

## Фазовый переход, обусловленный спонтанным нарушением симметрии барьеров для атомов кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , и релаксационные явления – быстрый и медленный процессы

В.Н. Наумов, Н.И. Мацкевич, Г.И. Фролова, О.Б. Анисеева, А.И. Романенко, Ю.Г. Стенин  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

При изучении термодинамических и транспортных свойств  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  обнаружен фазовый переход, который можно связать с изменением энергетического состояния атомов кислорода в базисе цепочек  $\text{CuO}_x$ . Это изменение, для составов близких к оптимальному допированию, наблюдается вблизи 500 К. Показано, что тепловая предыстория, а также скорость изменения температуры в окрестности фазового перехода существенным образом изменяет электронные свойства образца. Анализ полученных данных указывает на существование фазового перехода второго рода, который связывается со спонтанным нарушением симметрии барьеров для атомов кислорода в базисной плоскости цепочек  $\text{CuO}_x$  – «быстрый процесс». Ниже температуры перехода наблюдается «медленный процесс» – перераспределение атомов кислорода в соответствии с новой симметрией барьеров. Этот процесс при повышении температуры можно рассматривать как «плавление» цепочечной структуры.

В различных свойствах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , наблюдаются эффекты, связанных с упорядочением кислорода  $\text{O}(1)$  в плоскости цепочек  $\text{CuO}_x$  [1-11]. Изучении структурных параметров образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$  позволило обнаружить в интервале 200-250°C излом на температурной зависимости параметров решетки  $b(T)$  и  $c(T)$  [1]. Выше по температуре наблюдалось резкое изменение коэффициентов заполнения кислородом позиций  $\text{O}5(\frac{1}{2} 0 0)$  и  $\text{O}1(0 \frac{1}{2} 0)$ . Такое anomальное поведение, по мнению авторов [1] свидетельствует о фазовом переходе, который отмечает выше 250°C фазу с высокой подвижностью атомов кислорода в позициях  $\text{O}(1)$ . Авторы, изучавшие упорядочение кислорода в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  в орторомбической фазе [2-5], используя дифракцию нейтронов и синхротронное рентгеновское излучения, установили для ряда соединений  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  в интервале составов  $0.35 < x < 0.82$  конкретный тип суперструктур, которые характеризуются определенным чередованием пустых и заполненных цепочек  $\text{CuO}_x$ . При исследовании структуры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  в широком интервале температур прослеживается верхняя температурная граница стабильности наблюдаемых суперструктур [4,5]. Исследования теплоемкости, сопротивления и других свойств в окрестности комнатной и при более высоких температурах обнаруживают гистерезисные явления и эффекты тепловой предыстории [6-8]. При изучении теплоемкости, энтальпии и элек-

тросопротивления в широкой области температур образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  близких к оптимальному допированию было обнаружено существование фазового перехода, который наблюдается в интервале 350-550 К [9-11].

В данной работе мы представляем результаты анализа термодинамических и транспортных свойств для образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , близких к оптимальному допированию. Результаты этого анализа указывают на существование фазового перехода второго рода, который можно связывать со спонтанным изменением симметрии барьеров для атомов кислорода в цепочках  $\text{CuO}_x$ . Изменение барьеров реализуется как «быстрый» процесс, а перераспределение атомов кислорода в соответствии с новой симметрией барьеров обуславливает (большие времена релаксации) – «медленный» процесс.

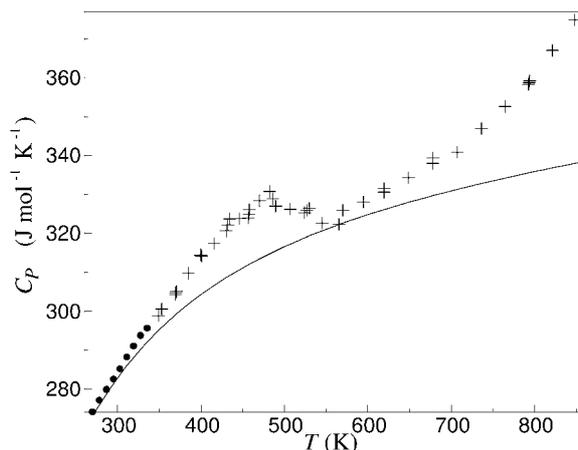


Рис. 1. Фазовый переход в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ .

