

АТОМНАЯ СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ ДО И ПОСЛЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЕ СОСТОЯНИЕ

*М.К.Бломберг, М.Ю.Мерисало, В.Н.Молчанов¹⁾, Р.А.Тамазян¹⁾,
В.И.Симонов¹⁾*

Физический факультет Хельсинского Университета

¹⁾*Институт кристаллографии РАН*

117333, Москва

Поступила в редакцию 20 марта 1992 г.

Методом рентгеноструктурного анализа проведено уточнение атомного строения монокристаллов Tl -фазы 2212 при 296, 160 и 60 К. Переход в сверхпроводящее состояние сопровождается заметными смещениями атомов TlO -слоя и аномальными изменениями в CuO_2 -пирамидах. Макросимметрия кристалла при этом фазовом переходе остается тетрагональной. Локальные ромбические искажения структуры, связанные со смещениями атомов Tl , имеют место до и после фазового перехода.

В системе Tl - Ba - Ca - Cu - O идентифицировано 8 фаз с общей химической формулой $Tl_mBa_2Ca_{n-1}O_{2n+m+2}$, где $m = 1, 2$; $n = 1, 2, 3, 4$ с температурами перехода в сверхпроводящее состояние от 80 до 120 К¹⁻⁶. Все фазы имеют близкие значения параметров $a = b \approx 3,85 \text{ \AA}$, и резко различаются по параметрам c . Последние имеют характерные для каждой из фаз состава $[m, n]$ значения: $[1, 1] - 6,69$; $[1, 2] - 12,73$; $[1, 3] - 15,87$; $[1, 4] - 19,10$; $[2, 1] - 23,15$; $[2, 2] - 29,39$; $[2, 3] - 36,26$; $[2, 4] - 42,00 \text{ \AA}$. Большая часть структурных исследований Tl -фаз выполнена на керамических образцах^{5,7-9}. Вопрос об атомных перестройках в процессе фазового перехода в сверхпроводящее состояние для этих фаз остается дискуссионным. В данной работе проведено рентгеноструктурное исследование монокристалла $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ с $T_c = 110 \text{ K}$ до и после перехода в сверхпроводящее состояние. Кристаллы выращены и обследованы в ИФТТ РАН. Методы выращивания, результаты измерения проводимости и структурного исследования при комнатной температуре опубликованы в¹⁰.

Рентгеновский дифракционный эксперимент в данной работе проведен на четырехкружном дифрактометре фирмы HUBER-5042, (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, $\omega/2\theta$ сканирование, $\sin \vartheta/\lambda \leq 1,22$), оснащенный гелиевой приставкой Displex-202 замкнутого типа с двумя циклами охлаждения. Измерения интегральных интенсивностей выполнены на сферическом образце диаметром 0,226 мм, при температурах 290, 160 и 60 К и позволили зарегистрировать соответственно 1844, 1408 и 1482 рефлекса. Анализ дифракционной картины подтвердил тетрагональную группу симметрии кристалла $I4/mmm$. Параметры элементарной ячейки были $a = 3,8545(3)$, $c = 29,317(2) \text{ \AA}$; $a = 3,8501$, $c = 29,261(2) \text{ \AA}$; $a = 3,8486(4)$, $c = 29,232(2) \text{ \AA}$ при 296, 160 и 60 К соответственно. В работах^{5,7,9} методами электронографии в ряде Tl -сверхпроводников обнаружены спутательные рефлексы, указывающие на присутствие модуляции в структурах. В нашем случае дифракции рентгеновского излучения спутательные рефлексы не обнаружены даже при специальном сканировании обратного пространства.

В качестве исходной для уточнения атомной структуры монокристалла $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ (2212) взята модель из работ¹¹⁻¹⁴. Уточнение структурных параметров проводилось методом наименьших квадратов с контролем результатов по разностным синтезам электронной плотности. Сильно коррелирующие параметры уточнялись с использованием пошагового сканирования¹⁵. Заключительные, обычный и весовой, факторы расхождений: R/R_w оказались

равны 0,0244/0,0232 (296 K); 0,0292/0,0272 (160 K) и 0,0307/0,0294 (60 K). Уточненные координаты базисных атомов и их эквивалентные тепловые параметры приведены в табл.1.

