  $0.13$  при высоких давлениях методом порошковой нейтронной дифракции.

Образцы  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  синтезировались по оригинальной технологии [6] из прекурсоров  $\text{SrCuO}_2$  и  $\text{LaCuO}_2$  с использованием процедуры предварительного магнитоимпульсного прессования заготовок из шихты, позволяющей достичь высокой ( $\sim 95\%$ ) плотности, однородности и точности геометрических размеров заготовок. Окончательный синтез проводился в ИФВД РАН при температуре  $T = 1273$  К и давлении  $P = 7$  ГПа. Нейтронографические эксперименты выполнялись на спектрометре ДН-12 [8], на импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 в Объединенном институте ядерных исследований. Поликристаллические образцы объемом около  $2.5$  мм<sup>3</sup> помещались в камеру высокого давления с сапфировыми наковальнями [9]. Давление в камере определялось по сдвигу линий люминесценции рубина с точностью до  $0.05$  ГПа. Время измерения одного спектра составляло в среднем около  $20$  h. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью програм-



**Рис. 1.** Орторомбическая структура  $SrCuO_2$ , содержащая медьдефицитные Cu–O-плоскости (двойную CuO-цепочку) и плоскости  $(SrO)_2$ .



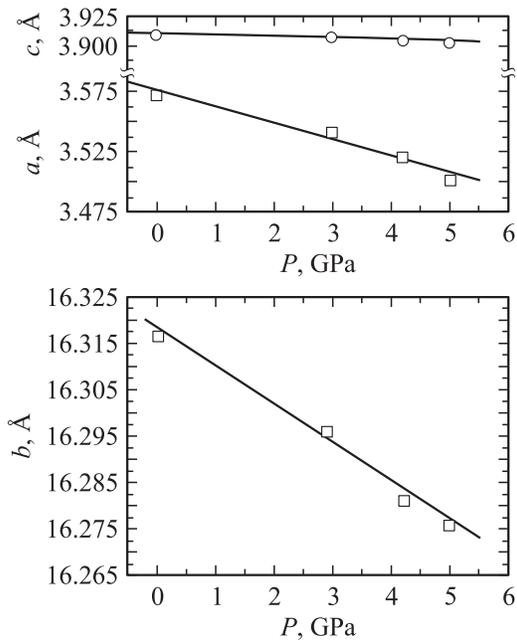
**Рис. 2.** Тетрагональная структура бесконечно-слоевых соединений  $Sr_{1-x}La_xCuO_2$  (R — редкоземельный элемент).

мы „MRIA“ [10], основанной на стандартном методе Ритвельда [11]. При обработке полученных дифракционных спектров, измеренных при различных давлениях, для тетрагональной фазы уточнялись параметры  $a$  и  $c$

**Таблица 1.** Структурные параметры для бесконечно-слоевых соединений  $Sr_{1-x}La_xCuO_2$  при  $x = 0.07$  и  $0.13$  и орторомбического  $SrCuO_2$  при нормальном давлении

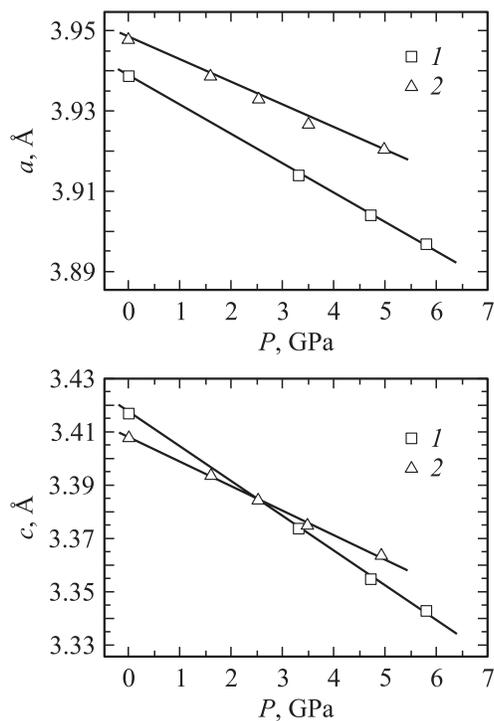
	$Sr_{0.93}La_{0.07}CuO_2$	$Sr_{0.87}La_{0.13}CuO_2$	$SrCuO_2$
$a, \text{Å}$	3.939(5)	3.948(7)	3.573(4)
$b, \text{Å}$	3.939(5)	3.948(7)	16.316(6)
$c, \text{Å}$	3.417(6)	3.408(5)	3.910(2)
Sr	$(1/2, 1/2, 1/2)$	$(1/2, 1/2, 1/2)$	$(0, y, 0)$ $y = 0.327(5)$
Cu	$(0, 0, 0)$	$(0, 0, 0)$	$(0, y, 0)$ $y = 0.058(6)$
O1	$(1/2, 0, 0)$	$(1/2, 0, 0)$	$0, y, 0$ $y = 0.175(4)$
O2	—	—	$(0, y, 0)$ $y = 0.941(7)$

