

УДК 538.945:548.736

©1994

НОВЫЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СВЕРХПРОВОДНИК $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{CaCu}_3\text{O}_{14+x}$, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ДЕФЕКТНОСТЬ КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКИ

А.А.Левин, Ю.И.Смолин, Ю.Ф.Шепелев, А.А.Буш, Б.Н.Романов

Определена кристаллическая структура нового высокотемпературного сверхпроводника $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{CaCu}_3\text{O}_{14+x}$ ($\text{AgK}\alpha$, $a = 5.411(2)$, $b = 5.417(3)$, $c = 27.75(1)$ Å, пространственная группа $Fbmm$, $R = 8.80\%$, $R_w = 11.92\%$, $248F(nkl)$). В структуре имеются два типа медь-кислородных слоев с разной координацией атомов Cu по кислороду. Одиночные слои BiO сдвоенного слоя $(\text{BiO})_2$ отличаются по своему строению. С использованием перколяционных представлений проведено сопоставление сверхпроводящих свойств и дефектности катионной подрешетки нового сверхпроводника.

К настоящему времени в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O наиболее широко изучены сверхпроводящие фазы состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+6+x}$ с $n = 0$ (в кратком обозначении Bi-2201), $n=1$ (Bi-2212) и $n=3$ (Bi-2223), синтез которых впервые описан в [1,2]. Структуры этих соединений исследовались как рентгенографически на монокристаллах, так и нейтронографически на порошках (см., например, [3-8] по Bi-2201, [8-14] по Bi-2212 и [15,16] по Bi-2223). Установлено, что структуры этих соединений являются слоистыми перовскитоподобными и различаются лишь количеством и последовательностью расположения перовскитоподобных слоев и сдвоенных слоев $(\text{BiO})_2$. Все они имеют примерно одинаковые параметры элементарной ячейки $a \approx b \approx 5.4$ Å и различаются по величине параметра c , который составляет соответственно $c \approx 24.4$, 30.7 и 37.1 Å у соединений Bi-2201, Bi-2212 и Bi-2223.

Структуры всех этих сверхпроводников содержат медь-кислородные слои, но с разной координацией катионов Cu атомами O. Медь-кислородные слои CuO_4 в Bi-2201, обладающем температурой сверхпроводящего перехода $T_c \approx 9 \div 22$ K, составлены из дипирамид CuO_6 , характеризующихся четырьмя расстояниями Cu-O 1.9 Å в основании дипирамид и двумя расстояниями Cu-O ≈ 2.5 Å от атомов Cu до атомов O в вершинах дипирамид. В структуре Bi-2212 ($T_c \sim 75 \div 95$ K) медь-кислородные слои CuO_3 состоят из пирамид CuO_5 с четырьмя расстояниями Cu-O ~ 1.9 Å в основании пирамид и одним расстоянием Cu-O ~ 2.4 Å до атомов O в их вершинах. На элементарную ячейку Bi-2223 ($T_c \sim 105 \div 110$ K) приходится два пирамидальных, как в

структуре Bi-2212 , слоя CuO_3 и два слоя CuO_2 с квадратноплоскостной координацией катионов Cu четырьмя атомами O , расположенными в плоскости слоя CuO_2 на расстояниях $\approx 1.9 \text{ \AA}$.

Симметрия элементарной ячейки у соединений Bi-2212 , Bi-2223 хорошо описывается в ромбической сингонии с использованием пространственной группы (пр.гр.) $Amaa$ (или $Bbmb$ в других кристаллографических осях) или ее нецентросимметричного аналога $A2aa$ ($Bb2b$) [8-11,16,17]. В [15] структура фазы Bi-2223 определена в пр.гр. $Amta$ ($Bmmb$). В [18] сообщается о приготовлении полиморфной модификации Bi-2223 ($T_c = 102 \text{ K}$) с параметром $c = 36.8 \text{ \AA}$ ромбической элементарной ячейки и пр.гр. $F2dd$. Симметрия элементарной ячейки Bi-2201 также может быть описана в ромбической сингонии, пр.гр. $Amaa$ ($Bbmb$) или $A2aa$ ($Bb2b$) [3,8]. Однако если учесть существующие сателлитные отражения, обусловленные несоразмерной модуляцией структуры Bi-2201 , то симметрия понижается до моноклинной для базовой элементарной ячейки с теми же параметрами и углом моноклинности $\beta = 90^\circ$, пр.гр. $A2/a$ или Aa [5-7].

Структуры всех этих соединений являются одномерно-модулированными. Модуляция их характеризуется волновым вектором $\mathbf{q} = q_1 \mathbf{a}^* + q_3 \mathbf{c}^*$ (в установке A -ячейки). Компоненты q_1 волнового вектора модуляции в соединениях Bi-2201 , Bi-2212 (нелегированных) практически одинаковы и составляют $q_1 = 0.20 \div 0.23$ [4-7,12-14]. Соединение Bi-2223 может быть получено лишь при вхождении небольшого количества атомов Pb в структуру, и модуляция Bi-2223 характеризуется большим периодом: $q_1 = 0.117 \div 0.139$ [16,18]. Компонента q_3 волнового вектора модуляции структуры Bi-2201 может быть равна 0.00, 0.33, 0.40, 0.47, 0.62 [4-7]. Волновой вектор модуляции структур Bi-2212 и Bi-2223 не имеет, как правило, нецелой компоненты q_3 [12-14,16,18], хотя в [19] сообщается о синтезировании модификации соединения Bi-2212 , имеющего $q_3 = 0.80$. Модулированная структура соединений Bi-2201 , Bi-2212 определялась с использованием суперпространственных групп симметрии [4-6,12,13] и в приближении соразмерной сверхячейки (моноклинной для Bi-2201 , орторомбической для Bi-2212) [7,14]. В [17] методом структурной электрографии с использованием четырехмерной суперпространственной группы симметрии проведено определение модулированной структуры монокристалла Bi-2223 .

