

## УПОРЯДОЧЕНИЕ АТОМОВ Sr И ПОТЕРЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В КРИСТАЛЛАХ $(La, Sr)_2CuO_{4-\delta}$

В.И.Симонов, Л.А.Мурадян, Р.А.Тамазян, О.К.Мельников,  
А.Б.Быков, Б.К.Вайнштейн

По рентгеновским дифракционным данным установлено, что статистическое замещение лантана атомами Sr в монокристаллах  $(La_{0,88}, Sr_{0,12})_2CuO_{3,92}$  имеет место только по половине позиций атомов La. Более высокие  $T_c$  керамических образцов по сравнению с монокристаллами в лантановых фазах могут быть обусловлены различием размещения в них атомов Sr и связанной с этим потерей части кислорода монокристаллами.

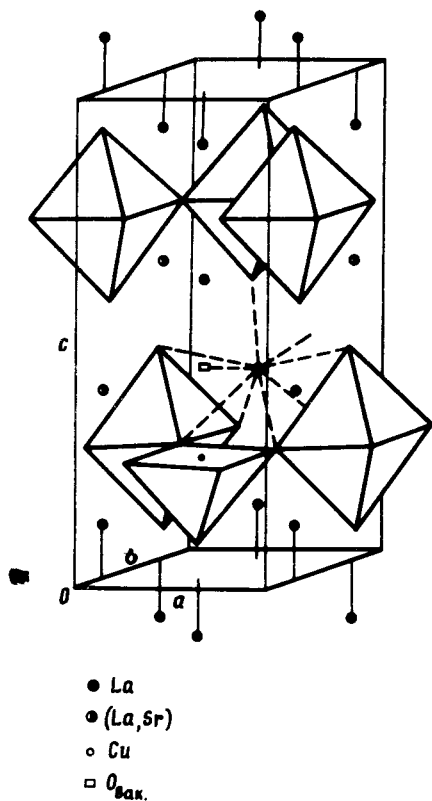
Малый временной интервал между открытиями сверхпроводимости в  $(La, Sr)_2CuO_{4-\delta}$ <sup>1</sup> и  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ <sup>2</sup> при азотной температуре  $T_c$  последних привел к тому, что более детальное структурные исследования имеются к настоящему времени по Y-фазам. Подавляющая часть структурных определений La-фаз выполнена на керамических образцах. Если в керамиках  $T_c = 37$  К удается получать стабильно, то надежных сообщений о монокристаллах с такой температурой  $T_c$  вообще нет. Как правило, крупные монокристаллы La-фаз обладают этим свойством, но с  $T_c \approx 5 - 10$  К т.е. существенно ниже 37 К.

Атомная структура исходной фазы  $La_2CuO_4$  без примеси стронция при комнатной температуре ромбическая: пр. гр. *Abma*,  $a = 5,346$ ,  $b = 5,427$ ,  $c = 13,190$  Å<sup>3</sup>. Выше 590 К кристаллы переходят в тетрагональную фазу: пр. гр.  $14/mmm$ ,  $a = 3,782$ ,  $c = 13,225$  Å<sup>4</sup>. В литературе принято считать, что замещение части атомов La стронцием стабилизирует тетрагональную фазу при более низких температурах вплоть до комнатных. Дальнейшее понижение температуры ведет к переходу кристаллов в ромбическую фазу. Однако, в публикациях нет единодушия даже в вопросах симметрии этой ромбической фазы: *Abma*<sup>5</sup>; *Ammm*<sup>6</sup>; *Pccn*<sup>7</sup> и т.д.

Нами проведено прецизионное рентгеноструктурное исследование кристалла фазы  $(La, Sr)_2CuO_{4-\delta}$ , полученного методом вытягивания на затравку из нестехиометрического расплава<sup>8</sup>. Дифракционного качества образец кристалла был обточен в шарик диаметром 0,45 (1) мм. Для получения максимального объема дифракционных данных использовалось коротковолновое  $Ag K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0,5609$  Å. Детальный анализ профилей дальних по  $\sin \theta / \lambda$  отражений выявил их расщепление, которое однозначно указывало на микродвойникование в исследуемом образце по псевдомероздрическому закону с плоскостью (110) в качестве элемента двойникования. Таким образом, симметрия исследуемого кристалла оказалась ромбической, а микродвойникование с примерно равными объемами компонент двойника имитировало псевдотетрагональную симметрию образца. С учетом расщепления дальних рефлексов определены размеры ромбической элементарной ячейки кристалла:  $a = 5,363$  (1),  $b = 5,338$  (1),  $c = 13,167$  (4) Å.

