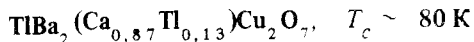


СТРУКТУРА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ



Н.Н.Колесников, В.Е.Коротков, М.П.Кулаков,

Г.А.Лагвенев, В.Н.Молчанов, Л.А.Мурадян,

В.И.Симонов, Р.А.Тамазян, Р.П.Шibaева, И.Ф.Щеголев,

Определена кристаллическая структура монокристаллов фазы 1212 в системе Тl–Ba–Ca–Cu–O: $a = 3,8472$ (5), $c = 12,721$ (3) Å, пр. гр. $P4/mmm$. Уточнена химическая формула этой фазы: $\text{TlBa}_2(\text{Ca}_{0,87}\text{Pb}_{0,13})\text{Cu}_2\text{O}_7$, $T_c \sim 80$ K, эффект Мейсснера 75 – 80 %.

В последнее время был получен ряд новых высокотемпературных сверхпроводников в системе Тl–Ba–Ca–Cu–O с температурами перехода в сверхпроводящее состояние от 80 до 125 K, определены составы этих сверхпроводников и их кристаллические структуры^{1–8}. На сегодня для всех фаз класса $\text{Tl}_2\text{Ba}_2(\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4})$ ($n = 1, 2, 3$) имеются монокристалльные структурные данные^{6, 7, 9}. Что касается класса $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$, то из четырех известных фаз ($n = 1, 2, 3, 4$), по монокристалльным данным была определена структура лишь одной фазы ($n = 3$)^{10, 11}.

В настоящей работе впервые приводятся результаты рентгеноструктурного исследования монокристаллов фазы 1212 — $\text{PbBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$.

Монокристаллы были выращены медленным охлаждением расплава в алундовых капсулах в потоке кислорода. Исходный материал представлял собой смесь порошков Ti_2O_3 , CaO , BaO и CuO ; состав загрузки отвечает $\text{PbCaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$. Скорости охлаждения составляли 5, 150 и 250 град/час в температурных интервалах 1250 — 1050 К, 1050 — 700 К и 700 — 300 К, соответственно. По окончании процесса в капсуле образовывалась плотная закристаллизованная масса, в объеме которой обнаруживались каверны объемом до $0,5 \text{ см}^3$. Монокристаллы извлекались со стенок каверн.

Сначала для эксперимента был отобран довольно большой монокристалл, предварительное рентгенографическое исследование которого фотометодом показало, что образец согласно параметру $c = 12,7 \text{ \AA}$ является фазой 1212, однофазен и по качеству пригоден для получения рентгеновских экспериментальных данных. Затем из этого образца была вырезана пластинка размером $0,25 \times 0,25 \times 0,04 \text{ мм}$, которая и была использована в дальнейшем.