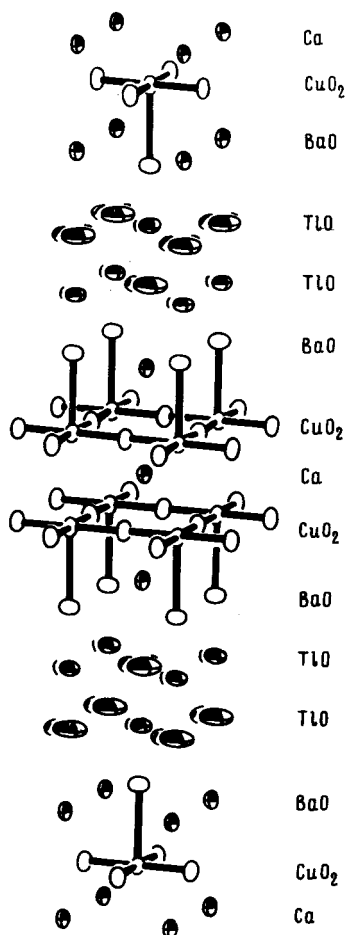
Таблица 1. Координаты базисных атомов, коэффициенты заполнения позиций q , эквивалентные тепловые параметры $B_{\text{эКВ}}$. Строки 1-3 отвечают температурам 296, 160 и 60 K

| Атом | q | x/a | y/b | z/c | $B_{\text{эКВ}}$ |
|------------------|-----------|----------|----------|------------|------------------|
| Tl | 0,923(4) | 0,516 | 0,516 | 0,21365(2) | 1,57(2) |
| | 0,888(4) | 0,51075 | 0,51075 | 0,21350(2) | 1,18(2) |
| | 0,900(4) | 0,5165 | 0,5165 | 0,21357(2) | 0,98(2) |
| Ba | 1,0 | 0,0 | 0,0 | 0,12157(2) | 0,82(2) |
| | 1,0 | 0,0 | 0,0 | 0,12138(1) | 0,50(2) |
| | 1,0 | 0,0 | 0,0 | 0,12147(2) | 0,45(2) |
| (Ca,Tl) | 0,88+0,12 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,74(4) |
| | 0,89+0,11 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,41(5) |
| | 0,87+0,13 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,40(4) |
| Cu | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 0,05402(4) | 0,58(3) |
| | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 0,05395(3) | 0,36(2) |
| | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 0,05387(4) | 0,32(2) |
| O1 | 1,0 | 0,0 | 0,5 | 0,0526(1) | 1,0(1) |
| | 1,0 | 0,0 | 0,5 | 0,0526(1) | 0,6(1) |
| | 1,0 | 0,0 | 0,5 | 0,0526(2) | 0,6(1) |
| O2 | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 0,1456(3) | 1,5(2) |
| | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 0,1448(2) | 1,0(3) |
| | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 0,1452(3) | 0,9(2) |
| O3 ²⁾ | 1,0 | 0,575(3) | 0,575(3) | 0,2808(5) | 2,7(4) |
| | 1,0 | 0,566(4) | 0,566(4) | 0,2821(3) | 2,2(3) |
| | 1,0 | 0,568(4) | 0,568(4) | 0,2815(7) | 2,4(4) |

²⁾Тепловые параметры атома O3 уточнены в изотропном приближении.

