

АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА

В.Н.Молчанов, Л.А.Мурадян, В.И.Симонов

Уточнены атомные структуры и количество кислорода в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,24}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,59}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$. По профилям рентгеновских дифракционных отражений в монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,24}$ установлено сосуществование структурных блоков тетрагональной и ромбической симметрии. Состав этих блоков $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$. Атомы O в плоскостях $z = 0$ всех структур располагаются упорядоченно.

Первые данные по атомному строению фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ сводились к тому, что при $\delta < 0,5$ симметрия кристаллов ромбическая, а при количестве кислорода меньшем 6,5

она становится тетрагональной. Более точные исследования сократили область существования тетрагональной фазы до $\delta > 0,8$ ^{1, 2}. Изложенные ниже результаты позволяют утверждать, что строго тетрагональная симметрия присуща только фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, а дополнительный (сверх 6 атомов) кислород в любых, в том числе и малых количествах размещается в плоскостях $z = 0$ структуры по позициям $(0, 1/2, 0)$ упорядоченно, образуя блоки локальной ромбической симметрии двух ориентаций.

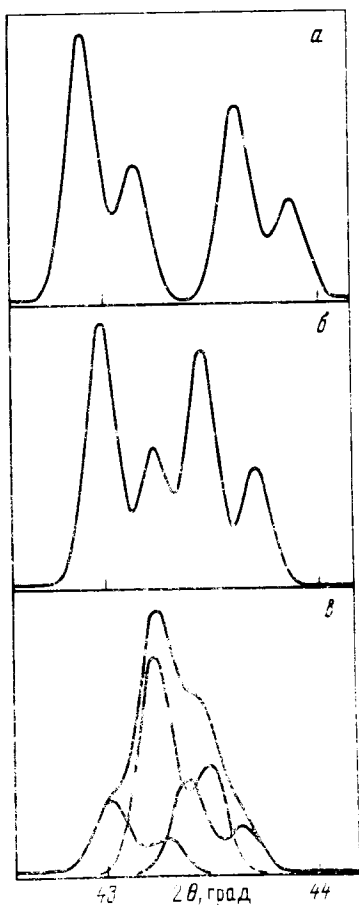


Рис. 1. Профили рентгеновских дифракционных отражений 040 и 400 двойниковых кристаллов: а) — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$, б) — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,59}$; в) — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,24}$. В последнем случае показано разложение профиля на составляющие рассеяния от области тетрагональной симметрии и двух компонент ромбического двойника

Полное рентгеноструктурное исследование монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,24}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,59}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$, получение и свойства которых обсуждаются в², позволило по дифракционным данным уточнить содержание кислорода в каждом из анализируемых образцов объемом $\sim 10^{-3}$ мм³. Профили и интегральные интенсивности дифракционных отражений (дифрактометр РЭД-4, Ag K α -излучение, $\lambda_{\alpha_1} = 0,5594$ Å, $\lambda_{\alpha_2} = 0,5638$ Å, графитовый монохроматор) дали возможность установить законы двойничкования и отношения объемов двойниковых компонент в исследуемых кристаллах. В образцах с $\text{O}_{6,97}$ и $\text{O}_{6,59}$ выявлено обычное двойничкование по плоскостям (110) с близким к единице отношением объемов компонент двойника. Сложный профиль дифракционных рефлексов кристалла с $\text{O}_{6,24}$ не поддавался обычной интерпретации. На рис. 1 воспроизведены профили отражений 040 и 400 для всех трех объектов исследования.

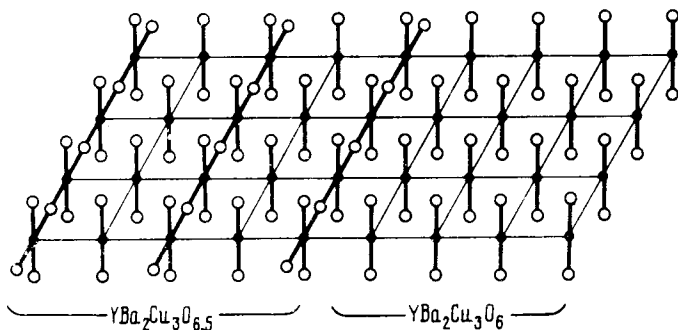


Рис. 2. Схема сопряжения блоков $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ в кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,24}$. Изображена плоскость $z = 0$ структуры: ● — атомы Cu1; ○ — атомы O1, образующие вертикальные гантели, и атомы O4, входящие в цепочки —O4—Cu1—O4—Cu1—O4—. Двойничкование блоков $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ не показано