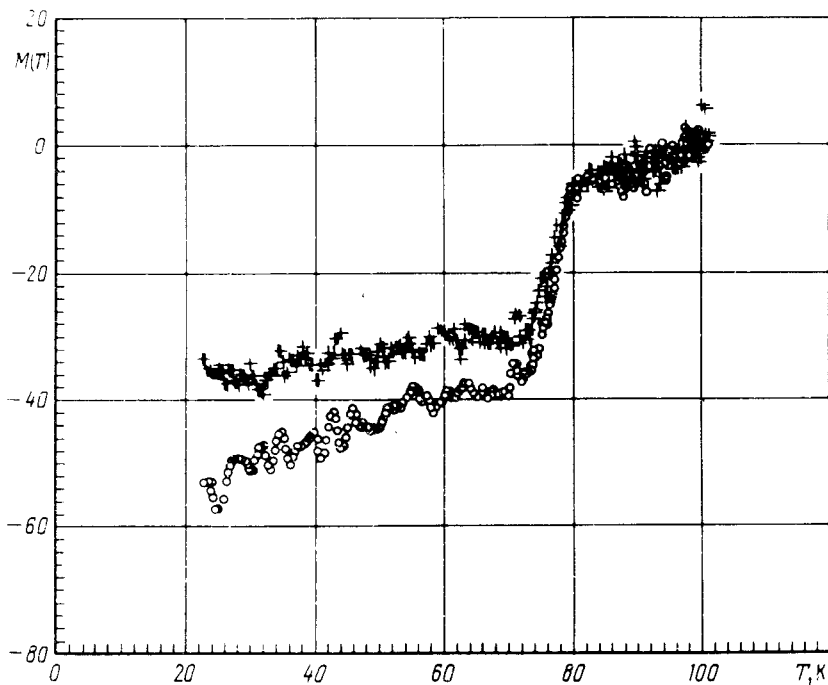


Рис. 1. Температурная зависимость магнитного момента $M(T)$ монокристалла $\text{PbBa}_2(\text{Ca}_{0,87}\text{Ti}_{0,13})\text{Cu}_2\text{O}_7$ в магнитном поле $H = 10 \text{ Э}$. Кривая диамагнитного экранирования (ZFC) — (\circ). Кривая мейсснеровского выталкивания (FC) — ($+$). (Магнитный момент $M(T)$ приведен в условных единицах, $20 \text{ отн. ед.} = 10^{-2} \text{ ед. СГСМ}$)

Сверхпроводящий переход вырезанной из монокристалла пластинки регистрировался по температурной зависимости магнитного момента. Для измерения магнитного момента использовался магнетометр на основе ВЧ-сквида с чувствительностью $5 \cdot 10^{-3} \text{ ед. СГСМ}$ для образца объемом $0,5 \times 0,5 \times 0,25 \text{ мм}$ в магнитном поле 10 Э . На рис. 1 приведены результаты по диамагнитному экранированию (ZFC) исследуемого монокристалла в магнитном поле $H = 10 \text{ Э}$ (\circ) и мейсснеровскому выталкиванию магнитного потока (FC) ($+$). Объем кристалла мал, поэтому кривые ZFC и FC не очень велики на фоне шумов магнетометра. Можно видеть, что сверхпроводящий переход начинается при 80 К , ширина перехода составляет

10 К. Отношение сигнала мейссеровского выталкивания к сигналу диамагнитного экранирования составляет 75 – 80 %.

Экспериментальный материал получен в автоматическом дифрактометре РЭД – 4 К (MoK $_{\alpha}$ - излучение, графитовый монохроматор, ω и $\omega/2\theta$ сканирование с переменной скоростью, $\sin\theta/\lambda \leq 0,8$). Всего измерено 2509 отражений, из них независимых 284 с $I \geq 3\sigma(I)$, поправка на поглощение введена численно, $\mu = 411,7 \text{ см}^{-1}$. Кристалл тетрагональный: пр. гр. $P4/mmm$, $a = 3,8472(5)$, $c = 12,721(3) \text{ \AA}$, $z = 1$. Модель структуры найдена из анализа функции Патерсона и совпала с моделью, установленной по порошковым данным^{1,2}. Однако уточнение такой модели методом наименьших квадратов с атомом Тl в позицию 000 не приводило к удовлетворительным результатам, минимальное значение R -фактора с учетом анизотропии тепловых колебаний атомов составляло 24 % при аномально больших тепловых параметрах Тl в плоскости ab . Существенное снижение R -фактора до 5 % было получено при равновероятном статистическом размещении атома Тl по четырем позициям на расстоянии 0,34 \AA от точки 000, величина смещения была задана на основании анализа разностного синтеза электронной плотности. Уточнение коэффициентов заселенности атомами своих позиций показало, что в позиции $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ частично присутствует Тl, в результате была получена уточненная формула фазы 1212: $\text{TlBa}_2(\text{Ca}_{0,87}\text{Tl}_{0,13})\text{Cu}_2\text{O}_7$. Структура уточнена до $R = 3,4\%$ и $R_w = 3,2\%$. Координаты атомов, их тепловые параметры $B_{\text{ЭКВ}}$ и полуоси эллипсоидов тепловых колебаний (в \AA) вдоль направлений a, b, c приведены в табл. 1. Основные межатомные расстояния даны в табл. 2.

Таблица 1

Координаты атомов, их тепловые параметры $B_{\text{ЭКВ}}$ (\AA^2) и полуоси эллипсоидов тепловых колебаний (\AA) вдоль направлений a, b, c .