На автоматическом рентгеновском дифрактометре РЭД-4 измерено 1265 ненулевых дифракционных отражений в полусфере обратного пространства для  $\sin \theta / \lambda \leq 0,7$  Å<sup>-1</sup>. Средние эквивалентных по симметрии (лауэвский класс *mmm*) рефлексов дало массив из 340 независимых структурных амплитуд при  $R_{\text{ср}}(I) = 3,7\%$ . Анализ экспериментальных данных с учетом двойникования привел нас к двум возможным федоровским группам симметрии кристалла *Pbta* и *Pbta*, которые являются подгруппами группы *Abma* исходной структуры  $La_2CuO_4$ . Уточнение атомной модели исследуемого кристалла  $(La, Sr)_2CuO_{4-\delta}$  в рамках любой из указанных двух групп симметрии однозначно приводит к наличию упорядочения в размещении атомов Sr по позициям лантана. Сравнение заключительных факторов расходимости экспериментальных и вычислительных структурных амплитуд и анализ разностных карт распределения электронной плотности позволяют отдать предпочтение груп-

пе симметрии  $Pbma$ . Уточнение модели атомной структуры методом наименьших квадратов в рамках этой группы симметрии привело к заключительным факторам расхожимости  $R = 2,21\%$  и  $R_w = 2,32\%$ . Химический состав образца уточнен в процессе исследования по дифракционным данным и оказался  $(La_{0,88}, Sr_{0,12})_2CuO_{3,92}$  или более детально  $La(La_{0,76}, Sr_{0,24})CuO_{3,92}$ . Дефицит по кислороду имеет место в кристаллографической позиции, занимаемой атомами O (22). Эти атомы находятся в двойных слоях атомов (La, Sr), а в Cu-октаэдрах являются вершинами, которые наиболее удалены от меди (см. рисунок).



Атомная модель структуры кристалла  $La(La_{0,76}, Sr_{0,24})CuO_{3,92}$ . Показаны  $CuO_6$ -октаэдры, в одном из них имеет место вакансия по кислороду: отсутствует атом O (22). Для одного атома (La, Sr) штриховыми линиями указаны ближайшие к нему атомы O

Координаты базисных атомов структуры, коэффициенты заселения атомами своих позиций  $q$  и изотропные факторы тепловых колебаний атомов  $B$  сведены в таблицу. В скобках даны соответствующие стандартные отклонения.

Атомы	$q$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B, \text{Å}^{-2}$
La	1,00	0,0058 (1)	0,25	0,11108 (5)	0,73 (2)
(La, Sr)	0,76 (2) 0,24	0,0041 (1)	0,75	0,61119 (5)	0,70 (2)
Cu	1,00	0,0002 (5)	0,25	0,7530 (4)	0,72 (2)
O (11)	1,00	0,25	0,50	0,755 (1)	0,9 (1)
O (12)	1,00	0,25	0,00	0,255 (1)	0,9 (1)
O (21)	1,00	-0,024 (2)	0,25	0,9337 (8)	1,3 (2)
O (22)	0,92 (3)	-0,025 (2)	0,75	0,4345 (8)	1,2 (2)

На рисунке представлена атомная модель структуры, в которой закономерно вдоль кристаллографической оси  $c$  чередуются слои — La — La — Cu — (La, Sr) — (La, Sr) — Cu — La — La — и т.д. Концентрация атомов Sr в соответствующих двойных слоях структуры: замена трехвалентного лантана на двухвалентный стронций ведет к тому, что из этих слоев уходит "лишний" кислород. С увеличением количества атомов Sr они начинают взаимодействовать в структуре и процесс потери кислорода активизируется. Отмечаемое в литературе различие температур перехода в сверхпроводящее состояние керамик и монокристаллов лантановых фаз естественно связать с тем, что в последних, как установлено выше, имеет место упорядочение в размещении стронция и потеря части кислорода O (22). Выращивание монокристаллов по сравнению с получением керамик ведется на основе процессов, которые ближе к равновесным. Для повышения  $T_c$  монокристаллов лантановых фаз необходимо в процессе роста воспрепятствовать упорядоченному размещению в них активирующей примеси стронция и связанной с этим потери кислорода.

Вакансии по атомам O (22) ведут к тому, что Cu-октаэдры теряют одну из своих вершин. При этом атом Cu оказывается в полуоктаэдре и смещается из экваториальной плоскости октаэдра внутрь полиэдра. Такое смещение нами было объективно фиксировано в процессе уточнения атомной модели по дифракционным данным.

Заключая анализ атомного строения монокристаллов  $(La, Sr)_2CuO_{4-\delta}$ , подчеркнем принципиальное различие в структурных особенностях лантановых и иттриевых фаз, которые ведут к сверхпроводимости. Если в кристаллах Y-фаз для повышения  $T_c$  требуется на формульную единицу 7 атомов O и упорядоченное их размещение в структуре<sup>9</sup>, то при 4 атомах O в La-фазах необходимо равномерное распределение в структуре атомов Sr по всем кристаллографическим позициям лантана.

#### Литература

1. Bednorz J.G., Muller K.A. Z. Phys. B, 1986, 64, 189.
2. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 908.
3. Bighin X., Yang, Setsuo Mitsuda, Gen. Shirane. et al. J. of Phys. Society of Jap., 1987, 56, 2283.
4. Mattheis L.F. Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 1035.
5. Шаплыгин И.С., Кахан Б.Г., Лазарев В.Б. Журнал неорг. химии, 1979, 24, 1478.
6. Tsuyoshi Kajitani, Takashi Onozuka, Yasuo Yamaguchi. et al. Jap. J. of Appl. Phys., 1987, 26, L1877.
7. Masahige Onada, Sinichi Shamoto, Masatoshi Sato, Syochi Hosoya. Jap. J. of Appl. Phys., 1987, 26, L363.
8. Быков А.Б., Демянец Л.Н., Зибров И.П. и др. Докл. АН СССР, 1987, 300, № 3, 611.
9. Симонов В.И., Мурадян Л.А., Молчанов В.Н., Ковьев Э.К. Кристаллография, 1988, 33, 621.