Кроме вышеописанных первых трех членов ряда соединений с общей формулой $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+6+x}$ ($n=0, 1, 2$) в многофазных пленках и порошках были идентифицированы соединения Bi-2234 ($n=3$) [20-26] и Bi-2245 ($n=4$) [25,26]. Отдельное существование этих фаз подтверждено методами рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа, электронной микроскопии и электронной дифракции. Установлено, что эти фазы, как и Bi-2223 , стабилизируются вхождением небольшого количества атомов Pb в структуру. Симметрия и модуляция ($q_1=0.106$ [23]) структуры этих фаз такая же, как у Bi-2223 . Соединение Bi-2234 характеризуется параметром $c \approx 43.5 \text{ \AA}$ и обладает $T_c = 90 \div 95 \text{ K}$, а Bi-2245 имеет $c \approx 50.0 \text{ \AA}$ и $T_c = 75 \text{ K}$. На элементарную ячейку во всех этих соединениях ($n=0-4$) приходится четное количество медь-кислородных слоев.

В [27,28] сообщается о приготовлении и изучении методами рентгенофазного анализа и электронной дифракции многофазных порошков, содержащих соединения состава $\text{Bi}_4(\text{Sr,Ca})_5\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi-4413 в идеальном составе), $\text{Bi}_4(\text{Sr,Ca})_7\text{Cu}_5\text{O}_y$ (Bi-4435) и $\text{Bi}_4(\text{Sr,Ca})_9\text{Cu}_7\text{O}_y$ (Bi-4457). Эти соединения были отнесены к тетрагональной сингонии и имели параметры элементарной ячейки $a = b \approx 3.84 \text{ \AA}$ и параметр $c = 28.58, 33.89$ и 39.61 \AA у Bi-4413 (пр.гр. $P4/mmm$), Bi-4435 (пр.гр. $P4/mmm$) и Bi-4457 (пр.гр. $I4/mmm$) соответственно. На основе кристаллохимического рассмотрения предположено, что на элементарную ячейку в структурах этих соединений приходится нечетное количество медь-кислородных слоев. Сверхпроводящие монокристаллы фазы Bi-4413 впервые получены в [29,30]. Проведенные в [31] рентгенографические исследования методом порошка и рентгенгонометрические исследования на монокристалле этой фазы показали принадлежность исследованных кристаллов к ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 5.413(3)$, $b = 5.413(3)$, $c = 27.72(1) \text{ \AA}$, пр.гр. Sm . Обнаружено, что кристаллы этой фазы являются несоразмерно-модулированными с волновым вектором модуляции $q = 0.214(5)a^* + 0.80(5)c^*$. Как это имеет место в структуре фазы Bi-2201, вследствие наличия несоразмерной компоненты вектора модуляции вдоль c^* истинная симметрия базовой ячейки понижается до моноклинной с пр.гр. Cm или $C2/m$ при тех же значениях параметров элементарной ячейки a, b, c и угле моноклинности $\beta = 90^\circ$.

Все рассмотренные выше перовскитоподобные слоистые соединения из системы Bi-Sr-Ca-Cu-O можно объединить в один ряд с общей формулой $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{Ca}_m\text{Cu}_{m+2}\text{O}_{2m+12+z}$ ($m = 0-6, 8$). Структуры фаз этого ряда содержат вдвоенные слои $(\text{BiO})_2$ и различаются количеством медь-кислородных и Ca-слоев и соответственно величиной параметра c . Кроме соединений этого ряда, в [27] сообщается о приготовлении и кристаллохимическом исследовании многофазных порошков, содержащих фазы $\text{BiSr}_2\text{CuO}_y$ и $\text{Bi}(\text{Sr,Ca})_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($T_c = 90 \text{ K}$) с параметрами элементарной ячейки $a = b \approx 3.8 \text{ \AA}$ и $c = 9.46$ и 11.63 \AA соответственно, структуры которых предположительно содержат одиночные слои BiO.

Таким образом, к настоящему времени структура только трех фаз: Bi-2201 ($m=0$), Bi-2212 ($m=2$) и Bi-2223 ($m=4$) была определена на монокристаллах рентгенографически и методом структурной электронографии или нейтронографически на порошках. В данной статье приводятся результаты определения на монокристалле структуры нового высокотемпературного сверхпроводника Bi-4413 ($m=1$). С использованием перколяционных моделей проводится сопоставление дефектности катионной подрешетки и сверхпроводящих свойств этой фазы.

1. Экспериментальная часть

Кристаллы $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{CaCu}_3\text{O}_{14+x}$, выращенные методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом (синтез подробно описан в [29,30]), имели вид тонких пластин. Изучение температурных зависимостей электрического сопротивления, а также магнитного момента, проведенное на монокристаллах и текстурированных образцах, показало, что эта фаза является сверхпроводящей с температурой начала

сверхпроводящего перехода $T_c = 92$ К и шириной перехода $\Delta T_c = 8$ К [30]. Для проведения структурных исследований из этой партии отобран монокристалл с размерами $0.50 \times 0.16 \times 0.03$ мм. Предварительное исследование, выполненное на дифрактометре, показало наличие несоразмерной модуляции структуры данного кристалла. Как и в Bi-2212 [12-14], главные рефлексы, определяющие орторомбическую базовую элементарную ячейку с параметрами $a = 5.411(2)$, $b = 5.417(3)$, $c = 27.75(1)$ Å, сопровождаются системой сателлитов первого и второго порядков в позициях, описываемых вектром несоразмерной модуляции $q = 0.213(4)b^*$. Сателлитные рефлексы шире, чем базовые, и вытянуты вдоль оси c . Специально проведенное тестирование сателлитных рефлексов не показало в пределах погрешности наличия несоразмерной компоненты q_3 вектора модуляции вдоль направления c^* .