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ЭКВ}}$	полуоси ЭТК		
					a	b	c
Tl	0,0877 (4)	0	0	1,76 (4)	0,202 (3)	0,143 (2)	0,075 (2)
Ba	0,5	0,5	0,2155 (1)	0,55 (1)	0,079 (1)	0,079 (1)	0,092 (2)
Cu	0	0	0,3740 (1)	0,44 (2)	0,066 (2)	0,066 (2)	0,089 (3)
Ca(Tl)	0,5	0,5	0,5	0,47 (4)	0,075 (4)	0,075 (4)	0,081 (5)
O1	0,5	0	0,3797 (5)	0,69 (8)	0,086 (7)	0,086 (7)	0,11 (1)
O2	0	0	0,1582 (7)	1,1 (1)	0,129 (8)	0,129 (8)	0,09 (2)
O3	0,5	0,5	0	2,6 (3)	0,21 (7)	0,21 (7)	0,09 (3)

Таблица 2

Межатомные расстояния в \AA для $\text{TlBa}_2(\text{Ca}_{0,87}\text{Tl}_{0,13})\text{Cu}_2\text{O}_7$

Cu – O1	1,924 (3) $\times 4$	Ca(Tl) – O1	2,458 (4) $\times 8$
Cu – O2	2,745 (9) $\times 1$	Ba – O1	2,839 (5) $\times 4$
Tl – O2	2,040 (9) $\times 2$	Ba – O2	2,816 (2) $\times 4$
Tl – O3	2,493 (1) $\times 2$	Ba – O3	2,741 (1) $\times 1$
Tl – O3	2,968 (1) $\times 2$		

На рис. 2 показана кристаллическая структура $\text{PbBa}_2(\text{Ca}_{0,87}\text{Pb}_{0,13})\text{Cu}_2\text{O}_7$. Координационные полиэдры Ba, Ca, и Cu в этой структуре близки по конфигурации соответственно к полиэдрам Ba, Y и Cu(2) в структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ¹⁰. Однако, в отличие от последней, в которой атом Cu(2) выходит из плоскости кислорода на 0,266 Å, в 1212 гофрировка купратного слоя CuO_2 меньше — выход атома Cu из плоскости 4 кислорода составляет 0,07 Å.

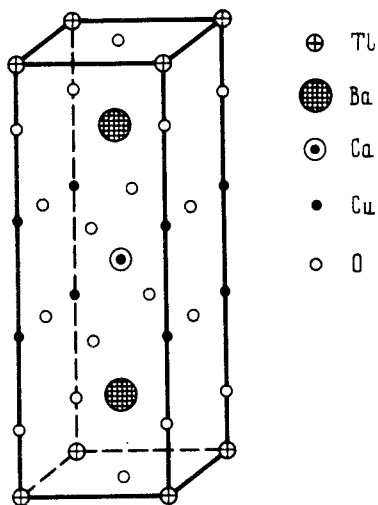


Рис. 2. Кристаллическая структура $\text{PbBa}_2(\text{Ca}_{0,87}\text{Pb}_{0,13})\text{Cu}_2\text{O}_7$

Координационный полиэдр атома Pb — сильно искаженный октаэдр, причем характер искажения октаэдра аналогичен найденному в структурах 1223, 2223 и 2212.^{10, 6, 7}, хотя в двух последних искажение полиэдра обусловлено статистическим смещением не атома Pb, а атома кислорода. Возможно, что характерной структурной особенностью всех фаз в системе $\text{PbBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ является такого типа разупорядоченность атома Pb, в то время как для всех фаз в системе $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ — статистическая разупорядоченность атома кислорода. Не исключено, что именно эти структурные особенности связаны с существованием модулированной структуры в Pb — кристаллах^{3, 5}.

Авторы глубоко признательны П.А.Кононовичу за помощь в работе и обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Sheng Z.Z., Hermann A.M. Nature, 1988, **332**, 55.
2. Sheng Z.Z., Hermann A.M. Nature, 1988, **332**, 138.
3. Hazen R.M. et al. Phys. Rev. Lett., 1988, **60**, 1657.
4. Parkin S.S.P. et al. Phys. Rev. Lett., 1988, **60**, 2539.
5. Parkin S.S.P. et al. Phys. Rev. Lett., 1988, **61**, 750.
6. Torardi C.C. et al. Science, 1988, **240**, 631.
7. Subramanian M.A. et al. Nature, 1988, **332**, 420.
8. Parkin S.S.P. et al. Phys. Rev. B, 1988, **38**, 6531.
9. Torardi C.C. et al. Phys. Rev. B, 1988, **38**, 225.
10. Subramanian M.A. et al. J. Sol. St. Chem., 1988, **77**, 192.
11. Morosin B. et al. Physica C, 1988, 587.
12. Hervien M. et al. J. Sol. St. Chem., 1988, **75**, 212.
13. Beno M.A. et al. Appl. Phys. Lett., 1987, **51**, 367.