Образец с $O_{6,97}$ дает рефлексы от разных компонент двойника практически полностью разрешенными. В случае кристалла с $O_{6,59}$ они заметным образом перекрываются. Асимметричный профиль рефлекса от образца с $O_{6,24}$ удалось интерпретировать только после того, как к составляющим рассеяния от ромбических компонент двойника был добавлен вклад от структурных блоков тетрагональной симметрии. Разложение профилей рефлексов 400 (040) и 0.0.16 на составляющие позволило установить для образца $YBa_2Cu_3O_{6,24}$ отдельно параметры элементарных ячеек ромбических и тетрагональных блоков, существующих в этом кристалле. По интегральным интенсивностям соответствующих компонент рассеяния были определены доли объемов составляющих ромбического двойника и тетрагональной области кристалла: 0,24; 0,19 и 0,57. Параметры элементарных ячеек исследованных кристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ сведены в таблице 1.

Параметры a, b, c и объемы V элементарных ячеек кристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Таблица 1

$\gamma - \delta$	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$b - a, \text{ \AA}$
6,97 (4)	3,820 (1)	3,886 (1)	11,688 (1)	173,5 (1)	0,066
6,59 (6)	3,835 (1)	3,878 (1)	11,740 (3)	174,6 (1)	0,043
6,24 (7)	3,841 (1)	3,873 (1)	11,750 (2)	174,8 (1)	0,032 } 1)
	3,858 (1)	3,858 (1)	11,795 (2)	175,6 (1)	-

1) — ромбическая и тетрагональная области.

Зависимости периода c и степени ромбического искажения $(b - a)$ элементарных ячеек кристаллов от количества кислорода в них близки к установленным ранее³. Уточнение относительных объемов компонент двойника и параметров атомных моделей всех исследованных кристаллов выполнено по дифракционным данным методом наименьших квадратов. Процедура уточнения осложнялась из-за сильной корреляции некоторых уточняемых параметров. Тепловые факторы B атомов O_2 и O_3 мы смогли уточнить только в предположении $B_{O_2} = B_{O_3}$. В случае кристалла $YBa_2Cu_3O_{6,24}$ дополнительные трудности при уточнении создавала псевдотетрагональность массива экспериментальных данных. Заселенности базисными атомами структур своих кристаллографических позиций позволили независимо получить химический состав исследованных монокристаллов. Дефектность во всех кристаллах обнаружена только по атомам $O(4)$ в положении $(0,1/2,0)$. Координаты базисных атомов и эффективные температурные факторы B сведены в таблице 2.

Таблица 2

Координаты и температурные факторы B базисных атомов структур $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Атомы	x/a	y/b	z/c			$B, \text{ \AA}^2$		
			$O_{6,24}$	$O_{6,59}$	$O_{6,97}$	$O_{6,24}$	$O_{6,59}$	$O_{6,97}$
Y	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	0,39 (5)	0,27 (4)	0,45 (4)
Ba	1/2	1/2	0,1918 (1)	0,1889 (1)	0,1844 (1)	0,66 (4)	0,57 (3)	0,63 (3)
Cu1	0	0	0	0	0	0,77 (6)	0,46 (5)	0,52 (3)
Cu2	0	0	0,3589 (2)	0,3581 (2)	0,3553 (2)	0,71 (6)	0,41 (5)	0,44 (4)
O1	0	0	0,1545 (9)	0,1550 (9)	0,1572 (9)	1,2 (2)	0,9 (2)	0,9 (2)
O2	1/2	0	0,3794 (9)	0,3773 (7)	0,3795 (6)	0,7 (2)	0,6 (2)	0,7 (2)
O3	0	1/2	0,3797 (9)	0,3783 (7)	0,3779 (6)	0,7	0,6	0,7
O4	0	1/2	0	0	0	1,5 (9)	1,6 (6)	1,2 (3)

