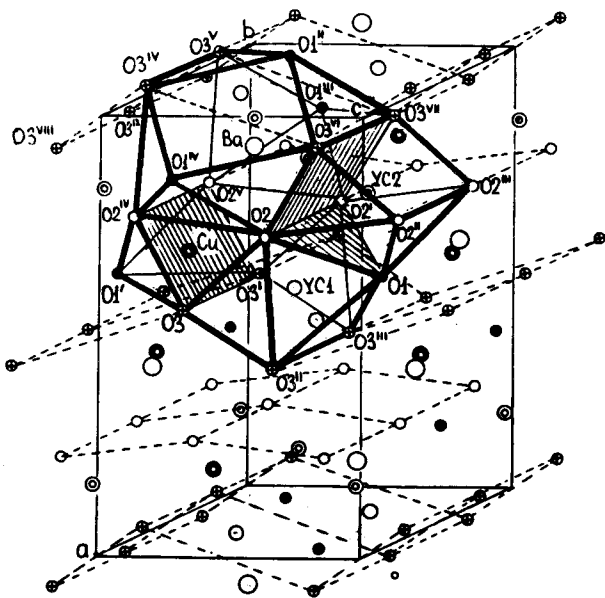


СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬЮ ($\text{Y}_{1,4}\text{BaCu}_{1,6}\text{O}_5$)

*Н.И.Желтова, Э.Н.Изакович, С.С.Нагапетян,
А.А.Овчинников, А.П.Пивоваров, В.Н.Спектор,
Ю.Т.Стручков, М.Л.Хидекель, В.Е.Шкловер*

Определена структура монокристалла нестехиометрической фазы $\text{Y}_{1,4}\text{BaCu}_{1,6}\text{O}_5$ (температура перехода в сверхпроводящее состояние для поликристаллического образца 94 – 91 К), отвечающей заполнению части положений атомов Y атомами Cu^{III} .

Недавно показано ¹, что соединения состава $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, где $\text{Ln} = \text{Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb}$ испытывают переход в сверхпроводящее состояние при 80 – 96 К. В ходе изучения условий синтеза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, спеканием в токе O_2 в течение 0,5 часа при 900 – 950°С смеси $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{BaCO}_3 (\text{BaO}_2)$ и CuO , растертой с этиловым спиртом и высушенной на воздухе, мы получили монокристаллы I и провели их рентгеноструктурное исследование.



Структура кристалла I

Вытянутые вдоль оси b темно-зеленые непрозрачные иглообразные кристаллы I ромбические, при 150 К $a = 12,161 (6)$, $b = 5,664 (4)$, $c = 7,121 (4)$ Å, $Z = 4$ $\text{Y}_{1,4}\text{BaCu}_{1,6}\text{O}_5$, $d_{\text{выч.}} = 6,00 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, простр. группа $Pnma$. При 150 К на дифрактометре "Синтекс Р2₁" измерены интенсивности 2101 отражений hkl и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ ($\lambda \text{MoK}_\alpha$, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 70^\circ$). Учтено поглощение ($\mu(\text{MoK}_\alpha) = 320,9 \text{ см}^{-1}$). Структура I уточнена до $R = 0,027$ ($R_w = 0,026$) по 926 независимым отражениям. Состав исследованного монокристалла уточняли в ходе уточнения структуры подпором f -кривых до минимального R -фактора. Указанному минимальному значению R -фак-

тора отвечает структура, в положениях YC1 и YC2 которой (рисунок) находятся атомы Y и Cu^{III} в отношении 0,7Y + 0,3 Cu. Таким образом монокристалл I имеет состав (YC1) (YC2) BaCu O₅ = Y_{1,4} BaCu^{III}_{0,6} Cu^{II}O₅ = Y_{1,4} BaCu_{1,6} O₅, отвечающий электронейтральности структуры и заполнению части положений атомов Y атомами Cu^{III}.

Атом Ba координирован 11 атомами O на расстояниях 2,600 – 3,243 (5) Å, координационный полиэдр-призма с трапециями в основаниях и тремя дополнительными вершинами. Трехвалентные атомы YC1 и YC2 координированы 7 атомами O каждый на расстояниях 2,289 – 2,378 (4) и 2,305 – 2,352 (4) Å, их полиэдры – тригональные призмы с общей дополнительной вершиной. Атом Cu координирован по тетрагональной пирамиде 5 атомами O, расстояния Cu–O 1,980 – 2,015 (4) Å.

Поликристаллический образец I испытывает переход в сверхпроводящее состояние при 94 – 91 К (измерения четырехзондовым методом).

В системе Y – Ba – Cu – O кроме монокристаллов I в настоящее время определена также структура монокристаллов YBa₂Cu₃O_{6-x}, x = 1,0 (4) (a = 3,827 (1), b = 3,877 (1), c = 11,708 (6) Å, Z = 1, d_{выч} = 6,37 г · см⁻³, простр. группа Pmmn, неполное заполнение положений одного из атомов O установлена уточнением заселенностей)², YBa₂Cu₃O_{6+x}, x ≈ 0,5 (a = 3,859 (3), c = 11,71 (1) Å, Z = 1, d_{изм} = 5,93 ± 0,22 г · см⁻³, простр. группа P4m2, состав найден микрозондовым методом)³, а также стехиометрической фазы Y₂BaCuO₅ (Z = 4, d_{изм} = 5,65 ± 0,5 г · см⁻³, простр. группа Pbnm, состав найден микрозондовым методом)³, содержащей только двухвалентную медь и имеющей тот же структурный мотив (включая геометрию полиэдров), что и исследованная нами нестехиометрическая фаза I.

Литература

1. Engler E.M., Lee V.J., Nassal A.I. et al. J. Amer. Chem. Soc., 1987, 109, 2848.
2. Le Page Y., Mc Kinnon W.R., Tarascon J.M. et al. Phys. Rev., 1987, 35B, 7245.
3. Hazen R.M., Finger L.W., Angel R.J. et al. Phys. Rev., 1987, 35B, 7238.