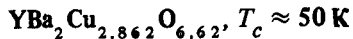


## СТРУКТУРА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ



*В.Н.Топников, В.И.Симонов, Л.А.Мурадян,  
В.Н.Молчанов, А.В.Зварыкина, В.Н.Лаухин,  
Л.П.Розенберг, Р.П.Шубаева, Э.Б.Ягубский*

Впервые получены данные по кристаллической структуре и сверхпроводимости монокристаллов тетрагональной фазы в (1: 2 : 3) Y–Ba–Cu–O системе:  $a = 3,869(1)$ ,  $c = 11,723(1)$  А, пр. гр.  $P4/mmm$ ,  $T_c \approx 50$  К.

Установлено, что за сверхпроводимость с  $T_c = 95$  К ответственна ромбическая фаза  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с содержанием кислорода, близким к 7<sup>1, 2</sup>. Вопрос о сверхпроводимости тетрагональной фазы до сих пор оставался открытым. По<sup>3, 4</sup> эта фаза не является сверхпроводником, по<sup>5-7</sup> – переходит в сверхпроводящее состояние с  $T_c \sim 50 - 60$  К. Сверхпроводящие свойства тетрагональной и ромбической фаз зависят от содержания в образце кислорода. Предполагается, что  $\delta$  для тетрагональной фазы заключена в интервале 1,0–0,5, для ромбической фазы  $\delta < 0,5$ . Тетрагональные фазы с  $\delta > 0,5$ <sup>8-10</sup> являются полупроводниковыми. В<sup>11</sup> описаны тетрагональные монокристаллы с  $\delta = 0,2$ , однако свойства их не исследованы.

Ниже впервые приводятся структурные данные сверхпроводящих монокристаллов тетрагональной фазы. Синтез монокристаллов проводился в две стадии: 1) смесь  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  и

CuO (0,5 : 2,5 : 6,5) спекалась на воздухе при 950°С в течение ~ 12 час. Полученная масса с большим количеством мелкокристаллических вкраплений размалывалась и прессовалась в таблетки под давлением в несколько килобар; 2) таблетки нагревались до ~ 1100°С, затем расплав медленно охлаждался (~ 6 час) до 800 – 850°С с последующим резким понижением температуры до комнатной. Процесс происходил в атмосфере кислорода под давлением 1,2 – 2,0 атм. Выпавшие при этом кристаллы имели вид черных пластинок с зеркальной поверхностью и максимальными размерами 1 × 0,7 × 0,020 мм<sup>3</sup>.

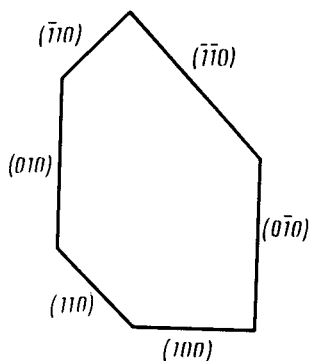


Рис. 1. Форма кристалла, с которого были получены экспериментальные рентгеновские данные

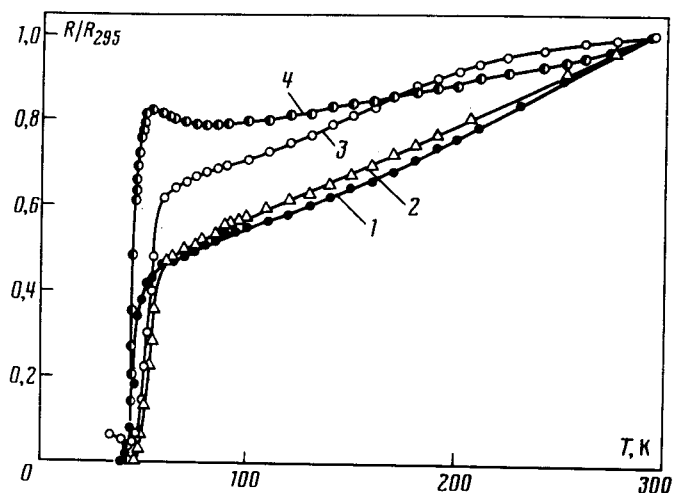


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления для 4-х монокристаллов

Экспериментальный рентгеновский материал – набор из 3013 рефлексов в полусфере обратного пространства ( $\sin\theta/\lambda \leq 1,00 \text{ \AA}^{-1}$ ) – был получен с ограненного кристалла (рис. 1) размером 0,310 × 0,212 × 0,009 мм<sup>3</sup> на автоматическом дифрактометре РЭД-4 (МоК<sub>α</sub>-излучение, графитовый монокроматор,  $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ,  $\mu(\text{МоК}_{\alpha}) = 286 \text{ см}^{-1}$ ). Кристалл тетрагональный: пр. гр.  $P4/mmm$ ,  $a = 3,869(1)$ ,  $c = 11,723(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 175,53(8) \text{ \AA}^3$ . Ширина рефлексов на полувысоте в области разрешенных  $\alpha_1/\alpha_2$  дублетов  $12'$ . При сканировании чувствительных к двойникованию рефлексов типа  $hh0$  по углу  $\omega$  в полном диапазоне азимутального угла  $\psi$  не обнаружено заметного уширения пиков.

