

## НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ $Y-Ba-Cu-O-Cl$

*Ю.А.Осипьян, Э.Л.Бохенков, И.В.Голосовский,  
О.В.Жариков, А.В.Крашенинников, С.А.Кузнецов,  
Р.К.Николаев, В.П.Плахтий, Е.Г.Понятовский,  
В.И.Рацуупкин, Н.С.Сидоров, А.Е.Совестнов,  
Э.И.Федорова, В.П.Харченков*

В двух исследованных образцах керамики, ставшей сверхпроводящей после хлорирования, обнаружено наличие трех фаз – аморфной и двух кристаллических. Установлен факт внедрения атомов хлора в элементарную ячейку. Показано, что атомы хлора статистически замещают атомы кислорода, а не занимают свободные позиции, как кислород.

В работе <sup>1</sup> сообщалось о том, что после термической обработки в атмосфере газообразного хлора образцов тетрагональной керамики, близких по составу к  $YBa_2Cu_3O_{6,1}$ , обнаруживается диамагнитный отклик с началом при  $T_{с0} \approx 90$  К. В настоящем сообщении мы приводим результаты структурных исследований хлорированных образцов, выполненных методом дифракции нейтронов. Эта методика особенно удачна для определения структурных позиций атомов хлора в элементарной ячейке, так как амплитуда рассеяния нейтронов на его ядре в 1,65 раз больше, чем на ядре кислорода, и превышает амплитуды рассеяния на ядрах иттрия, сария и меди. Измерения проводились на 48-счетчиковом дифрактометре ЛИЯФ <sup>2</sup> при длине волны нейтронов  $\lambda = 1,384$  Å. Полученные нейтронограммы обрабатывались по методу Ритвельда <sup>3</sup> с использованием программы про-

фильного анализа <sup>4</sup>, позволяющей уточнять структуры трех различных кристаллических фаз, одновременно присутствующих в образце. Переход в сверхпроводящее состояние контролировался по магнитной восприимчивости, измерявшейся индуктивным методом (частота поля 111 Гц, амплитуда 0.5 Гс) экспрессно в процессе выбора режима хлорирования на небольших образцах. Образцы, предназначенные для нейтронографических измерений, проверялись на установке, позволяющей измерять параметры сверхпроводящего перехода на макроскопических образцах объемом до 250 мм<sup>3</sup>.

В исходных, синтезированных и отожженных в атмосфере кислорода, образцах ромбической керамики состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$  сверхпроводящий переход начинался при  $T_c = 93 - 94$  К и имел ширину  $\Delta T_c = 4 - 5$  К. После высокотемпературного отжига в вакууме содержание кислорода уменьшалось до  $\text{O}_{6,15}$ , структура соединения становилась тетрагональной, и переход в сверхпроводящее состояние не наблюдался вплоть до 0,35 К. Результаты нейтронографических исследований ромбической ( $\text{O}_7$ ) и тетрагональной ( $\text{O}_6$ ) фаз приведены в колонках 1 и 4 таблицы. В процессе уточнения структур, кроме параметров элементарной ячейки, координат атомов и изотропных температурных факторов, варьировались заселенности  $n_i$  атомами кислорода всех возможных позиций в ромбической и тетрагональной фазах. (В тетрагональной фазе позиции (2) – (3), так же, как и (4) – (5), эквивалентны). Полученные параметры находятся в хорошем согласии с многочисленными литературными данными.