Интенсивности рентгеновских отражений измерены на трехкружном автоматическом дифрактометре. С целью уменьшения поглощения использовалось монохроматизированное $\text{AgK}\alpha$ -излучение ($\lambda = 0.56083$ Å). Более подробное изложение экспериментальной методики можно найти в [11]. Вращением кристалла вокруг оси a измерены интенсивности восемь слоевых линий ($h = 0-7$) одного октанта обратного пространства до $\sin \theta/\lambda = 0.739$ Å⁻¹. Учет фона и нахождение интегральных интенсивностей проводились методом профильного анализа [32]. Интенсивности исправлялись на LP-фактор. Учет поглощения выполнен численным интегрированием ($\mu = 325$ см⁻¹). Экспериментальный набор составил 248 неэквивалентных рефлексов базовой ячейки с $I > 2\sigma(I)$. Анализ показал, что на нижних слоевых линиях ($h = 0-2$) систематические погасания рефлексов (за исключением четырех слабых отражений) удовлетворяют пр. гр. $Cmmb$. Это та же самая пространственная группа, что и предлагаемая в [31], если провести перестановку кристаллографических осей в соответствии с установкой, принятой в [31]. Однако на верхних слоевых линиях имеется еще 56 отражений, нарушающих условия погасания этой пространственной группы. Определение базовой структуры Bi-4413 было проведено прямыми методами по кристаллографическому комплексу программ AREN-90 [33] в симметрии одной из возможных пр.гр. $Pbmm$. Позиции атомов Bi, Sr и Cu найдены из E -синтеза электронной плотности. Атомы Са локализованы из последующего синтеза Фурье, а позиции атомов O определены из разностных синтезов. Структурные параметры атомов уточнялись методом наименьших квадратов (МНК) по модифицированной программе ORLSF [34] в блочно-полноматричном приближении. Использовались атомные факторы атомов с поправкой на дисперсию [35] и весовая схема Крукшенка [36]. Заполнения катионных позиций уточнены МНК по ограниченному массиву $F(hkl)$ с $\sin \theta/\lambda < 0.30$ Å⁻¹, чтобы уменьшить корреляцию между заселенностью и тепловыми параметрами атомов. На последних циклах МНК уточнение заселенностей позиций проводилось по полному набору $F(hkl)$. Коэффициент заполнения позиции Sr(2) в процессе уточнения не отличался в пределах погрешности от единицы ($P(\text{Sr}(2))=1.02(2)$), поэтому в последнем цикле МНК он был зафиксирован равным единице. Уточнение температурных параметров

1) Кратности позиций (m), их коэффициенты заполнения (P), координаты атомов, эквивалентные изотропные температурные факторы ($B_{\text{eqv}} = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$) атомов Bi и Cu и изотропные температурные факторы остальных атомов в ячейке Bi-4413

Атом	m	P	x/a	y/b	z/c	$B, \text{\AA}^2$
Bi(1)	8l	0.453(5)	0.249(2)	0.703(2)	0.2785(2)	6.7(2)
Bi(2)	8l	0.480(6)	0.214(1)	0.195(1)	0.1620(2)	4.7(2)
Sr(1)	4k	0.81(2)	0.240(3)	0.25	0.3764(4)	5.2(3)
Sr(2)	4k	1.00	0.226(3)	0.75	0.0625(3)	5.6(2)
Cu(1)	4k	0.91(3)	0.241(4)	0.75	0.4395(5)	4.1(4)
Cu(2)	2e	0.92(4)	0.234(8)	0.25	0	6.9(8)
Ca	2f	1.41(6)	0.290(4)	0.25	0.5	3.2(4)
O(1)	4g	1	0	0	0.428(3)	7.5(24)
O(2)	4h	1	0.5	0	0.448(3)	5.8(19)
O(3)	2c	1	0.5	0	0	4.1(22)
O(4)	2a	1	0	0	0	6.8(37)
O(5)	8l	0.5	0.854(11)	0.298(17)	0.345(2)	2.9(12)
O(6)	4k	1	0.214(11)	0.25	0.086(2)	3.1(11)
O(7)	8l	0.5	0.560(23)	0.948(33)	0.256(3)	6.9(32)
O(8)	4k	1	0.825(15)	0.25	0.161(2)	4.9(16)

Таблица 2

Межатомные расстояния (\AA)
катион-кислород в структуре Bi-4413

Bi(1) — O(5)	1.93(6)	Bi(2) — O(6)	2.14(5)
Bi(1) — O(7)	1.97(13)	Bi(2) — O(8)	2.12(8)
Bi(1) — O(7)'	2.24(16)	Bi(2) — O(8)'	2.42(1)
Sr(1) — O(1)	2.36(6) \times 2	Sr(2) — O(3)	2.65(1) \times 2
Sr(1) — O(2)	2.78(5) \times 2	Sr(2) — O(4)	2.52(1) \times 2
Sr(1) — O(5)	2.28(6)	Sr(2) — O(6)	2.47(6)
Sr(1) — O(5)'	2.65(9) \times 2	Sr(2) — O(6)'	2.78(1) \times 2
Sr(1) — O(5)''	3.44(6)	Sr(2) — O(6)''	3.09(6)
Sr(1) — O(7)	3.67(11)	Sr(2) — O(8)	2.74(6)
Cu(1) — O(1)	1.91(2) \times 2	Cu(2) — O(3)	1.98(3) \times 2
Cu(1) — O(2)	1.96(2) \times 2	Cu(2) — O(4)	1.85(3) \times 2
Cu(1) — O(5)	2.68(6)	Cu(2) — O(6)	2.38(5) \times 2
Ca — O(1)	2.88(7) \times 4		
Ca — O(2)	2.29(5) \times 4		

атомов показывало, что наибольшую анизотропию тепловых смещений имеют атомы Bi и Cu. Эти атомы были уточнены с анизотропными температурными параметрами, а остальные атомы — с изотропными.

Уточнение модели, когда атомы Bi и координирующие их атомы O располагались на плоскостях симметрии, приводило к повышенным значениям тепловых факторов атомов Bi(1), Bi(2), O(5) и O(7) при значениях факторов расходимости $R = 10.18\%$, $R_w = 14.05\%$. Кристаллохимическое рассмотрение расстояний и углов в координационных полиэдрах атомов Bi, а также разностные синтезы электронной плотности показывали, что эти атомы должны быть сдвинуты с плоскостей симметрии. Размещение каждого из этих атомов по двум близкорасположенным позициям с коэффициентом заполнения 0.5 привело к существенному падению R -факторов и реальным значениям температурных параметров. Окончательные значения факторов расходимости, достигнутые в пр. гр. $Pbmm$, составляют $R = 8.80\%$, $R_w = 11.92\%$ по $248 F(nkl)$. Уточнение структуры в других возможных пространственных группах не привело к заметному понижению R -факторов, поэтому окончательно для описания структуры монокристалла Bi-4413 была выбрана пр. гр. $Pbmm$. Результаты уточнения в данной группе приведены в табл. 1. В табл. 2 даются межатомные расстояния в координационных полиэдрах катионов.

