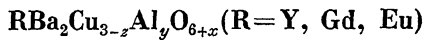


УДК 538.945 : 548.736

© 1991

СТРОЕНИЕ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА  
МОНОКРИСТАЛЛОВА. А. Левин, Ю. И. Смолин, Ю. Ф. Шепелев, Л. М. Сапожникова,  
П. П. Сырников, Е. И. Головенчиц, В. А. Санина

Методами рентгеноструктурного анализа и динамической магнитной восприимчивости проведено исследование четырех допированных Al монокристаллов  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $R = \text{Y, Gd, Eu}$ ), выращенных двумя способами из раствора в расплаве. С использованием перколяционных представлений проведено сопоставление сверхпроводящих свойств кристаллов и дефектности их катионной и анионной подрешеток.

Нестехиометричность соединений сверхпроводящей фазы 1—2—3 обуславливает наличие в их структуре большого количества дефектов. Присутствие дефектов в структуре, с одной стороны, необходимо для появления сверхпроводящих свойств, с другой стороны, сверхпроводимость имеет место только в определенной области их концентрации. В настоящей работе приводятся результаты рентгендифракционных исследований кристаллов  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $R = \text{Y, Gd, Eu}$ ), изучение их сверхпроводящих свойств и сопоставление этих свойств с дефектностью атомной структуры.

Кристаллы фазы 1—2—3  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-z}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$  ( $R = \text{Y, Gd, Eu}$ ) выращивались методом из раствора в расплаве в растворителе  $\text{BaO} - \text{CuO}$  в тиглях из чистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по технологии, описанной в [1]. Применялись два варианта метода: I) расплавление шихты и кристаллизация производились в одном тигле, II) зона плавления (растворения) компонент ( $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CuO}$ ) и зона кристаллизации разнесены в пространстве. В варианте I кристаллы вырастали в пустотах шихты и на поверхности тигля. В варианте II использовались два (или три) сообщающихся между собой тигля. Кристаллы вырастали отдельно от шихты в нижнем тигле, образуя сростки из пластинок, закрепленных обычно узкими гранями на его поверхности. При этом обеспечивается значительно лучший, чем в способе I, доступ кислорода в процессе кристаллизации.

Сверхпроводящие свойства изучались методом динамической магнитной восприимчивости. Измерялись температурные и частотные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  в диапазоне температур 4—100 К, на частотах 0.1—20 кГц при амплитудах переменного магнитного поля 0.1—10 Э. Результаты магнитных, рентгендифракционных и электронномикроскопических исследований для большого числа кристаллов, выращенных указанными выше способами, приведены в [1]. Основные выводы, которые можно сделать на основе анализа полученных в [1] данных, сводятся к следующим.

1. Кристаллы, выращенные I способом, как правило, становились сверхпроводящими после отжига в токе кислорода. В этих кристаллах наблюдались двойники, и при измерениях  $\chi$  они проявляли комплекс свойств, характерный для низкополевой электродинамики ВТСП со слабыми связями.

2. Кристаллы, выращенные II способом, в большинстве случаев обладали сверхпроводящими свойствами сразу после синтеза и не двойнико-

вались. Двойники не наблюдались в кристаллах и после отжига в потоке кислорода. Среди этих (бездвойниковых) кристаллов имелось некоторое количество образцов с температурой начала сверхпроводящего перехода  $T_{c0}=90$  К и шириной перехода  $\Delta T < 1$  К, в которых при магнитных измерениях не обнаруживалась нелинейность в слабых полях и отсутствовала частотная дисперсия  $\chi$ , т. е. практически отсутствовали слабые связи. Большая же часть выращенных по II способу кристаллов тем не менее обнаруживала наличие слабых связей. Однако в отличие от кристаллов I типа частотная дисперсия  $\chi$  в этих кристаллах была аномальной: чем выше частота, тем ниже температура начала перехода  $T_{c0}$ . Оказалось возможным объяснить эту аномальную дисперсию и характер нелинейности в малых переменных полях, допустив, что слабые связи в таких кристаллах обладают аномально малым пиннингом, который практически не препятствует свободному движению вихрей. Возникновение слабых связей такого типа мы связывали с неоднородностью распределения кислорода при  $x < 1$ .