Факторы расходимости R_w , характеризующие общую точность приведенных в таблице 2 структурных моделей для кристаллов с $O_{6,24}$; $O_{6,59}$ и $O_{6,97}$ соответственно равны 2,60 %, 1,99 % и 2,16 %. Как сказано выше, по мере возрастания точности рентгенографических исследований ромбические искажения фиксируются для кристаллов со все большими значениями δ и граница по содержанию кислорода между ромбической и тетрагональной фазами приближается к 6 атомам O на ячейку^{3, 4}. Кристаллохимия атомов CuI, расположенных в плоскости $z = 0$ структур $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ такова, что строго тетрагональная симметрия окружения этих атомов возможна только в фазе $YBa_2Cu_3O_6$, где атомы O1 образуют гантели, в средней точке которых находится атом CuI. Размещение дополнительного кислорода в первой координационной сфере атомов CuI реализуется с соблюдением локальной ромбической симметрии⁵. Установленное нами наличие в наиболее обедненных кислородом кристаллах $YBa_2Cu_3O_{6,24}$ структурных блоков тетрагональной симметрии естественным образом ведет к составу этих блоков $YBa_2Cu_3O_6$, что независимо подтверждается величиной периода $c = 11,795 \text{ \AA}$ (см. табл. 1). Если учесть полученное отношение объемов ромбических 0,43 (0,24 + 0,19) и тетрагональных 0,57 блоков в этом кристалле, то состав первых будет $YBa_2Cu_3O_{6,56}$. С учетом реальной точности определения отношения объемов блоков и количества кислорода по дифракционным данным можно утверждать, что в исследуемом образце этот состав близок к $YBa_2Cu_3O_{6,5}$. Методами микродифракции электронов^{6, 7} для фаз такого состава установлена ромбическая структура с удвоенным периодом a и чередованием в плоскости $z = 0$ цепочек $-O-Cu-O-Cu-O-$ и $--Cu--Cu--$. Именно с этой фазой в литературе связывают наличие плато $T_c = 50 - 60 \text{ K}$ на кривой зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние от количества кислорода⁷. Рентгеновскими методами удвоение периода a заметить пока не удастся, так как оно связано с изменением положения единственного атома O, которое на фоне рассеяния рентгеновских лучей тяжелыми атомами Ba, Y и Cu не фиксируется. Само существование плато на кривой зависимости $T_c(\delta)$ в области $0,5 > \delta > 0,2$ ^{2, 4} может рассматриваться аргументом в пользу индивидуальной в структурном плане фазы состава $YBa_2Cu_3O_{6,5}$.

Выявление сосуществующих в одном кристалле структурных блоков ромбической и тетрагональной симметрии (см. рис. 2) наиболее надежно имеет место при анализе профилей дифракционных рефлексов от кристаллов $YBa_2Cu_3O_{6,25}$. В образцах, состав которых по кислороду заметно отклоняется от 5,25, установившееся сосуществование блоков с разной симметрией сложнее, т. к. в объеме кристалла начинают превалировать блоки одной симметрии. Важно то, что дополнительный кислород даже в малых количествах в плоскостях $z = 0$ Y-фаз распределяется по позициям $(0, 1/2, 0)$ упорядоченно. Однако, на практике строение и свойства конкретного образца в сильной степени изменяются в зависимости от технологии его получения и обработки. Во всех случаях основу Y-фаз с промежуточным по содержанию кислорода составом определяет устойчивый структурный каркас $YBa_2Cu_3O_6$. Лабилен в этих фазах только дополнительный кислород. Полученные нами результаты показывают, что охарактеризованные в² кристаллы с содержанием кислорода от 6 и до 6,5 атомов разбиваются на тетрагональные и ромбические структурные блоки соответственно составов $YBa_2Cu_3O_6$ и $YBa_2Cu_3O_{6,5}$. При количестве кислорода $O_{6,5}$ весь кристалл может состоять из двойниковых блоков ромбической симметрии. Именно с этой фазой связывают⁷ возникновение сверхпроводимости с $T_c = 50 - 60 \text{ K}$. При дальнейшем насыщении кристалла кислородом в нем появляются локальные области состава $YBa_2Cu_3O_7$, и продолжает сохраняться $T_c = 50 - 60 \text{ K}$ ⁵. При приближении количества кислорода на весь кристалл к O_7 структура оказывается построенной из ромбических двойниковых блоков $YBa_2Cu_3O_7$ и T_c достигает второго своего предела в $\sim 90 \text{ K}$.

Любезно предоставленные нам С.М.Стишовым монокристаллы для структурных исследований выращены А.Б.Быковым и О.К.Мельниковым, изменение количества кислорода в них осуществлялось И.П.Зибровым, С.М.Чигишовым и А.Я.Шапиро — всем им авторы выражают искреннюю благодарность.

Литература

1. *Sava R.J., Batlogy B., Chen C.H. et al.* Nature, 1987, **329**, 423.
2. Александров И.В., Быков А.Б., Зибров И.П. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, **48**, 449.
3. *Pietraszko A., Wolcyrz M., Horyń R. et al.* Cryst Res. Technol., 1988, **23**, 351.
4. *Farneth W.E., Bordia R.K., McCarron III E.M. et al.* Sol. St. Comm., 1988, **66**, 953.
5. Симонов В.И., Мурадян Л.А., Молчанов В.Н., Ковьев Э.К. Кристаллография, 1988, **33**, 621.
6. *Ichihashi T., Iijima S., Kubo Y., Tabuchi J.* Jpn. J. Appl. Phys., 1988, **27**, L1187.
7. *Kubo Y., Ichihashi T., Manako T. et al.* Phys. Rev. B, 1988, **37**, 7858.
8. *Mattis D.C.* Mod. Phys. Lett. B, 1988, **2**, 577.

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
13 января 1989 г.