элементарной ячейки, а для орторомбической фазы  $SrCuO_2$  — параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$  и позиционные параметры  $y$  атомов Sr, Cu и O. Уточнение велось в рамках известных моделей (пространственная группа  $P4/mmm$  для бесконечно-слоевых соединений и  $Cmcm$  для  $SrCuO_2$ ). Результаты уточнения представлены в табл. 1.



**Рис. 3.** Зависимость параметров орторомбической элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$   $SrCuO_2$  от давления. Сплошные прямые — линейная аппроксимация методом наименьших квадратов. Ошибки эксперимента не превышают размеров символов.

На рис. 3 представлена зависимость параметров орторомбической элементарной ячейки  $SrCuO_2$  от давления. Позиционные параметры атомов стронция, меди и кислорода слабо зависят от давления; их изменения не превосходят ошибки эксперимента, однако давление



**Рис. 4.** Зависимость параметров тетрагональной элементарной ячейки  $a$  и  $c$  для бесконечно-слоевых соединений  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  при  $x = 0.07$  (1) и  $0.13$  (2) от давления. Сплошные прямые — линейная аппроксимация методом наименьших квадратов. Ошибки эксперимента не превышают размеров символов.

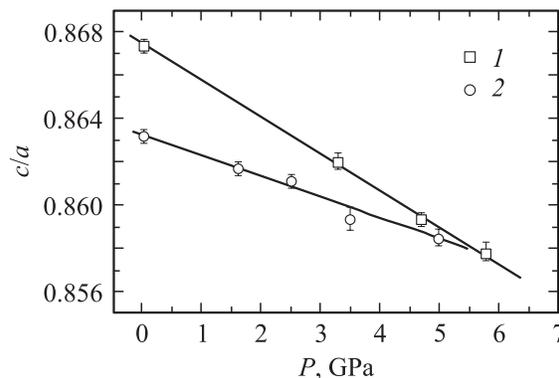
оказывает сильное влияние на расстояние между медьдефицитными слоями в орторомбической структуре. Отношение расстояний Cu–Cu между и внутри слоев уменьшается с  $0.9138(8)$  до  $0.9012(6)$ . Расчеты показывают, что при давлении  $13.5$  GPa должен происходить фазовый переход из орторомбической „фазы низкого давления“ в тетрагональную бесконечно-слоевую фазу — „фазу высокого давления“. Однако давление слабо влияет на позиционные параметры атомов и для осуществления этого фазового перехода необходимо воздействие высоких температур, а это указывает на независимость влияния давления и температуры на точку фазового перехода из орторомбической фазы в тетрагональную.

**Таблица 2.** Линейная сжимаемость и модуль всестороннего сжатия для бесконечно-слоевых соединений  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  при  $x = 0.07$  и  $0.13$  и орторомбического  $\text{SrCuO}_2$

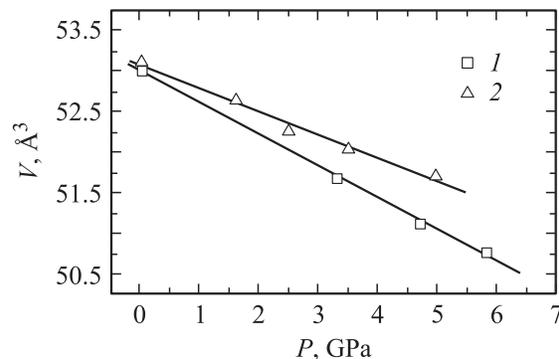
Параметр	$\text{Sr}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{CuO}_2$	$\text{Sr}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{CuO}_2$	$\text{SrCuO}_2$
$k_a, 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$	2.10(3)	1.93(2)	1.03(4)
$k_b, 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$	2.10(3)	1.93(2)	5.22(9)
$k_c, 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$	4.08(5)	4.20(4)	1.81(5)
$k_v, 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$	8.28(4)	8.06(6)	8.00(7)
$B, \text{ GPa}$	120(9)	124(11)	125(9)