Основные результаты данного структурного исследования сводятся к следующему. Атомы Ca в своих кристаллографических позициях (0;0;0) с вероятностью 0,12 изоморфно замещены атомами Tl. При этом атомы Tl свою основную позицию вблизи точки (0,5; 0,5; 0,213) заселяют с вероятностью 0,90. Не исключено, что 10% вакантных по атомам Tl мест изоморфно заняты более легкими атомами Cu, как это было указано в ¹⁰. Однако точность наших экспериментальных данных не дает надежного подтверждения вхождения на эти места меди или каких-либо других атомов. Существенной особенностью структуры является смещение атомов Tl с оси четвертого порядка (см. табл.1). Одновременно с атомами Tl смещаются кислороды O3, координирующие таллий и входящие в полиэдры бария. Эти смещения понижают локальную симметрию структуры до ромбической. При этом ромбические области кристалла развернуты одна относительно другой на 90° и статистически сохраняют тетрагональную симметрию для макрокристалла. Формально ситуация не отличается от обычного двойникования. Однако выполненный нами специальный анализ профилей дифракционных отражений не выявил расщепления пиков. Аналогичная ситуация ранее была обнаружена в монокристаллах макроскопически тетрагональной фазы соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ¹⁶. Отсутствие расщепления может быть обусловлено концентрацией вакансий на границах блоков и сбрасыванием на них напряжений. Размеры областей локальной ромбической симметрии нашими методами не поддаются определению.

Атомы Tl в исследуемой структуре расположены в искаженном октаэдре из атомов O с тремя парами расстояний Tl-O ~ 2,00; 2,35 и 2,83 Å. Такая



Атомная модель структуры $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$

координация является типичной для таллия^{13,17}. Атомы меди находятся в тетрагональных пирамидах с расстояниями Cu–O1 до четырех кислорода основания пирамиды $\sim 1,93 \text{ \AA}$ и существенно большим и наиболее резко зависящим от температуры расстоянием Cu–O2 до апикального кислорода $\sim 2,683(8)$ при $T = 296 \text{ K}$; $2,658(8)$ при $T = 160 \text{ K}$; $2,670(7) \text{ \AA}$ при $T = 60 \text{ K}$. Координационный полиэдр атома Ca представляет собой укороченную квадратную призму, высота которой меньше бокового ребра на $0,55 \text{ \AA}$. Наибольшим по объему в структуре является полиэдр $[BaO_9]$ с набором расстояний Ba–O от $2,78$ до $2,89 \text{ \AA}$. Характер тепловых колебаний атомов в структуре представлен эллипсоидами на рисунке.

Фазовый переход в сверхпроводящее состояние не сопровождается изменением симметрии и метрики решетки кристалла. Тем не менее некоторые структурные параметры в области перехода имеют аномальную температурную зависимость. Поведение основных межатомных расстояний в структуре при изменении температуры до и после фазового перехода представлено в табл.2. Максимальное изменение при фазовом переходе испытывает расстояние Cu–O2, которое при охлаждении от 296 до 160 K естественно уменьшается от $2,683(8)$ до $2,658(8) \text{ \AA}$, а при переходе в сверхпроводящее состояние вновь возрастает до $2,670(7) \text{ \AA}$ при $T = 60 \text{ K}$. Аномалия в поведении межатомных расстояний имеет место и для взаимного расположения соседних CuO_2 -слоев. При температурах

296, 160, 60 К расстояние между слоями в структуре составляет 3,084; 3,076; 3,077 Å. Выход атомов Cu из своего кислородного слоя при понижении температуры уменьшается монотонно 0,042 Å; 0,041 Å; и более резко до 0,036 Å. Как известно из литературы расстояние Cu-O₂, выход атома Cu из кислородного слоя и температура фазового перехода в сверхпроводящее состояние сильно коррелируют друг с другом. Эти структурные характеристики определяются валентным состоянием атомов Cu и O. Например, в кристаллической структуре TlBa₂LaCu₂O₇¹⁷, которая вообще не переходит в сверхпроводящее состояние (формальная валентность атома меди Cu²⁺), расстояние Cu-O₂ 2,452(5) Å сильно укорочено по сравнению с аналогичными расстояниями в кристаллах, переходящих в сверхпроводящее состояние. Выход атома Cu из кислородного слоя на 0,180 Å в структуре TlBa₂LaCu₂O₇ существенно увеличен по сравнению со сверхпроводящими фазами. Аномальные изменения структурных параметров, характеризующих строение слоя CuO₂ и отстояние апикального кислорода O₂, связаны с фазовым переходом в сверхпроводящее состояние и надежно фиксируются рентгеновским дифракционным экспериментом. При анализе структурных изменений необходимо поведение слоя CuO₂ рассматривать в совокупности с апикальными кислородами O₂.

