

### СТРУКТУРА ТЕТРАГОНАЛЬНОГО $\text{YBa}_2\text{Cu}_3-x\text{O}_{6-y}$ В ОБЛАСТИ 100 – 1000 К

В.П.Нифонтов, В.И.Пономарев, Л.О.Атовмян,  
Н.С.Ованесян, Г.А.Емельченко, В.А.Татарченко

Рентгеноструктурным методом на монокристалле в широком температурном интервале изучена атомно-кристаллическая структура. Из анализа изменений тепловых колебаний атомов и межатомных расстояний выявлена относительная "жесткость" триады атомов  $\text{O1-Cu1-O1}$ .

Исходные монокристаллы ромбической фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3-x\text{O}_{7-y}$  получены спонтанной кристаллизацией расплава, содержащего  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{CuO}$ . На сдвойникованном ромбическом образце иттрий-бариевого купрата при непрерывном рентгеновском контроле за состоянием кристалла в дифрактометре ДАР-УМ осуществлен переход в монокристалл тетрагональной фазы, с которого при  $T = 1000, 600, 300, 100$  К получены полные рентгеноструктурные эксперименты. Заданная температура образца достигалась нагревом газообразным азотом. В этих условиях температура перехода из ромбической в тетрагональную фазу оказалась равной 875 К. Через два месяца хранения на воздухе образец оставался тетрагональным.

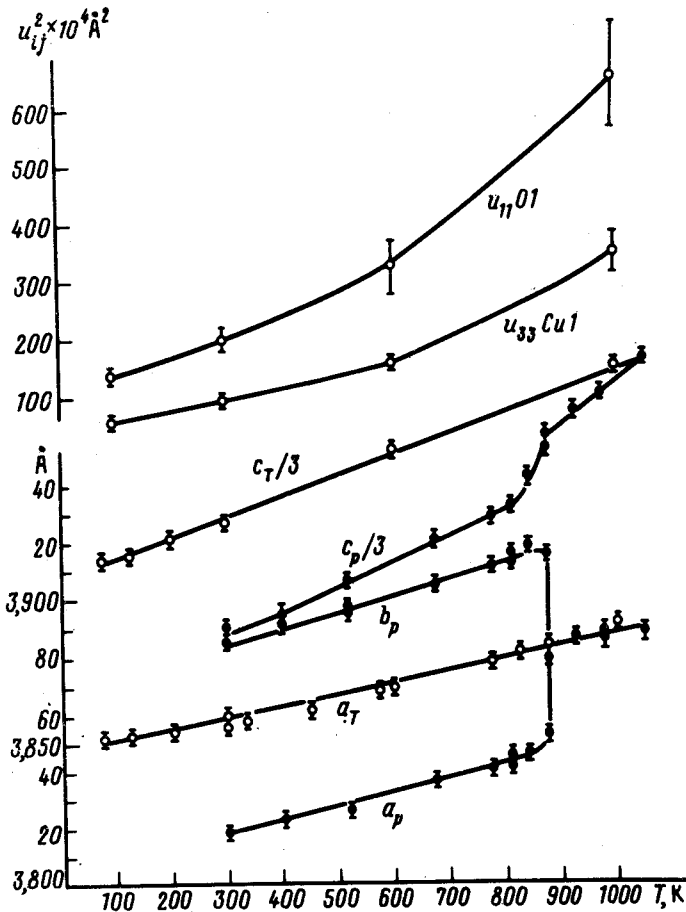


Рис. 1. Зависимость параметров от температуры:  $a_p, b_p, c_p$  – исходный ромбический сдвойникованный образец;  $a_T, c_T$  – полученный нагреванием тетрагональный монокристалл.  $u_{33}\text{Cu1}$  и  $u_{11}\text{O1}$  – среднеквадратичные смещения соответствующих атомов вдоль оси  $c$  и в плоскости  $ab$ ;  $\bullet$  – нагревание,  $\circ$  – охлаждение

На рис. 1 показан температурный ход параметров. Образец имел размеры  $0,21 \times 0,22 \times 0,21 \text{ мм}^3$ . Мо  $K_\alpha$ -излучение, пространственная группа  $P4/mmm$ ; измерялись лишь независимые отражения (830 при  $T = 100$  К), введена поправка на поглощение с учетом размеров и формы образца. Для расчетов использовалась программа SHELX-76. При 100, 300, 600 и 1000 К  $R_\phi$

соответственно равны 0,048; 0,050; 0,061 и 0,056. Основные результаты в целом согласуются с литературными данными<sup>1-3</sup>. Довольно неожиданным оказалось полное отсутствие (в пределах точности эксперимента) заселенностей позиций атомов O2 (в плоскости  $z = 0$ ), т. е. в условиях эксперимента седьмой кислород удален полностью и координационное число Cu1 равно двум (гантель). Второй четкий результат — это неполная заселенность позиций атомов Cu1 ( $0,94 \pm 0,01$ ) и O1 ( $0,92 \pm 0,02$ ). Найденный дефицит в позициях Cu1, O2, O1 уже отмечался в литературе для тетрагональной и ромбической форм, в нашем случае в формуле тетрагонального  $YBa_2Cu_{3-x}O_{6-y}$   $x = y = 0,06 \pm 0,01$ .