2. Обсуждение результатов

1) Кристаллическая структура Bi-4413. Координационные полиэдры катионов. Схема строения элементарной ячейки $Bi_4Sr_4CaCu_3O_{14+x}$ приведена на рис. 1. Из этого рисунка видно, что структура данного соединения является слоистой перовскитоподобной и, как и известные структуры сверхпроводников Bi-2201, Bi-2212 и Bi-2223, содержит вдвойне слои $(BiO)_2$. Эти слои $(BiO)_2$ разделяют перовскитоподобные блоки двух типов, один из которых $[Sr-CuO_3-Ca-CuO_3-Sr]$ подобен по своему строению соответствующему блоку в структуре Bi-2212, а другой $[Sr-CuO_4-Sr]$ подобен такому же блоку в структуре Bi-2201.

Перовскитоподобный блок типа Bi-2212 содержит два зеркально-симметричных медь-кислородных слоя CuO_3 , в которых атомы меди Cu(1) имеют координационные полиэдры в виде пирамид CuO_5 с четырьмя расстояниями Cu-O 1.91(2)–1.96(2) Å (табл. 2) и одним более длинным расстоянием Cu-O 2.68(5) Å до атома O(5) в вершине пирамиды. Атомы Ca располагаются между пирамидальными слоями CuO_3 и имеют координационный полиэдр в виде искаженного куба с расстояниями Ca-O 2.29(5)–2.88(7) Å. Слой катионов Sr(1) располагается между слоями CuO_3 и $(BiO)_2$. Вершинные в координационных полиэдрах атомов Cu(1) атомы O(5) лежат в том же слое, что и атомы Sr(1). Как видно из табл. 2, катион Sr(1) координирован семью атомами O на расстояниях до 2.8 Å, четыре из которых расположены в плоскости оснований пирамид CuO_5 на расстояниях от атома Sr(1) 2.36(6)–2.78(5) Å и три атома O(5) являются вершинами этих пирамид с расстояниями Sr-O 2.28(6)–2.65(9) Å. Кроме этих трех атомов O(5) в плоскости слоя катионов Sr(1) имеется еще четвертый атом O(5) на существенно боль-

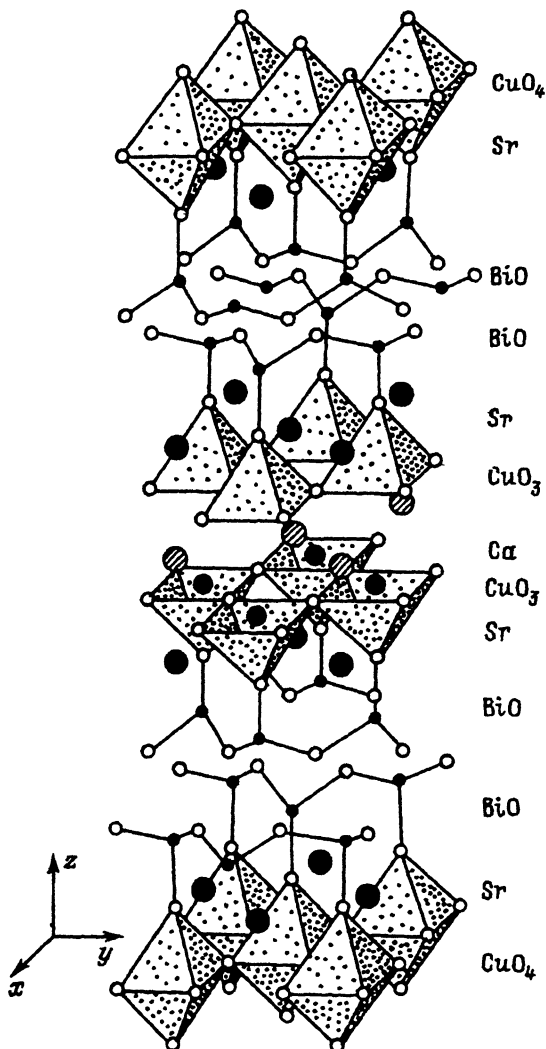


Рис. 1. Базовая ячейка $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{CaCu}_3\text{O}_{14+x}$.

шем расстоянии Sr–O 3.44(6) Å. Атомы O(7), находящиеся в соседнем слое BiO, также удалены от катионов Sr(1) на расстояние 3.67(11) Å.

Перовскитоподобный блок типа Bi-2201 содержит медь-кислородный слой CuO_4 , составленный из соединенных вершинами оснований дипирамид (искаженных октаэдров) CuO_6 с четырьмя расстояниями Cu(2)–O 1.85(3)–1.98(3) Å до атомов O в основаниях дипирамид и двумя расстояниями Cu(2) O 2.38(5) Å до атомов O(6) в их вершинах. По обе стороны от плоскости оснований дипирамид CuO_6 между слоями CuO_4 и $(\text{BiO})_2$ располагаются катионы Sr(2). Они координированы восемью атомами O, четыре из которых лежат в плоскости оснований дипирамид CuO_6 с расстояниями Sr–O 2.52(1)–2.65(1) Å. Три атома O(6), являющихся вершинными в дипирамидах CuO_6 и расположенных

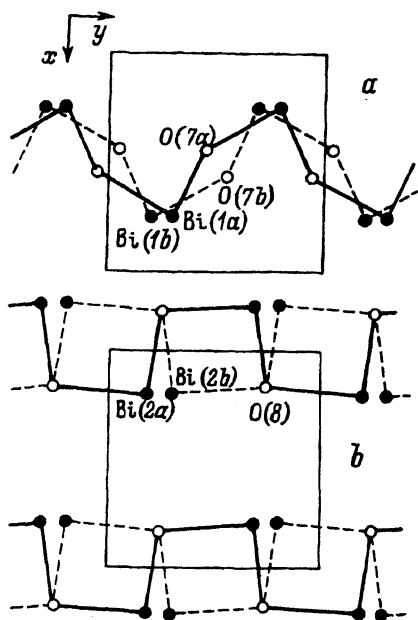


Рис. 2. Цепи Bi-O-Bi в слоях Bi(1)O (а) и Bi(2)O (б) базовой ячейки $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{CaCu}_3\text{O}_{14+x}$.