Для рентгенографических исследований, результаты которых приводятся в настоящей работе, были выбраны четыре кристалла, отражающие наиболее характерные «предельные» случаи сверхпроводящих свойств.

1. YBaCu (1) после синтеза по методу II не имел двойников и обладал сверхпроводимостью с  $T_{c0}=60$ ,  $\Delta T=5$  К. После отжига при  $450^\circ\text{C}$  в потоке  $\text{O}_2$  в течение 70 ч с последующим медленным охлаждением этот кристалл показал  $T_{c0}=90$ ,  $\Delta T=1$  К и практически не имел слабых связей.

2. YBaCu (2) кристалл выращен методом I. После отжига в том же режиме, что и для YBaCu (1), получена  $T_{c0}=60$ ,  $\Delta T=1$  К. В кристалле имелись двойники. Наблюдалась характерная низкополевая электродинамика джозефсоновской среды.

3. GdBaCu кристалл после синтеза по методу II не отжигался и обладал  $T_{c0}=50$ ,  $\Delta T=3$  К, не имел двойников.

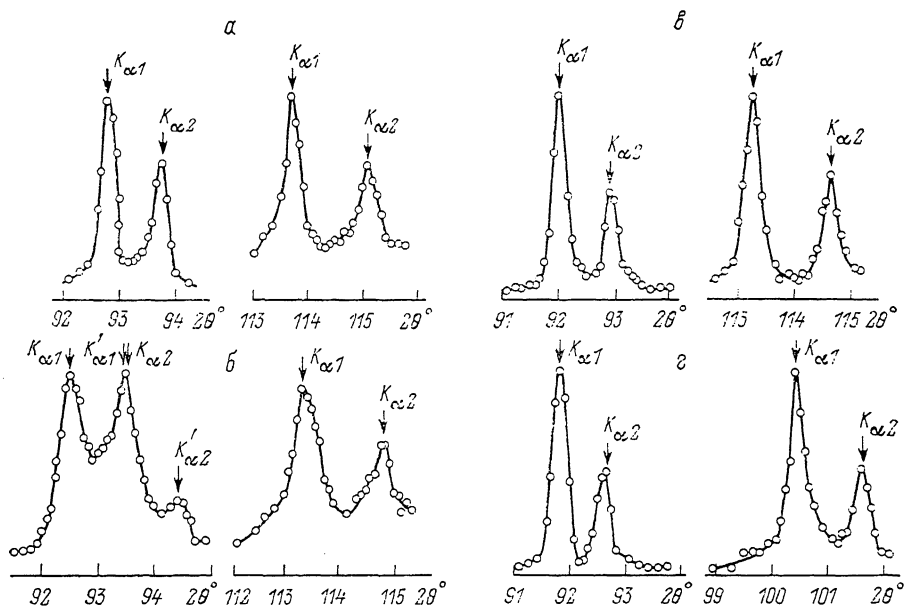
4. EuBaCu выращен по методу II, до и после отжига в кислороде не обладал сверхпроводимостью.

## 1. Экспериментальные результаты

Рентгендифракционные исследования кристаллов проводились на трехкружном автоматическом монокристалльном дифрактометре, работающем по схеме перпендикулярного пучка. С целью уменьшения поглощения и флюоресценции использовалось монохроматизированное  $\text{AgK}\alpha$ -излучение. Для оценки качества кристаллов снимались методом  $\Theta-2\Theta$ -сканирования профили рефлексов типа  $h00$ ,  $0k0$ ,  $hh0$  и  $00l$ . Интенсивности рентгеновских отражений измерялись методом послышной регистрации вращением кристалла вокруг оси  $a$ , использовалось  $\omega$ -сканирование. Учет поглощения проводился численным интегрированием с учетом формы и размера кристалла. Уточнение структур проводилось методом наименьших квадратов (МНК) в блочно-матричном приближении по модифицированной программе [2] с использованием весовой схемы Крукшенка [3] и атомных факторов с поправкой на дисперсию [4]. В начальную модель включались только тяжелые атомы [5], координаты атомов O определялись из разностных синтезов электронной плотности [6]. Заполнения позиций атомов уточнялись по ограниченному массиву  $F(hkl)$  с  $\sin \theta/\lambda < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ , чтобы понизить корреляции между заселенностью позиций и температурными параметрами атома. На окончательном этапе уточнение заселенностей проводилось по полному массиву  $F(hkl)$ , при этом не происходило существенных изменений в заполнениях атомных позиций. Уточнение структур в анизотропном приближении привело к значениям  $R$ -фактора расходимости от 4.0 до 4.5 %. Как и в работе [7], проводилась корректировка  $F_{\text{всех}}$  на отклонение формы кристалла от идеальной призматической на этапе изотропного уточнения по программе DIFABS [8], которая снизила окончательные значения  $R$ -факторов на 1.0—1.5 %.