Из рис. 4 видно, что параметры бесконечно-слоевых соединений при различных концентрациях лантана линейно изменяются с давлением в диапазоне до  $5.8$  GPa. Подобное поведение параметров ячейки свидетельствует об отсутствии „насыщения“, которое наблюдалось при легировании [4,5]. С повышением давления происходит более заметное уменьшение параметра  $c$  элементарной ячейки по сравнению с параметром  $a$ , так что сжимаемость бесконечно-слоевых соединений носит анизотропный характер (рис. 5, 6 и табл. 2).

Таким образом, из полученных результатов следует, что бесконечно-слоевые структуры сжимаются анизотропно, причем анизотропия сжимаемости меньше, чем для других классов оксидных сверхпроводников, кристаллизующихся в структурах с позиционными параметрами, один из которых является наиболее податливым [12–16]. В бесконечно-слоевых структурах, не содержащих позиционных параметров, структурные изменения и, возможно, изменения электрических характеристик под давлением обусловлены только анизотропным сжатием элементарной ячейки.



**Рис. 5.** Зависимость отношения параметров  $c/a$  тетрагональной элементарной ячейки соединений  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  при  $x = 0.07$  (1) и  $0.13$  (2) от давления. Сплошные прямые — линейная аппроксимация методом наименьших квадратов.



**Рис. 6.** Зависимость объемов элементарной ячейки бесконечно-слоевых соединений  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  при  $x = 0.07$  (1) и  $0.13$  (2) от давления. Сплошные прямые — линейная аппроксимация методом наименьших квадратов. Экспериментальные ошибки не превышают размеров символов.

## Список литературы

- [1] Y. Taguchi, T. Matsumoto, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **62**, 7015 (2000).
- [2] A. Podlesnyak, A. Mirmelstein, V. Bobrovskii, V. Voronin, A. Karkin, I. Zhdakhin, B. Goshchitskii, E. Midberg, V. Zubkov, T. D'yachkova, E. Khlbov, J.-Y. Genoud, S. Rosenkranz, F. Fauth, W. Henggeler, A. Furrer. *Physica C* **258**, 159 (1996).
- [3] T. Siegrist, S.M. Zahurak, D.W. Murphy, R.S. Roth. *Nature (London)* **334**, 231 (1988).
- [4] M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, Z. Hiroi. *Physica C* **159**, 231 (1988).
- [5] M. Takano, M. Azuma, Z. Hiroi, Y. Bando, Y. Takeda. *Physica C* **176**, 441 (1989).
- [6] N. Ikeda, Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, Y. Bando, Y. Takeda. *Physica C* **210**, 367 (1993).
- [7] A. Podlesnyak, A. Mirmelstein, V. Voronin, B. Goshchitskii, T. D'yachkova, H. Kadyrova, V. Zubkov, Y. Zainulin, V. Kochetkov, E. Khlybov, R. Rosenkranz, A. Furrer. *Physica C* **230**, 311 (1994).
- [8] 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. Kudryashev, V.A. Trounov. *Physica B* **265**, 258 (1999).
- [9] В.П. Глазков, И.Н. Гончаренко. *ФТВД* **1**, 181 (1991).
- [10] V.B. Zlokazov. *Comput. Phys. Commun.* **65**, 415 (1995).
- [11] H.M. Rietveld. *Appl. Crist.* **2**, 65 (1969).
- [12] V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, V.P. Glazkov, D.V. Sheptyakov, V.A. Somenkov, S.Sh. Shilshtein. *High Press. Res.* **14**, 127 (1995).
- [13] V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, V.P. Glazkov, D.V. Sheptyakov, V.A. Somenkov, S.Sh. Shilshtein, E.V. Antipov. *Physica C* **275**, 87 (1997).
- [14] V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, V.P. Glazkov, D.V. Sheptyakov, V.A. Somenkov, S.Sh. Shilshtein, E.V. Antipov. *Physica B* **234–237**, 940 (1997).
- [15] С.Ш. Шильштейн. *ФГТ* **40**, 1980 (1998).
- [16] V.P. Glazkov, B.N. Savenko, V.A. Somenkov, D.V. Sheptyakov, S.Sh. Shilstein. *High Press. Res.* **17**, 201 (2000).