в той же плоскости, что и атомы $\text{Sr}(2)$, координируют их на расстояниях 2.47(6)–2.78(1) Å. Четвертый атом $\text{O}(6)$ располагается на несколько большем расстоянии 3.09(6) Å. В координацию атома $\text{Sr}(2)$ входит также атом $\text{O}(8)$ из соседнего слоя BiO на расстоянии 2.74(6) Å.

Как показало уточнение кристаллической структуры Bi-4413 , строение одиночных слоев BiO , составляющих двоянный слой $(\text{BiO})_2$, оказалось весьма различным в этом соединении в отличие от слоев $(\text{BiO})_2$ в структурах Bi-2201 , Bi-2212 , Bi-2223 , где они составлены из имеющих одинаковое строение одиночных слоев BiO . На рис. 2,а изображена проекция на плоскость (001) слоя Bi(1)O , расположенного вслед за слоем $\text{Sr}(1)$ перовскитоподобного блока типа Bi-2212 . Видно, что строение этого отдельного слоя BiO подобно строению слоя BiO базовой ячейки Bi-2212 [10,11]. Как и для Bi-2212 , сдвиг атомов $\text{Bi}(1)$ и координирующих их атомов $\text{O}(5)$ и $\text{O}(7)$ из плоскостей симметрии приводит к расщеплению позиций каждого из этих атомов на две заполненные на 50% позиции с расстояниями между ними $\text{Bi}(1)\text{-Bi}(1)'$ 0.51(2) Å, $\text{O}(5)\text{-O}(5)'$ 0.52(13) Å и $\text{O}(7)\text{-O}(7)'$ 2.15(25) Å. Эти расстояния, на которые разошлись позиции, несколько другие, чем соответствующие расстояния 0.571(2), 0.80(6) и 1.62(7) Å в Bi-2212 [11], что говорит об отличных от существующих в Bi-2212 амплитудах модуляционных смещений атомов в Bi-4413 . Анализ межатомных расстояний в слое Bi(1)O показывает наличие в нем цепочки $\text{Bi}(1)\text{-O}(7)\text{-Bi}(1)$, тянущейся вдоль оси b , период которой из-за модуляционных смещений атомов и возможных переплетений не совпадает с b . В результате этого в слое Bi(1)O базовой ячейки Bi-4413 , которая является проекцией модулированной структуры, как и в слое BiO базовой ячейки Bi-2212 [10,11], проявляются два варианта цепочки Bi-O-Bi (рис. 2,а) — a и b .

Строение слоя $\text{Bi}(2)\text{O}$, расположенного вслед за слоем $\text{Sr}(2)$ перовскитоподобного блока типа $\text{Bi}-2201$, изображено на рис. 2, *b*. Как и в слое $\text{Bi}(1)\text{O}$, сдвиг атомов $\text{Bi}(2)$ с плоскостей симметрии и размещение их с вероятностью 50% по двум близкорасположенным эквивалентным позициям с расстоянием $\text{Bi}(2)-\text{Bi}(2)'$ $0.59(1) \text{ \AA}$ позволяют рассмотреть в структуре слоя $\text{Bi}(2)\text{O}$ базовой ячейки $\text{Bi}-4413$ вдоль оси *b* два варианта цепочки $\text{Bi}(2)-\text{O}(8)-\text{Bi}(2)$ (рис. 2, *b*) — *a* и *b*. В отличие от координирующих катион $\text{Bi}(1)$ атомов $\text{O}(5)$ и $\text{O}(7)$ координирующие катион $\text{Bi}(2)$ атомы $\text{O}(6)$ и $\text{O}(8)$ не смещены с плоскостей симметрии. В результате этого, как можно видеть из рис. 2, геометрия цепочки $\text{Bi}(2)-\text{O}(8)-\text{Bi}(2)$ в слое $\text{Bi}(2)\text{O}$ несколько иная, чем цепочки $\text{Bi}(1)-\text{O}(7)-\text{Bi}(1)$ в слое $\text{Bi}(1)\text{O}$.

На рис. 1 схематически изображено лишь по одному варианту цепочек $\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}$ в слоях BiO . В табл. 2 даются расстояния для атомов $\text{Bi}(1)$, $\text{O}(5)$, $\text{O}(7)$ и $\text{Bi}(2)$, относящиеся к одной цепочке, выделенной сплошными линиями на рис. 2. Кроме приведенных в табл. 2 расстояний имеются также расстояния между атомами, относящимися к разным цепочкам $\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}$ (*a* и *b* на рис. 2): $\text{Bi}(1a)-\text{O}(5b)$ $2.00(6) \text{ \AA}$, $\text{Bi}(1a)-\text{O}(7b)$ $2.23(14) \text{ \AA}$, $\text{Sr}(1)-\text{O}(5b) \times 2$ $3.14(1) \text{ \AA}$. В результате расщепления позиций атомов удваивается по сравнению с приведенным в табл. 2 количество расстояний $\text{Sr}(1)-\text{O}(5)$, $\text{Sr}(1)-\text{O}(7)$, $\text{Cu}(1)-\text{O}(5)$, а также наблюдаются нереализуемые короткие контакты $\text{Bi}(1a)-\text{O}(7b)$ $1.83(15) \text{ \AA}$ и $\text{O}(7a)-\text{O}(7b)$ $0.86(21) \text{ \AA}$ между неполностью заселенными (с коэффициентами заполнения $P \leq 0.50$) позициями.

