

АТОМНАЯ СТРУКТУРА И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

В.И.Симонов, В.Н.Молчанов, Б.К.Вайнштейн

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ до и после отжига образцов в кислороде позволили установить атомный механизм перехода тетрагональной фазы в ромбическую и указать элементы атомной структуры, связанные со сверхпроводимостью.

Синтез и результаты измерения проводимости монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ изложены в ¹. До отжига в кислородной среде эти кристаллы вплоть до гелиевых температур не переходят в сверхпроводящее состояние. После отжига они становятся сверхпроводниками с $T_c = 93 \text{ K}$. Рентгеноструктурные исследования образцов выполнены на автоматическом дифрактометре РЭД-4, Мо-излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ сканирование. Монокристалл до отжига характеризуется богатой дифракционной картиной с полушириной рефлексов $20' - 25'$. Эта картина однозначно указывает на тетрагональную симметрию монокристалла, параметры элементарной ячейки которого $a = 3,863 (1) \text{ \AA}$, $c = 11,837 (2) \text{ \AA}$ и объем ячейки, $V = 176,7 (1) \text{ \AA}^3$. Образец после отжига дает усложненную дифракционную картину. Рефлексы общего типа hkl расщепляются на четыре, типа hhl на три компонента и только отражения $00l$ остаются неизменными. Детальный анализ дифракционной картины показывает, что кристалл при отжиге переходит в ромбическую фазу с одновременным микродвойникованием. Элементарная ячейка ромбической фазы характеризуется параметрами $a = 3,826 (2)$, $b = 3,890 (2)$, $c = 11,705 (3) \text{ \AA}$, $V = 174,2 (2) \text{ \AA}^3$. Элементами симметрии двойникования выступают присутствовавшие в тетрагональной фазе ось 4 и диагональная плоскость симметрии (110) , которые в ромбической фазе ($a \neq b$) перестают быть зависимыми. Двойникование является полисинтетическим, плоские двойниковые швы параллельны диагональной плоскости (110) элементарной ячейки.

Известные из публикаций и препринтов структурные исследования $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ дают совпадающие результаты по размещению в элементарной ячейке кристалла катионов и различаются характером заселения атомами O своих позиций ^{2,3}. На рис. 1 представлена проекция атомной модели структуры на плоскость bc . Практически единственное существенное различие в структурах тетрагональной и ромбической фаз сводится к размещению лежащих в плоскости $z = 0$ атомов O1, которые окружают атомы меди Cu1. В тетрагональной фазе эти атомы кислорода статистически с приблизительно равной вероятностью около 0,5 занимают две позиции O1 (0 1/2 0) и O1' (1/2 0 0) (рис. 2, a – нижняя левая часть). Кроме этих атомов кислорода с медью Cu1 в тетрагональной и ромбической фазах контактируют два атома O4, которые зани-

мают свои позиции полностью и расположены по вертикали выше и ниже атома Cu1 на оси *c*. Таким образом атом Cu1 тетрагональной фазы статистически оказывается в октаэдре, из двух указанных "вертикальных" атомов O4 и четырех экваториальных "полуатомов" O1. В действительности в каждой элементарной ячейке есть два атома O1 вокруг Cu, и атом меди имеет

чаще всего квадратную "вертикальную" координацию
$$\begin{array}{c} \text{O4} \\ | \\ \text{O1} - \text{Cu} - \text{O1} \\ | \\ \text{O4} \end{array}$$
. Но связи O1 - Cu - O1

в каждой элементарной ячейке повернуты на 90°, как это показано на рис. 2, *a* в его основной части. Все остальные детали структуры подчиняются тетрагональной симметрии, а указанная статистика атомов O1 также дает тетрагональную симметрию в среднем.

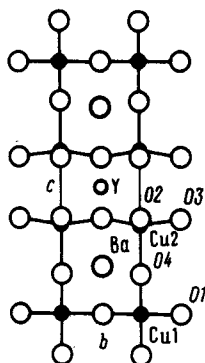


Рис. 1. Проекция структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ на плоскость *bc* (ромбическая фаза, в тетрагональной фазе на атомы Cu1 в проекции накладываются атомы O1')

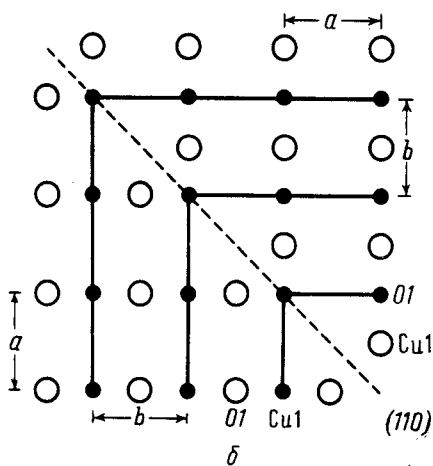
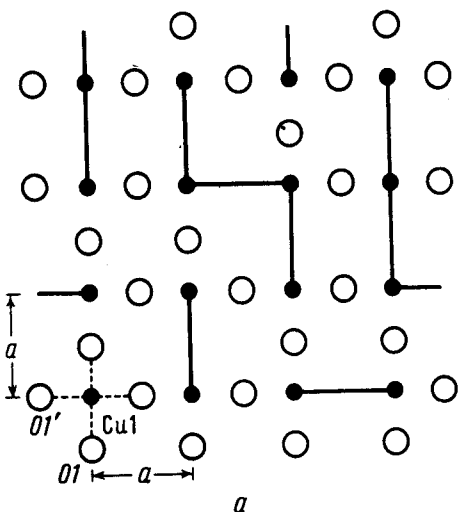