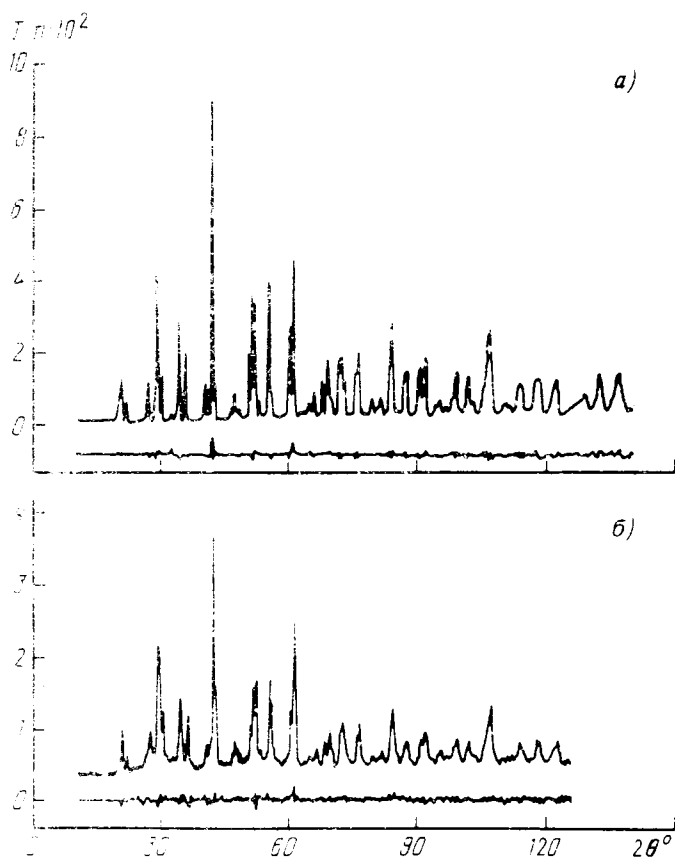


Рис. 1. а) Нейтронограммы образца исходной тетрагональной фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,15}$ , наблюдаемая и разностная (наблюдаемая минус расчетная). б) Нейтронограммы хлорированного образца

Керамика  $O_6$  помещалась в вакуумированную систему, где подвергалась обработке чистым газообразным хлором в интервале температур от 150 до 170°С в течение 0,5 – 3 часов. Нейтронографически исследовались два образца.

$I, c/10/s$

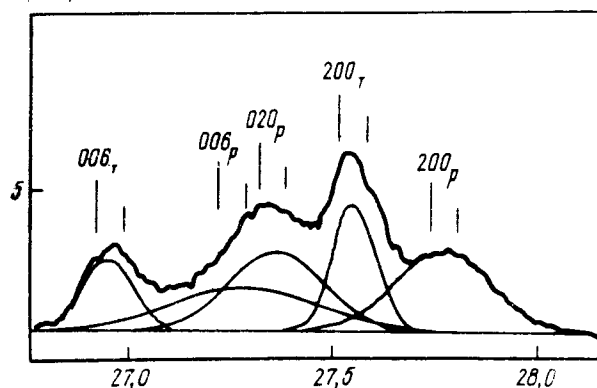


Рис. 2. Участок рентгенограммы хлорированного образца и его разложение на 5 дублетов

На нейтронограммах обоих образцов, одна из которых приведена на рис. 1б в сравнении с нейтронограммой  $O_6$  (рис. 1а), не было замечено каких-либо сверхструктурных отражений. Дифракционные пики уширены и располагаются на модулированном фоне, свидетельствующем о значительном содержании аморфной фазы. На рис. 2 приведен участок рентгенограммы, полученной на излучении  $Co K_{\alpha 1, \alpha 2}$ , разложение которого на составляющие свидетельствует о наличии сильноразупорядоченной ромбической фазы (отражения  $(020)_p$ ,  $(200)_p$ ,  $(006)_p$ ) и фазы, скорее всего являющейся тетрагональной. На начальном этапе уточнение структуры обеих фаз проводилось в рамках пространственной группы  $Pmmm$  (тетрагональная группа  $P4/mmm$  является частным случаем). Как и прежде, варьировались заселенности всех позиции (1) – (6), причем в структурный фактор подставлялась амплитуда рассеяния кислорода. Признаком появления хлора в  $n_i$ -позиции считалось значение  $n_i > 1$ . В случае  $n_i < 1$  одни нейтронные данные не дают ответа на вопрос, какой атом (кислород или хлор) находится в этой позиции.