Как можно видеть из табл. 2, рис. 1 и 2, атомы $\text{Bi}(1)$ и $\text{Bi}(2)$ имеют зонтичную тригонально-пирамидальную координацию. В этом координационном полиэдре атом Bi располагается в вершине тригональной пирамиды, образованной катионом Bi , двумя атомами O в плоскости соответствующего слоя BiO и одним атомом O , который является мостиковым между катионами Bi и Cu . Подобная координация атомов Bi была обнаружена и в $\text{Bi}-2212$ [10,11]. Расстояния $\text{Bi}-\text{O}$ в координационных полиэдрах атомов $\text{Bi}(1)$ и $\text{Bi}(2)$ лежат в пределах $1.93(6)-2.24(16)$ и $2.12(8)-2.42(1) \text{ \AA}$ соответственно. Остальные расстояния $\text{Bi}-\text{O}$ существенно больше.

Таким образом, проведено определение структуры нового высокотемпературного сверхпроводника $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{CaCu}_3\text{O}_{14+x}$, обладающего $T_c = 84 \text{ K}$. В отличие от известных сверхпроводников $\text{Bi}-2201$, $\text{Bi}-2212$ и $\text{Bi}-2223$ элементарная ячейка $\text{Bi}-4413$ содержит нечетное количество медь-кислородных слоев: два слоя CuO_3 с пирамидальной координацией катионов меди и один слой CuO_4 с координационными полиэдрами атомов Cu в виде дипирамид (искаженных октаэдров). Другой характерной особенностью структуры $\text{Bi}-4413$ является то, что одиночные слои BiO , составляющие вдвойнный слой $(\text{BiO})_2$, имеют разное строение. Расщепление позиций атомов Bi и координирующих его атомов O в одном слое BiO и только позиций атомов Bi в другом слое BiO позволяет учесть несоразмерную модуляцию при определении средней структуры $\text{Bi}-4413$ и приводит к реальным межатомным расстояниям, реальным температурным факторам атомов и удовлетворительной величине *R*-факторов.

2) Дефектность катионной подрешетки. Как видно из табл. 1, коэффициент заполнения *P* позиции Ca боль-

ше единицы, что говорит о частичном замещении Са более тяжелыми катионами. Позиции остальных катионов, за исключением Sr(2), имеют коэффициенты заполнения $P < 1$, свидетельствующие о возможном существовании вакансий в этих позициях либо о частичной заселенности их более легкими катионами. Если предположить, что атомы Vi частично замещают катионы Са, то пересчет электронной плотности в предположении полного заполнения дает для позиции Са следующее заполнение: $0.87\text{Ca} + 0.13\text{Vi}$. В предположении полной заселенности кислородных позиций и присутствия вакансий в остальных катионных позициях, имеющих коэффициент заполнения $P < 1$, содержание базовой ячейки исследованного монокристалла Vi-4413 будет следующим: $2[\text{Vi}_{3.86}\text{Sr}_{3.62}\text{Ca}_{0.87}\text{Cu}_{2.74}\text{O}_{14}]$. Этот состав удовлетворительно согласуется с одним из приводимых в [30] составов фазы Vi-4413, определенных рентгеноспектральным микроанализом $\text{Vi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu} = 3.98:3.82:1.00:2.74$. Предположение других возможных частичных замещений (например, наличие атомов Са в позициях Sr(1) и (или) атомов Sr в позициях Са) приводит к валовым составам с содержанием Са, отличающимся почти в два раза от даваемого рентгеноспектральным микроанализом. Таким образом, можно полагать, что в позициях Sr(1) существуют катионные вакансии.

Ранее нами показано [11], что дырочная проводимость в медь-кислородных плоскостях CuO_3 сверхпроводника Vi-2212, обладающего $T_c = 75$ К, может возникнуть за счет катионных вакансий в позициях атомов Sr и Са, окружающих слой CuO_3 . В пользу этого предположения говорит также тот факт, что синтезированное бездефектное соединение $\text{Vi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ было несверхпроводящим (полупроводником), а образец $\text{Vi}_2\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ с наличием дефицита катионов Sr был сверхпроводником с $T_c = 80$ К [37]. Можно полагать, что и в новом сверхпроводнике Vi-4413 с почти такой же $T_c = 84$ К дырочная проводимость осуществляется в медь-кислородных плоскостях CuO_3 за счет катионных вакансий в позициях Sr(1) (и Са), окружающих эти плоскости.

В [38-41] показано, что наличие сверхпроводящих свойств в соединениях типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ коррелирует с существованием в структуре их медь-кислородного слоя бесконечного перколяционного проводящего кластера, состоящего из звеньев $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ с ненарушенным электронным строением связей $\text{Cu}-\text{O}$. Образование подобного кластера за счет существования катионных вакансий в позициях Sr рассмотрено в структуре Vi-2212 [11]. Подобное рассмотрение можно провести и в исследованной структуре Vi-4413. Без вакансий и катионных замещений в позициях Sr(1) и Са мостиковый атом О в звене $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ пирамидального слоя CuO_3 координирован четырьмя щелочноземельными катионами и связи $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ имеют одинаковое электронное строение. Вакансия в позиции Sr(1) (или Са), с одной стороны, приводит к появлению двух дырочных носителей в слое CuO_3 , компенсирующих отсутствие Sr^{2+} . С другой стороны, она изменяет («нарушает») электронное строение связей $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$, которые эта вакансия координирует. Замещающий атом Vi в позиции Са тоже «нарушает» электронное строение связей $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$, в окружение которых он входит. Если предположить, что проводимость идет по «ненарушенным» связям $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$, то бесконечный проводящий кластер в слое CuO_3 воз-

никнет, когда доля таких связей $Q = P(\text{Sr}(1))^2 \times P(\text{Ca})^2$ (здесь $P(\text{Sr}(1))$, $P(\text{Ca})$ — коэффициенты заполнения соответствующих позиций щелочноземельными катионами) превысит $Q_c = 0.50$ (перколяционный предел по связям для квадратной сетки [42, с. 140]). Отсюда легко получить первое ограничение: $P(\text{Sr}(1)) \times P(\text{Ca}) > 0.71$.