На Рис.1 представлена теплоемкость  $C_p(T)$  образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $T_c = 93,5$  К), где  $0.90 < x < 0.92$ . Темные кружки – результаты, полученные адиабатическим методом. Крестики – теплоемкость, полученная из экспериментальной зависимости энтальпии  $H(T)$  методом локального поточечного дифференцирования –  $C_p(T) = \partial H(T) / \partial T$  [9]. Регулярная составляющая теплоемкости определена методом [12], который основан на свертывании высокотемпературного разложения теплоемкости. Полученная этим методом в интервале 90-850 К регулярная составляющая  $[C_p(T) + \gamma T]$  приведена на Рис.1 (сплошная линия). В области 350-550 К хорошо видна аномалия с максимумом вблизи 470 К. Форма аномалии типична для фазового перехода II рода. Вычисленная энтропия аномалии равна  $\Delta S = 5.5 \pm 0.5$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Это значение в пределах погрешности совпадает со значением  $R \ln 2 = 5.76$  Дж·мол<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>. Такое изменение энтропии соответствует фазовому переходу, когда два равновероятных состояний (низкотемпературная фаза) переходят в единое - неразличимое состояние (высокотемпературная фаза). Один моль изучаемого соединения содержит один «подвижный» атом - атом кислорода в позиции O(1). Можно полагать, что именно его состояние изменяется при наблюдаемом фазовом переходе.

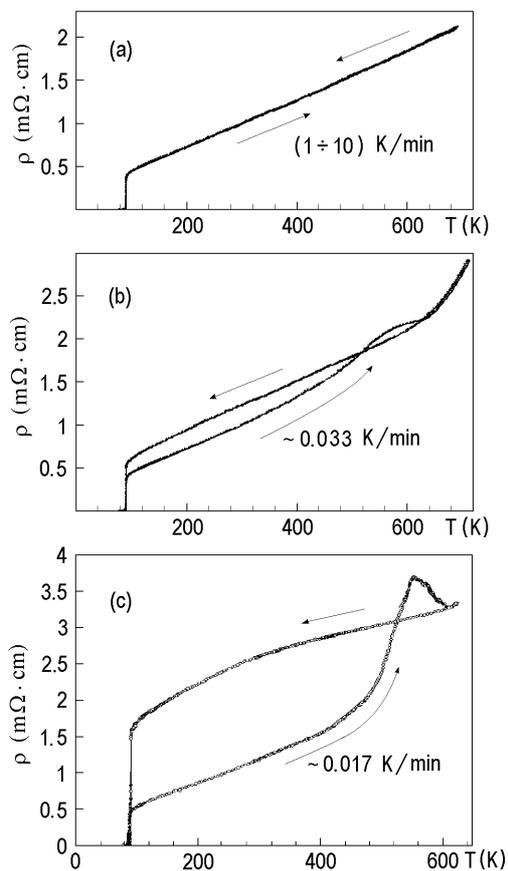


Рис.2.