На этом этапе уточнения было замечено, что заселенность позиции (3) для фазы, близкой к тетрагональной, превосходит единицу более чем на 7 стандартных отклонений. Кроме того, разность координат для позиций (2) и (3) составляла  $0,024_1$ , что существенно больше, чем  $0,0006_4$  в случае  $O_7$ . (В тетрагональной фазе  $O_6$  эта разность точно равна нулю). Все это несомненно свидетельствует о вхождении хлора в позицию (3). В то же время разность параметров ячейки  $a$  и  $b$  для этой фазы не превышала  $0,003 \text{ \AA}$ . Поэтому было сделано предположение, что эта фаза действительно является тетрагональной, а каждая из эквивалентных в этом случае позиций (2) и (3) расщепляется на две неэквивалентных, одну из которых занимают атомы кислорода, а другую – хлора. Такое предположение представляется разумным, так как при статистическом замещении атомов кислорода, находящихся между двумя атомами  $Cu(2)$  на каждой грани тетрагональной ячейки, атомы хлора могут "выталкиваться" из-за различия радиусов. При этом средние координаты хлора и кислорода оказываются различными.

Дальнейшее уточнение проводилось для одной фазы по-прежнему в рамках ромбической группы  $Pmmm$ , а для другой – тетрагональной  $P4/mmm$  с двумя неэквивалентными четырехкратными позициями (2) и (3). Независимое варьирование заселенности кислородом позиции (2) и хлором позиции (3) показало, что  $n_2 + n_3 = 1,03_5$ . Поэтому при расчете окончательного варианта суммарная заселенность этих позиций была принята равной единице. В катионной подрешетке варьировались только координаты  $Cu(2)$  и  $Ba$ ; заселенности позиций атомами всех металлов были фиксированы  $n_{Me} = 1$ .

В связи с тем, что параметры элементарной ячейки тетрагональной фазы хлорированных образцов оказались близкими к параметрам  $O_6$ , необходимо было проверить, замещаются ли атомы кислорода на атомы хлора статистически, или образуются две различные фазы — хлорная и остаточная  $O_6$ . Трехфазное уточнение структуры при фиксированных параметрах фазы  $O_6$  привело к нефизичным результатам при ухудшении  $\chi^2$  в 1,5 раза.

Окончательные результаты уточнения в рамках применяемой модели приведены в таблице (колонка II для ромбической фазы и III для тетрагональной фазы). Они сводятся к следующему.

Результаты уточнения структуры  $YBa_2Cu_3O_{6,95} - (O_7)$ ,  
 $YBa_2Cu_3O_{6,1} - (O_6)$  и образца  $Y-Ba-Cu-O-Cl$

	$O_7$	Ромбическая	Тетрагональная	$O_6$
$a$ (А)	3,8245 (3)	3,8309 (7)	3,8622 (3)	3,8580 (3)
$b$ (А)	3,8888 (3)	3,8820 (7)	3,8622 (3)	3,8580 (3)
$c$ (А)	11,688 (1)	11,647 (4)	11,831 (2)	11,819 (1)
Ba (0,5; 0,5; $z$ )	0,1844 (3)	0,170 (2)	0,1957 (9)	0,1948 (2)
Cu(2) (0; 0; $z$ )	0,3547 (2)	0,351 (1)	0,3624 (8)	0,3602 (2)
O(1) (0; 0; $z$ )	0,1586 (3)	0,159 (2)	0,149 (1)	0,1520 (3)
$n_1$	0,99 (2)	1	1,02 (2)	0,98 (1)
O(2) (0,5; 0; $z$ )	0,3778 (3)	0,370 (2)	0,368 (2)	0,3795 (2)
$n_2$	1,01 (2)	0,83 (5)	0,59 (5)	1,03 (2)
O(3) (0; 0,5; $z$ )	0,3784 (3)	0,378 (2)	0,400 (2)	0,3795 (2)
$n_3$	1,00 (2)	0,90 (6)	0,41 (5) <sup>1)</sup>	1,03 (2)
O(4) (0; 0,5; 0) $n_4$	0,93 (1)	0,70 (9)	0,08 (3)	0,07 (1)
O(5) (0,5; 0; 0) $n_5$	0,04 (1)	0,15 (8)	0,08 (3)	0,07 (1)
O(6) (0; 0; 0,5) $n_6$	- 0,01 (2)	- 0,1 (1)	0,24 (4)	0,02 (1)
Содержание	1	0,13 (2)	0,26 (3)	1
$\chi^2$	3,0	0,8	0,8	5,0
$R_N$ (%)	6,1	7,3	7,3	6,6