С ростом температуры заметно изменяется лишь координата атома O1, что указывает на его особую роль в структуре. При изменении температуры от 600 до 1000 К составляющие среднеквадратичных тепловых колебаний вдоль оси  $c$  ( $u_{33}$ ) у Cu1 и перпендикулярно ей ( $u_{11}$ ) у O1 одновременно резко увеличиваются, что говорит о сильной корреляции тепловых колебаний этих атомов, вызывающей псевдосокращение рассчитываемого из эксперимента (без учета модели тепловых колебаний) расстояния Cu1—O1 от 1,82 до 1,76 Å (рис.2).

Отмеченная особенность тепловых колебаний, псевдосокращение Cu1—O1 и совпадение заселенностей Cu1 и O1 представляются принципиальными и указывают на относительную "жесткость" связи Cu1—O1 и на возможность дефектов структуры, обусловленных отсутствием триады O1—Cu1—O1'.

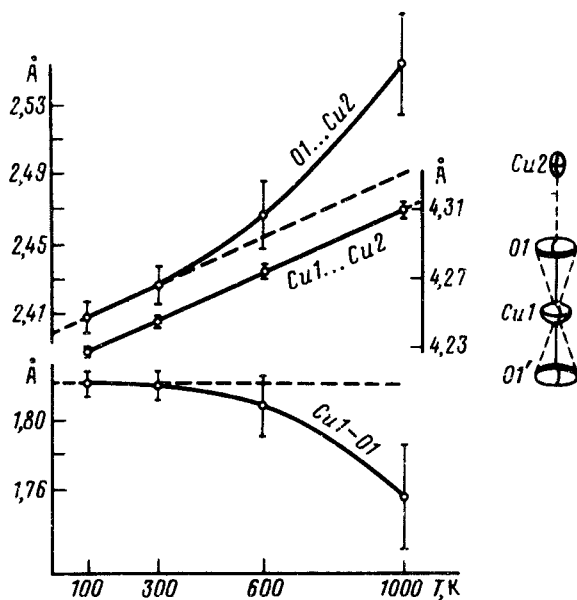


Рис. 2. Изменение расстояний в фрагменте Cu1—O1 ... Cu2

При нагревании кристалла от 100 до 1000 К относительное удлинение вдоль осей  $a$  и  $c$  составляет 1 и 2 %, т. е. различается в два раза. Изменения межатомных расстояний, кроме расстояний Cu1—O1 ... Cu2, находятся в этих пределах, тем более аномальной представляется ситуация с O1: изменение Cu—O1 на  $-3,5\%$  и O1 ... Cu2 на  $5,9\%$ . Причем, если эффект псевдосокращения Cu1—O1 составляет 0,06 Å и заметен лишь после 600 К (Cu1—O1 и O1...Cu2 равны 1,82; 1,82; 1,81; 1,76 и 2,41; 2,43; 2,47; 2,55 Å при 100, 300, 600, 1000 К), то эффект удлинения O1...Cu2 равен 0,14 Å с плавным ходом во всем интервале. Описанная аномальность температурного поведения в цепочке Cu1—O1...Cu2 указывает на слабое взаимодействие O1...Cu2 и, таким образом, можно говорить о линейной "молекуле" O1—Cu1—O1', прецессирующей вокруг оси  $c$  кристалла.

Экстраполяция графика зависимости среднеквадратичных тепловых смещении всех атомов к  $T = 0$  К обнаруживает, что прямая отсекает на оси ординат величину  $u_0^2 \sim 0,006 \text{ \AA}^2$ . Этот факт указывает на существование определенного статического разупорядочения, которое, по-видимому, может быть связано с искажениями структуры из-за систематического дефицита Cu и O.

### Литература

1. *Nakai I., Sueno S., Okamura F.P., Ono A.* Jpn. J. Appl. Phys., 1987, 26, L778.
2. *Sato S., Nakada I., Konara T., Oda Y.* Acta Cryst. C, 1988, 44, 11.
3. *Топников В.Н., Симонов В.И., Мурадян Л.А. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 457.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Институт физики твердого тела  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
8 августа 1988 г.

---