Бесконечный кластер по «ненарушенным» связям имеет вид нерегулярной сетки, в которой области с «нарушенными» связями образуют окна со средним размером $L = d/(Q - Q_c)^{1.33}$ (корреляционная длина кластера [42, с. 135]), где $d \approx 3.83 \text{ \AA}$ — среднее расстояние между урлами квадратной сетки, в которых расположены атомы Cu. Нами предположено, что для наличия сверхпроводящих свойств необходимо, чтобы корреляционная длина кластера была сравнима или больше корреляционной длины куперовской пары, которая составляет $\epsilon \sim 25 \text{ \AA}$ для сверхпроводников в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O [43, 44]. Отсюда легко получить верхний предел: $P(\text{Sr}(1)) \times P(\text{Ca}) < 0.86$. Для данного кристалла экспериментально найденные коэффициенты заполнения щелочноземельными катионами позиций Sr(1) и Ca составляют соответственно 0.81(2) и 0.87(6). Их произведение $P(\text{Sr}(1)) \times P(\text{Ca}) = 0.71(5)$ удовлетворительно согласуется с вышеприведенными оценками диапазона значений этой величины, в котором бесконечный проводящий кластер по связям Cu-O-Cu с ненарушенным электронным строением реализуется в пирамидальном слое CuO_3 .

Как видно из табл. 1, позиции Sr(2), расположенные выше и ниже дипирамидального слоя CuO_4 , полностью заполнены атомами Sr. По видимому, в исследованном кристалле этот медь-кислородный слой CuO_4 не является проводящим. Однако при наличии вакансий в позициях Sr(2) дырочная проводимость может возникнуть и в этом слое. Необходимые концентрации катионных вакансий в позиции Sr(2) для возникновения в слое CuO_4 бесконечного проводящего кластера можно рассчитать, используя теорию перколяции. В этом случае доля «ненарушенных» связей Cu-O-Cu, в которых атом O координирован щелочноземельными катионами, будет $Q = P(\text{Sr}(2))^4$. Действуя аналогичным образом, как это делалось выше для слоя CuO_3 , легко получить оценку диапазона существования бесконечного проводящего кластера в слое CuO_4 : $0.84 < P(\text{Sr}(2)) < 0.93$.

Как известно, в слоистых купратах сверхпроводимость осуществляется в медь-кислородных слоях. Высокотемпературные сверхпроводники Bi-2212, Bi-2223, в структуре которых [10, 16] есть медь-кислородные слои CuO_3 с пирамидальной координацией атомов Cu, обладают температурой сверхпроводящего перехода $T_c \sim 75 \div 110 \text{ K}$. Исследованный кристалл Bi-4413 обладает $T_c = 84 \text{ K}$, которую также можно связать с пирамидальными слоями CuO_3 . Слои CuO_4 с дипирамидальной координацией атомов меди имеются в структурах сверхпроводников $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, Bi-2201 [3], $\text{TlSr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_5$ [45], $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$ (Tl-2201) [46]. Все эти соединения, за исключением Tl-2201, имеют T_c от 9 до 50 K. Tl-2201 обладает T_c от 10 до 90 K, но, как показано методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [47], в образцах с $T_c \approx 80 \text{ K}$ существуют участки со структурой типа Tl-2212. Можно полагать, что и в соединении Bi-4413 при наличии дырок в слое CuO_4 и реализации в нем беско-

нечного проводящего перколяционного кластера по связям Cu-O-Cu с ненарушенным электронным строением этот медь-кислородный слой будет сверхпроводящим с $T_c < 50$ K.

Таким образом, катионные вакансии в позициях щелочноземельных катионов обеспечивают (по крайней мере отчасти) дырочную проводимость в медь-кислородных слоях соединения Bi-4413. Эти вакансии и замещения щелочноземельных катионов другими атомами, действуя как дефекты, создают перколяционную структуру в этих слоях. Наличие сверхпроводящих свойств у этих соединений коррелирует с существованием в структуре их медь-кислородных слоев бесконечного перколяционного проводящего кластера по связям Cu-O-Cu с ненарушенным электронным строением.

Следует подчеркнуть, что рассмотренная модель позволяет оценить только диапазон концентраций дефектов, внутри которого при выполнении других необходимых условий, определяемых электронной структурой, данное соединение может быть сверхпроводником. Величина же T_c , как известно, определяется концентрацией носителей в медь-кислородных слоях.