Для уточнения структуры использовались усредненные по эквивалентным ( $R_{\text{уср}} = 2,0\%$ ) 417 рефлексов с  $I > 3\sigma_I$ . Метод наименьших квадратов<sup>12</sup> применялся в полноматричном варианте с учетом анизотропии тепловых колебаний атомов. Кривые атомного рассеяния с поправками на аномальность взяты из<sup>13</sup>. На заключительном этапе к уточнению были подключены ангармонические составляющие тепловых колебаний атомов. Наиболее заметными оказались отклонения от гармонического закона в тепловых колебаниях атомов Cu1 по направлениям  $[110]$  и  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . Структура уточнена до  $R_w = 1,29\%$ ,  $R = 1,33\%$ .

В процессе уточнения варьировались заселенности атомами своих позиций. Отклонения от полного заселения установлены у атомов Cu1 0,862(4); O1 0,35(1); O3 0,96(1). При этом состав исследованных кристаллов оказывается  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,862}\text{O}_{6,62}$ . Координаты атомов, эффективные изотропные температурные факторы  $B$  и полуоси эллипсоидов тепловых колебаний составляют:

Y (1/2 1/2 1/2),	$B = 0,45(1) \text{ \AA}^2$ , (0,072; 0,072; 0,082 $\text{ \AA}$ ).
Ba (1/2 1/2 0,18931(2)),	$B = 0,825(7) \text{ \AA}^2$ , (0,105; 0,105; 0,097 $\text{ \AA}$ ).
Cu1 (0 0 0),	$B = 0,93(2) \text{ \AA}^2$ , (0,120; 0,120; 0,081 $\text{ \AA}$ ).
Cu2 (0 0 0,35888(4)),	$B = 0,48(1) \text{ \AA}^2$ , (0,064; 0,064; 0,101 $\text{ \AA}$ ).
O1 (0 1/2 0),	$B = 1,5(2) \text{ \AA}^2$ , (0,19; 0,10; 0,11 $\text{ \AA}$ ).
O2 (1/2 0 0,3782(2)),	$B = 0,64(2) \text{ \AA}^2$ , (0,071; 0,090; 0,105 $\text{ \AA}$ ).
O3 (0 0 0,1556(3)),	$B = 1,7(1) \text{ \AA}^2$ , (0,159; 0,159; 0,114 $\text{ \AA}$ ).

Основные межатомные расстояния в Å равны:

Y — O2 × 8	2,404(1)	Cu1* — O1* × 4	1,935(1)
Ba — O1* × 4	2,944(1)	O3* × 2	1,824(4)
O2 × 4	2,941(2)	Cu2 — O2 × 4	1,948(1)
O3* × 4	2,765(1)	O3* × 1	2,384(4)

Звездочкой отмечены атомы с заселенностью меньше единицы.

По опубликованным для системы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  структурным данным прослеживается корреляция между количеством кислорода и параметрами элементарной ячейки. Особенно чувствителен оказывается параметр  $c$ . Для кристаллов, в которых количество кислорода 6,6 — 7,0 параметр  $c$  практически одинаков и равен  $11,70 \pm 0,02$  Å, затем с уменьшением кислорода от 6,6 до 6,0 он приблизительно линейно возрастает до 11,85 Å. Значение параметра  $c$  может служить диагностическим признаком для оценки содержания кислорода. В нашем случае на дифрактометре были измерены параметры элементарных ячеек для 5 монокристаллов и во всех случаях они были одинаковыми в пределах точности измерений. Это свидетельствует о том, что мы имели дело с одной (по содержанию кислорода) тетрагональной фазой.

Проводимость монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,862}\text{O}_{6,62}$  измерена в плоскости  $ab$  четырехконтактным методом и составляла  $\sigma_{1,95\text{K}} \approx 200 - 400 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Температурные зависимости сопротивления четырех монокристаллов приведены на рис. 2. Все кристаллы обладают сходным металлическим поведением сопротивления и примерно одинаковой температурой перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c \approx 50$  К.

Таким образом, тетрагональные фазы, как и ромбические, обладают сверхпроводящими свойствами. Наличие или отсутствие этих свойств связано с содержанием в них кислорода, которое в свою очередь определяется условиями получения оксидных фаз.

Авторы признательны участникам семинара И.Ф.Щеголева по высокотемпературной сверхпроводимости в ИФТТ АН СССР за обсуждение результатов.

#### Литература

1. Beno M.A., Soderholm L., Capone D.W.H. et al. Appl. Phys. Lett., 1987, 51, 367.
2. Capponi J.J., Cjailout C., Hewat A.W. et al. Europhys. Lett., 1987, 3, 1301.
3. Hatano T., Matsushita A., Nakamura K. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, L721.
4. Kubo Y., Yoshitake T., Tabuchi J. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, L768.
5. Iwazumi T., Yoshizaki R., Inoue M. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, L621.
6. Kini A.M., Geiser U., Kao H.-C.I. et al. Inorg. Chem., 1987, 26, 1834.
7. Kajitani T., Oh-ishi K., Kikuchi H. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, L1144.
8. Hewat A.W., Capponi J.J., Chaillout C. et al. Sol. St. Comm., 1987, 64, 301.
9. Nakai I., Sueno Sh., Okamura F.P., Oho A. Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, L788.
10. Inoue Z., Sasaki S., Iyi N., Takekawa S. Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, L1365.
11. Sato S., Nakada I., Kohara T., Oda Y. Acta Cryst. (in press).
12. Zucker U.H., Perenthaler E., Kuns W.E. et al. J. Appl. Cryst., 1983, 16, 358.
13. Internat. Tables for X-ray crystallography, 4, Birmingham, 1984.