Рис. 2. Сечение структур плоскостью $z=0$. *a* - Тетрагональная фаза. Положения атомов кислорода O1 и O1' заселены статистически с весом близким к 1/2, как это показано снизу слева. Случайное расположение атомов Cu1, между которыми нет атомов O, показано на основной части рисунка. *б* - Ромбическая фаза, окружение атомами O1 атомов Cu1 цепочки, простирающейся вдоль оси *a*. Показана плоскость двойникования (110) и ориентации Cu1-цепочек в соседних доменах

Атомный механизм перехода тетрагональной фазы в ромбическую сводится к упорядочению в размещении атомов O1 и O1' в плоскости $z=0$. При этом положение O1 (1/2 00) в ромбической фазе оказывается уже не занятым атомами O и все эти атомы концентрируются в одной кристаллографической позиции (0 1/2 0). Оси *a* и *b* перестают быть равными, а симметрия кристалла понижается от $P4/mmm$ до $Pmmm$. Отметим, что объем ромбической элементарной ячейки на $2,5 \text{ \AA}^3$ меньше тетрагональной. Можно думать, что кислородная среда при отжиге необходима для предотвращения потери кислорода образцом. В обеих (тетрагональной и

ромбической) структурах возможна дополнительная дефектность, связанная с содержанием кислорода O_{7-x} (т.е. с величиной x).

Таким образом, при отжиге происходит фазовый переход с упорядочением в размещении атомов O1. При этом и возникают верхпроводящие свойства. В сверхпроводящей ромбической фазе атомы Cu1 образуют цепочки, простирающиеся в кристалле вдоль оси a .

В тетрагональной фазе контакты Cu — Cu в таких цепочках статистически нарушаются атомами O1', которые располагаясь между атомами Cu, делают цепочку неоднородной. В ромбической структуре расстояние Cu — Cu в цепочке составляет 3,826 (2) Å. При статистическом внедрении кислорода между атомами Cu и разупорядочении ориентации "квадратов" в тетрагональной фазе средняя длина звена цепочки увеличивается до 3,863 (2) Å.

O4

В ромбической фазе плоскости квадратов O1 — Cu1 — O1 ориентированы все одинаково перпен-

O4

дикулярно оси a . Квадраты строят цепочку, накладываясь друг на друга плашмя. Такие одномерные медно-кислородные цепочки, лежащие в плоскости $z = 0$ трехмерной структуры анализируемого соединения в какой-то мере напоминают стопки радикалов в органических сверхпроводниках⁴.

В тетрагональной же фазе (рис. 2, а) цепочки атомов Cu разорваны. В этой фазе с нарушением статистического равенства заселенностей положений O1 и O1' в структуре появляются ромбические искажения, увеличивается длина цепочек Cu — Cu — Cu..., которые не содержат атомов O. То обстоятельство, что исследователь в зависимости от технологии получения имеет образец с заселенностью кислородом позиций (1/2 0 0) от нуля до некоторой максимальной, может быть причиной разных температур перехода в сверхпроводящее состояние. При этом малые отклонения симметрии от тетрагональной остаются за пределами точности дифракционного эксперимента. Имитацию тетрагональной симметрии усиливает и двойникование ромбической фазы. При толщине монокристаллического слоя в полисинтетическом двойнике в 10^3 Å¹ ориентированные под углом 45° к плоскости двойниковой границы Cu-цепочки в пределах слоя содержат 350 — 400 "квадратов". На двойниковом шве направление простираения цепочек в соседнем домене меняется на 90°. Схема двойникования приведена на рис. 2, б.

Что касается соединения $(La,Sr)_2CuO_{4-x}$, то и в нем из-за дефектности позиций кислорода также возможно образование цепочек Cu — Cu — Cu ...

Рентгеноструктурные исследования высокотемпературных сверхпроводников продолжают с целью получения прецизионных данных по заселенности атомами своих позиций и характеристикам их тепловых колебаний при разных температурах.

Авторы благодарят А.Б.Быкова, О.К.Мельникова и С.М.Стишова за предоставленные для исследования монокристаллы и плодотворные обсуждения результатов.

Литература

1. Авдеев Л.З., Быков А.Б., Демьянец Л.Н. и др. "Электрические, магнитные и структурные свойства монокристаллов $YBa_2Cu_3O_x$ ". Письма в ЖЭТФ, данный номер, стр. 196.
2. Sato S., Nakada I., Kohara T., Oda Y. "Crystal Structure of Superconductor $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ ", — Technical Report of ISSP, The University of Tokyo, Ser A, No 1779, April 1987.
3. Antson O.K., Hiismäki P.E., Poyry H.O., Tiitta A.T., Vlakko K.M., Trunov V.A., Ul'yanov V.A. "A High-Resolution Neutron Powder Diffraction Study on High- T_c Superconductor $YBa_2Cu_3O_7$ ", — Solid State Comm., in press.

Шубаева Р.П. Итоги науки и техники. Кристаллохимия, т. 15, стр. 189, ВИНТИ, Москва, 1981.