При этом не отмечено заметных изменений уточняемых структурных параметров.

В табл. 1 приведены кристаллографические данные и другие характеристики изученных кристаллов. Равенство параметров  $a$  и  $b$  в пределах погрешности и отсутствие признаков двойникования на профилях рефлексов (см. рисунок) позволили отнести кристаллы  $\text{YBaCu}$  (1),  $\text{GdBaCu}$  и  $\text{EuBaCu}$  к тетрагональной сингонии. Как показало сканирование профилей рефлексов, кристалл  $\text{YBaCu}$  (2) оказался ромбическим двойником. Характерная для двойников полосчатая картина наблюдалась на этом кристалле и в поляризационном микроскопе. Структура  $\text{YBaCu}$  (2) уточнена по специально модифицированной программе МНК с учетом двойникования. Полученный уточнением коэффициент соотношения компонент двойникования равен 1.27 (7).



Профили дифракционных отражений типа  $0k0$  (слева) и  $00l$  (справа) кристаллов  $\text{YBaCu}$  (1) (а),  $\text{YBaCu}$  (2) (б),  $\text{GdBaCu}$  (в),  $\text{EuBaCu}$  (г).

Уточнение структур  $\text{YBaCu}$  (1),  $\text{GdBaCu}$  и  $\text{EuBaCu}$  проводилось как в тетрагональной группе симметрии  $P4/mmm$ , так и в ромбической  $Pm\bar{m}m$ . В последнем случае отклонения структурных параметров от тетрагональной симметрии не превышали погрешностей.

Первоначально наличие Al в структурах не предполагалось, и при уточнении обнаружен дефицит катионов в позициях атомов Cu, как и в работах [9, 10], когда уточнение проводилось без учета Al. Так как исследованные нами кристаллы выращены в тиглях из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , было вероятно, что Al вошел в состав кристаллов. Рентгеноспектральный микроанализ (САМЕВАХ-301) показал наличие Al в кристаллах, причем для несверхпроводящего кристалла  $\text{EuBaCu}$  его содержание было почти вдвое больше (соотношение  $\text{Al}/\text{Cu}=0.173$ ), чем в сверхпроводящих  $\text{YBaCu}$  (1) ( $\text{Al}/\text{Cu}=0.078$ ) и  $\text{GdBaCu}$  ( $\text{Al}/\text{Cu}=0.086$ ).

Уточнение структур в предположении, что Cu и Al полностью заселяют позиции  $\text{Cu}1$  и  $\text{Cu}2$ , привело к почти удвоенному содержанию Al по сравнению с результатами микроанализа. Сканирование  $R$ -фактора путем пошагового варьирования содержания Al в позициях  $\text{Cu}1$  и  $\text{Cu}2$  показало наличие минимума на кривых  $R$  (Al), что позволило оценить заселенность каждой из этих позиций атомами Al. Используя полученные значения как начальные, провели полное уточнение МНК структурных параметров. При уточнении, когда  $z$ -координаты атомов Al2 и  $\text{Cu}2$  пола-

галысь равными, для атомов Al<sub>2</sub> получен большой температурный фактор за счет составляющей его вдоль оси *c*. Снятие этого условия привело к разделению позиций Cu<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub> и уменьшению температурного фактора Al<sub>2</sub>. В табл. 1 даны полученные составы элементарных ячеек, число измеренных неэквивалентных рефлексов с  $I > 3\sigma(I)$  и окончательные значения факторов расходимости. Список координат, эквивалентных изотропных температурных факторов, среднеквадратичных тепловых смещений атомов и заполнений позиций дается в табл. 2. В квадратных скобках приведены заполнения позиций Cu1 и Cu2, полученные при уточнении без учета Al. Табл. 3 содержит основные межатомные расстояния в изученных структурах.