Прецизионные измерения сопротивления  $\rho(T)$  образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9+x}$  ( $x^{+0.03}_{-0.02}$ ) были сделаны в интервале 90-650 К при различной скорости нагрева и охлаждения. Были использованы два режима: «быстрый» нагрев – (1-10) К/мин и «медленный» нагрев – (0.01-0.1) К/мин. При обычной скорости нагрева и охлаждения (1-10) К/мин («быстрый» режим) на зависимости  $\rho(T)$  не наблюдается каких-либо аномалий. В этом режиме кривые сопротивления при нагреве и охлаждении совпадают (см. Рис.2 а). Совершенно другая картина поведения кривых  $\rho(T)$  наблюдается, когда осуществляется «медленный» режим измерений в температурной области аномального поведения теплоемкости (Рис.2б, Рис.2с). Из рисунка видно, что чем меньше скорость, тем сильнее изменяется кривая  $\rho(T)$ .

Характерные времена измерения энтальпии  $H(T)$ , из которой получена теплоемкость (Рис.1), соответствуют «быстрому» режиму при измерении

$\rho(T)$ . Мы замечаем, что при «быстром» режиме кривые сопротивления при нагреве и охлаждении совпадают, не показывая каких либо особенностей поведения. При этом в теплоемкости наблюдается аномалия с характерным значением энтропии ( $R \ln 2$ ). Это указывает, что аномалия в теплоемкости определяется некоторым быстрым процессом и не связана с перемещениями атомов кислорода.

Можно предложить следующий сценарий, который объясняет наблюдаемые особенности. Достаточно очевидно предположить, что аномалия в теплоемкости связана с изменением энергетического состояния атомов кислорода в позициях O(1), которое реализуется как фазовый переход. Учитывая, что фазовый переход обуславливается некоторым быстрым процессом, т.е. он не связан с перемещениями атомов, можно предположить, что он обуславливается спонтанным изменением симметрии барьеров для атомов в позициях O(1). Тогда медленный процесс естественно связать с некоторым перераспределением кислородных атомов в соответствии с измененной симметрией барьеров.

Таким образом, обнаруженный фазовый переход свидетельствует о существовании двух фаз ( $O_L$  и  $O_H$ ) в орторомбической области, при этом можно полагать, что в низкотемпературной  $O_L$  фазе атомы кислорода в позициях O(1) образуют «жесткие» цепочки. Полученные результаты имеют, важное, значение для понимания механизма образования локальных неоднородностей в системы (R)BCO, а также позволяют наметить путь дальнейшего исследования этого вопроса.

Работа поддержана РФФИ(Проект 03-03-32446).

1. Г.Г.Гриднева, О.А.Бунина, О.Ф.Базаев, В.С.Филиппев, СФХТ, 1991. Т. 4. No 9. С. 1734.
2. V. Plakhty, A. Startilov, Yu. Chernenkov, et al., Solid State Comm. 1992. V.84. P.639.
3. E. Straube, D. Hohlwein and F. Kubanek, Physica C. 1998. V.295. P.1.
4. P. Schleger, R. Hadfield, H. Casalta et al., Phys. Rev. Lett. 1995. V.74. P.1446.
5. N.H.Andersen, M. von Zimmermann, T.Frello et al., Physica C 1999. V.317-318. P.259.
6. Г.А.Шарпатая, З.П.Озерова, И.А.Коновалова и др. Неорган. Матер. 1991, т.27, № 8, с.1672.
7. H.Zhang, Y.Zhao, Q.R.Feng et al., Solid State Comm. 1996, vol.97, No.2, p.149-152.
8. A.I. Romanenko, O.B.Anikeeva, L.P.Kozeeva, U-Hyon Paek, Physica C 282-287, 1157 (1997).
9. В.Н.Наумов, Н.И.Мацкевич, В.В.Ногтева, Ю.Г.Стенин, ЖФХ, 2003, т.77, No 3. с.417.
10. О.Б.Аникеева, А.И.Романенко, Л.П.Козеева, Журн. Структ. Химии, 2003, v.44, с.261.
11. V.N.Naumov, G.I.Frolova, A.I.Romanenko, O.B.Anikeeva, N.I.Matskevich, Yu.G.Stenin, Physica C, 2004, v.408, p.733.
12. V.N.Naumov, Physical Review B, 49(1994)13247.