Таблица 2. Основные межатомные расстояния в структуре Tl₂Ba₂CaCu₂O₈

| Катион | Анион | Расстояние | | | Число связей |
|--------|-------|------------|----------|----------|--------------|
| | | 296 К | 160 К | 60 К | |
| Tl | O2 | 1,998(8) | 2,012(6) | 2,000(6) | 1 |
| | O3 | 2,00(1) | 2,03(1) | 2,00(1) | 1 |
| | O3 | 2,32(2) | 2,37(1) | 2,355(9) | 2 |
| | O3 | 2,85(1) | 2,81(1) | 2,840(8) | 2 |
| Ba | O1 | 2,793(3) | 2,786(2) | 2,784(1) | 4 |
| | O2 | 2,815(2) | 2,807(3) | 2,808(1) | 4 |
| | O3 | 2,89(2) | 2,85(1) | 2,86(1) | 1 |
| Cu | O2 | 2,683(8) | 2,658(8) | 2,670(7) | 1 |
| | O1 | 1,928(1) | 1,926(1) | 1,925(1) | 4 |
| Ca | O1 | 2,468(3) | 2,464(2) | 2,464(2) | 8 |

Авторы благодарны Р.П.Шибасовой и М.П.Кулакову за любезно предоставленные для структурного исследования монокристаллы и обсуждение результатов.

1. Z.Z.Sheng, and A.M.Hermann, *Nature* **332**, 138 (1988).
2. R.M.Hazen, L.W.Finger, R.J.Angel et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1657 (1988).
3. S.S.Partsin, V.Y.Lee, E.M.Engler et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2539 (1988).
4. C.C.Torardi, M.A.Subramanian, J.C.Calabrese et al., *Science* **240**, 631 (1988).
5. S.S.P.Parkin, V.Y.Lee, A.I.Nazzal et al., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 750 (1988).
6. M.Hervieu, A.Maignan, C.Martin et al., *Mod. Phys. Lett. B* **2**, 1103 (1988).
7. S.S.P.Parkin, V.Y.Lee, A.I.Nazzal et al., *Phys. Rev. B* **38**, 6531 (1988).
8. K.Yvon, and M.Francois, *Z. Phys. B. Cond. Mat.* **78**, 413 (1989).
9. R.V.Beyers, S.S.P.Parkin, V.Y.Lee et al., *IBM J.Develop* **33**, 228 (1989).
10. Л.А.Мурадян, В.Н.Молчанов, Р.А.Тамазян и др. Сверхпроводимость: физика, химия, техника **4**, 277 (1991).
11. M.A.Subramanian, J.C.Calabrese, C.C.Torardi et al., *Nature* **332**, 420 (1988).
12. M.Onoda, S.Kondon, K.Fukuda, M.Sato, *Jap. J. Appl. Phys* **27**, L1234 (1989).
13. Y.Gao, R.Li, P.Coppens et al., *Acta Cryst. A* **45**, FC11 (1989).
14. D.E.Coх, C.C.Torardi, M.A.Subramanian et al., *Phys. Rev. B* **38**, 6624 (1988).
15. Л.А.Мурадян, С.Ф.Радаев, В.И.Симонов, *Методы структурного анализа*, М.: Наука, 1989, 5.
16. В.Н.Топников, В.И.Симонов, Л.А.Мурадян и др. Письма в ЖЭТФ **46**, 457 (1987).
17. В.Н.Молчанов, Р.А.Тамазян, В.И.Симонов и др., *Кристаллография*, в печати.