## 2. Обсуждение полученных результатов

Как и в [11], в изученных нами кристаллах  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$  ( $R=\text{Y, Gd, Eu}$ ) суммарная заселенность позиции (0, 0, 0) меньше 1, что свидетельствует о наличии в ней катионных вакансий. В других структурных определениях [10, 12, 13] с  $R=\text{Y, Sm, Pr}$  катионные вакансии в этой позиции отсутствовали. По-видимому, наличие вакансий связано с условиями синтеза. Как можно видеть из анализа наших и других структурных определений, суммарное заполнение позиции (0, 0, 0) атомами Cu и Al коррелирует с заполнением кислородной позиции O1, которая является апикальной в координационном полиэдре Cu2

$P(\text{Cu}1) + P(\text{Al}1) = 0.5 \times P(\text{O}1)$ , т. е. наличие атома кислорода в позиции O1 обусловлено наличием катиона в позиции (0, 0, 0). Основываясь на этом предположении, можно оценить истинное заполнение позиции (0, 0, 0) атомами Cu и Al

Таблица 1

Характеристики исследованных кристаллов: состав, температура и интервал сверхпроводящего перехода, кристаллографические данные, линейный коэффициент поглощения, размеры, число измеренных неэквивалентных отражений и окончательные значения факторов расходимости

Состав	$T_{\text{ср}}, K$ $\Delta T, K$	Простр. группа	$a, \text{Å}$ $b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\rho, \text{см}^{-1}$ размер, мм <sup>3</sup>	$N$ $F(hkl)$	$R, \%$ $R_w, \%$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_{1.68}\text{Al}_{0.23}\text{O}_{6.64}$ [YBaCu (1)]	90 1	$P4/mmm$	3.865 (1)	11.694 (2)	144.7 $0.04 \times 0.44 \times 0.72$	569	3.02 3.86
$\text{YBa}_2\text{Cu}_{1.68}\text{Al}_{0.27}\text{O}_{6.62}$ [YBaCu (2)]	60 1	$Pmmm$	3.842 (3) 3.876 (3)	11.717 (2)	144.9 $0.14 \times 0.33 \times 1.67$	746	2.71 3.05
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_{1.65}\text{Al}_{0.25}\text{O}_{6.62}$ [GdBaCu]	50 3	$P4/mmm$	3.886 (1)	11.721 (2)	148.1 $0.06 \times 0.27 \times 1.02$	969	3.19 3.61
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_{1.38}\text{Al}_{0.44}\text{O}_{6.46}$ [EuBaCu]	<4.2	$P4/mmm$	3.894 (1)	11.650 (2)	141.4 $0.03 \times 0.44 \times 1.43$	939	2.74 3.31

Таблица 2

Координаты, эквивалентные изотропные температурные факторы, среднеквадратичные тепловые смещения атомов и заполнение их позиций