<sup>1)</sup> Заполнение хлором четырехкратной позиции (3)

В результате хлорирования атомы кислорода, которые находятся в эквивалентных позициях (2) и (3), статистически замещаются атомами хлора. Содержание хлора в этих позициях в расчете на формульную единицу составляет 1,6<sub>1</sub> для образца I и 1,76<sub>4</sub> для образца II. При этом в ранее незаселенной позиции (6) появляются атомы кислорода  $n_6 = 0,24$  или хлора  $n_6 = 0,14$ . Если позиции (6) также заселены атомами хлора, то его содержание на формульную единицу составляет 1,8<sub>1</sub> для образца I и 1,87<sub>8</sub> для образца II. Заселенность позиций (1) и эквивалентных позиций (4) и (5) атомами кислорода не изменяется.

Кроме тетрагональной фазы, образуется сильно разупорядоченная ромбическая фаза. Относительные по уширению рентгеновских линий отклонения средних значений параметров составляют  $\Delta a/a \approx \Delta b/b \approx 9 \cdot 10^{-3}$ , что сравнимо с разницей соответствующих параметров

ров в системе  $O_6 - O_7$ . В ромбической фазе наблюдается значительная заселенность позиций (4) атомами кислорода или хлора.

Структурные параметры и заселенность второго исследованного образца не отличаются более чем на три стандартные ошибки. Различие лишь в относительной доле ромбической и тетрагональной фаз: для образца I их отношение составляло 0,50, а для образца II — 0,85.

Вопрос о том, какая фаза, ромбическая или тетрагональная, ответственна за сверхпроводимость, остается открытым, поскольку мы не можем разделить эти фазы. Выбранная модель согласованно учитывает имеющийся набор экспериментальных рентгеновских и нейтронных данных. Однако неожиданность вывода о заселенности кислородных позиций и факт внедрения хлора в решетку Y—Ba—Cu—O настолько существенны, что требуют для подтверждения дополнительных экспериментов на образцах с различным относительным содержанием фаз и хлора.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Г.В.Новикову (Институт экспериментальной минералогии) за плодотворные дискуссии и предоставление рентгенограммы хлорированного образца, В.Ш.Шехтману, С.С.Хасанову и В.Ф.Дегтяревой за рентгеновскую аттестацию образцов, А.М.Кокотину, В.И.Кулакову за помощь в изготовлении образцов.

#### Литература

1. Осипьян Ю.А., Жариков О.В., Сидоров Н. С. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, **48**, 225.
2. Голосовский И.В., Харченко В.П., Булкин А.П. и др. Препринт ЛИЯФ № 1374, 1988.
3. Rietveld H.H. J. Appl. Cryst., 1969, **2**, 65.
4. Thomas M.W., Bendall P.J. Acta Cryst. A, 1978, **84**, S851.

Институт физики твердого тела  
Академии наук СССР

Ленинградский институт ядерной физики  
им. Б.П.Константинова Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
6 января 1989 г.