Список литературы

- [1] Michel C., Hervieu M., Borel M.M., Grandin A., Deslandes F., Provost J., Raveau B. // *Z.Phys. B: Condens. Matter.* 1987. V. 68. P. 421-423.
- [2] Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M., Asano T. // *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 27. N 2. P. 209-212.
- [3] Torardi C.C., Subramanian M.A., Calabrese J.C., Gopalakrishnan J., McCarron E.M., Morrissy K.J., Askew T.R., Flippen R.B., Chowdry U., Sleight A.W. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. N 1. P. 225-231.
- [4] Gao Y., Lee P., Ye J., Bush P., Petricek V., Coppens P. // *Physica C.* 1989. V. 160. N 5-6. P. 431-438.
- [5] Gao Y., Lee P., Graafsma H., Yeh J., Bush P., Petricek V., Coppens P. // *Chemistry Mater.* 1990. V. 2. N 3. P. 323-328.
- [6] Leligny H., Durčok S., Labbe P., Ledesert M., Raveau B. // *Acta Cryst. B.* 1992. V. 68. N 4. P. 407-418.
- [7] Onoda M., Sato M. // *Solid State Commun.* 1988. V. 67. N 8. P. 799-804.
- [8] Imai K., Nakai I., Kawashima T., Sueno S., Ono A. // *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 27. N 9. P. 1661-1664.
- [9] Bordet P., Capponi J.J., Chaillout C., Chenavas J., Hewat A.W., Hewat E.A., Hodeau J.L., Marezio M., Tholence J.L., Tranqui D. // *Physica C.* 1988. V. 156. N 1. P. 189-192.
- [10] Torardi C.C., Parise J.B., Subramanian M.A., Sleight A.W. // *Physica C.* 1989. V. 157. N 1. P. 115-123.
- [11] Левин А.А., Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Сапожникова Л.М., Головенчик Е.И., Санина В.А. // *ФТТ.* 1993. Т. 35. № 8. С. 2170-2178.
- [12] Petricek V., Gao Y., Lee P., Coppens P. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. N 1. P. 387-392.
- [13] Yamamoto A., Onoda M., Takayama-Muromachi E., Izumi F. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. N 7. P. 4228-4239.
- [14] Calestani G., Rizzoli C., Francesconi M.G., Andreetti G.D. // *Physica C.* 1990. V. 161. N 5-6. P. 598-606.
- [15] Sequeira A., Yakhmi J.V., Iyer R.M., Rajagopal H., Sastry P.V. P.S.S. // *Physica C.* 1990. V. 167. N 3-4. P. 291-296.
- [16] Miede G., Vogt T., Fuess H., Wilhelm M. // *Physica C.* 1990. V. 171. N 3-4. P. 339-343.
- [17] Mo Y.D., Cheng T.Z., Fan H.F., Li J.Q., Sha B.D., Zheng C.D., Li F.H., Zhao Z.X. // *Supercond. Sci. Technol.* 1992. V. 5. N 1. P. 69-72.
- [18] Goodman P., Bulcock S., Miller P., Przelozny Z. // *Physica C.* 1992. V. 190. N 1-2. P. 277-284.
- [19] Matsui Y. // *J. Electron. Microsc.* 1990. V. 39. N 6. P. 223-230.
- [20] Adachi H., Kohiki S., Setsune K., Mitsuyu T., Wasa K. // *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 27. N 10. P. 1883-1886.
- [21] Rao C.N.R., Vijayaraghavan R., Ganapathi L., Bhat S.V. // *J. Solid State Chem.* 1989. V. 79. N 1. P. 177-188.

- [22] Wang H., Wang X., Shang S., Wang Z., Lu Z. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 7. P. 710-711.
- [23] Fung K.K., Yang C.Y., Yan Y.F. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. N 3. P. 280-283.
- [24] Wen J.G., Yang C.Y., Yan Y.F., Fung K.K. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 7. P. 4117-4121.
- [25] Nakayama Y., Tsukada I., Uchinokura K. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. N 8. P. 4371-4377.
- [26] Kanai M., Kawai T., Kawai S. // Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 1992. V. 31. N 3B. P. 331-333.
- [27] Алексеевский Н.Е., Митин А.В., Кузьмичева Г.М., Тарасова Т.Н., Хлыбов Е.П., Евдокимова В.В. // Сверхпроводимость. 1989. Т. 2. № 5. С. 81-90.
- [28] Кузьмичева Г.М., Тарасова Т.Н., Толстова В.А., Алексеевский Н.Е., Ким С.Ф., Митин А.В., Хлыбов Е.П., Барабаненков Ю.А., Аксельруд Л.Г. // Сверхпроводимость. 1990. Т. 3. № 10. С. 152-168.
- [29] Буш А.А. // Сверхпроводимость. 1990. Т. 3. № 9. С. 2026-2030.
- [30] Буш А.А., Гордеев С.Н., Дубенко И.С., Романов Б.Н., Титов Ю.В. // Сверхпроводимость. 1991. Т. 4. № 4. С. 788-792.
- [31] Буш А.А., Романов Б.Н., Исаков И.В., Сарин В.А., Иванов С.А., Журов В.В. // Сверхпроводимость. 1992. Т. 5. № 2. С. 364-371.
- [32] Oatley S., French S. // Acta Cryst. A. 1982. V. 38. N 4. P. 537-549.
- [33] Андрианов В.И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228-231.
- [34] Busing W.R., Martin K.O., Levy H.A. Oak Ridge Nat. Lab. Rept. ORNL-TM-305, Tennessee, 1962.
- [35] International Tables for X-ray Crystallography. V. 4. Birmingham: Kynoch Press, 1974.
- [36] Cruickshank L.W.J. Computing methods in crystallography / Ed. J.S.Rollet. L.: Pergamon Press, 1965. P. 112-116.
- [37] Nagano H., Liang R., Matsunaga Y., Sugiyama M., Itoh M., Nakamura T. // Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 1989. V. 28. N 3. P. 364-367.
- [38] Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Левин А.А. Высокотемпературная сверхпроводимость (актуальные проблемы). В. 2 / Под ред. А.А. Киселева. Л., ЛГУ, 1989. С. 74-103.
- [39] Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Левин А.А. // Журн. неорганической химии. 1989. Т. 34. № 10. С. 2451-2468.
- [40] Левин А.А., Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Саложникова Л.М., Сырников П.П., Головенчик Е.И., Санина В.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 5. С. 1434-1442.
- [41] Левин А.А., Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф. // Тез. докл. VI совещ. по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Львов, 1992. С. 145.
- [42] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [43] Klee M., de Vries J.W.C., Brand W. // Physica C. 1988. V. 156. N 4. P. 641-648.
- [44] Shi F., Rong T.S., Zhou S.Z., Wu X.F., Du J., Shi Z.H., Cui C.G., Jin R.Y., Zhang J.L., Ran Q.Z., Shi N.C. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 10. P. 6541-6546.
- [45] Kovatcheva D., Hewat A.W., Rangavittal N., Manivannan V., Row Guru T.N., Rao C.N.R. // Physica C. 1991. V. 173. N 5-6. P. 444-452.
- [46] Parise J.B., Torardi C.C., Subramanian M.A., Gopalakrishnan J., Sleight A.W. // Physica C. 1989. V. 159. N 3. P. 239-244.
- [47] Beyers R.B., Parkin S.S.P., Lee V.Y., Nazzari A.I., Savoy R.J., Gorman G.L., Huang T.G., La Placa S.J. // IBM J. Develop. 1989. V. 33. N 3. P. 228-237.

Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
18 мая 1993 г.
В окончательной редакции
26 ноября 1993 г.