Атом	x	y	z	$B_{\text{экв.}} \text{ \AA}^2$	$U_{11}, \text{ \AA}^2$	$U_{22}, \text{ \AA}^2$	$U_{33}, \text{ \AA}^2$	P
YBaCu (1)								
Ba	1/2	1/2	0.18701 (4)	0.72 (4)	0.0946 (4)	U11	0.0960 (7)	2.000 (4)
Y	1/2	1/2	1/2	0.45 (4)	0.074 (4)	U11	0.079 (4)	1.000 (4)
Cu1	0	0	0	0.70 (4)	0.102 (2)	U11	0.077 (3)	0.81 (4) [0.85]
Al1	0	0	0	2.0 (7)	0.19 (7)	U11	0.05 (13)	0.07 (2)
Cu2	0	0	0.35725 (6)	0.37 (4)	0.070 (4)	U11	0.064 (2)	1.82 (4) [1.87]
Al2	0	0	0.378 (3)	0.6 (3)	0.05 (4)	U11	0.13 (4)	0.16 (2)
O1	0	0	0.1575 (8)	1.24 (7)	0.120 (6)	U11	0.13 (4)	1.78 (5)
O2	1/2	0	0.3786 (3)	0.59 (3)	0.074 (6)	0.083 (5)	0.100 (5)	3.77 (6)
O3	1/2	0	0	2.4 (4)	0.15 (2)	0.22 (3)	0.15 (2)	1.09 (6)
YBaCu (2)								
Ba	1/2	1/2	0.18881 (2)	0.89 (4)	0.1108 (6)	0.1042 (6)	0.1028 (3)	2.000 (3)
Y	1/2	1/2	1/2	0.61 (4)	0.097 (4)	0.077 (4)	0.088 (4)	1.000 (2)
Cu1	0	0	0	0.79 (2)	0.099 (3)	0.109 (2)	0.090 (2)	0.79 (4) [0.85]
Al1	0	0	0	1.7 (5)	0.17 (4)	0.18 (4)	0.07 (3)	0.15 (2)
Cu2	0	0	0.35783 (5)	0.55 (4)	0.073 (2)	0.080 (4)	0.096 (4)	1.84 (4) [1.90]
Al2	0	0	0.372 (2)	0.6 (4)	0.11 (6)	0.11 (6)	0.04 (7)	0.12 (4)
O1	0	0	0.1549 (4)	1.44 (9)	0.149 (9)	0.142 (8)	0.111 (5)	1.88 (4)
O2	1/2	0	0.3762 (4)	0.84 (7)	0.03 (2)	0.146 (8)	0.098 (6)	2.00 (4)
O3	1/2	0	0	2.4 (9)	0.17 (9)	0.18 (8)	0.17 (7)	0.23 (5)
O4	0	1/2	0.3801 (4)	0.74 (6)	0.04 (1)	0.124 (8)	0.105 (6)	2.00 (4)
O5	0	1/2	0	2.5 (5)	0.20 (4)	0.13 (4)	0.20 (3)	0.51 (5)

Таблица 2 (продолжение)

Атом	x	y	z	$B_{\text{всв}}, \text{Å}^2$	$U_{11}, \text{Å}$	$U_{22}, \text{Å}$	$U_{33}, \text{Å}$	P
CdBaCu								
Ba	1/2	1/2	0.18882 (2)	0.877 (1)	0.1093 (2)	U11	0.0969 (1)	2.000 (4)
Gd	1/2	1/2	1/2	0.436 (1)	0.0718 (2)	U11	0.0787 (4)	1.000 (2)
Cu1	0	0	0	0.84 (1)	0.113 (9)	U11	0.080 (1)	0.76 (1) [0.82]
Al1	0	0	0	3.1 (4)	0.24 (3)	U11	0.05 (4)	0.16 (2)
Cu2	0	0	0.35626 (4)	0.49 (1)	0.0709 (4)	U11	0.0918 (8)	1.89 (1) [1.90]
Al2	0	0	0.380 (2)	0.3 (2)	0.07 (3)	U11	0.06 (5)	0.09 (2)
O1	0	0	0.1565 (5)	1.92 (6)	0.177 (6)	U11	0.101 (6)	1.82 (6)
O2	1/2	0	0.3752 (2)	0.74 (2)	0.086 (3)	0.096 (3)	0.106 (3)	4.00 (5)
O3	1/2	0	0	2.1 (3)	0.15 (2)	0.19 (2)	0.15 (2)	0.80 (5)
EuBaCu								
Ba	1/2	1/2	0.18802 (2)	1.022 (1)	0.1185 (2)	U11	0.1036 (3)	2.000 (4)
Eu	1/2	1/2	1/2	0.475 (1)	0.0743 (2)	U11	0.0833 (4)	1.000 (2)
Cu1	0	0	0	1.24 (1)	0.143 (2)	U11	0.080 (2)	0.55 (1) [0.65]
Al1	0	0	0	3.2 (2)	0.24 (2)	U11	0.03 (3)	0.28 (2)
Cu2	0	0	0.35531 (4)	0.52 (1)	0.0749 (3)	U11	0.0912 (4)	1.83 (1) [1.90]
Al2	0	0	0.369 (2)	0.3 (1)	0.06 (2)	U11	0.06 (3)	0.16 (2)
O1	0	0	0.1576 (7)	3.0 (1)	0.224 (9)	U11	0.117 (9)	1.63 (6)
O2	1/2	0	0.3738 (2)	0.81 (2)	0.082 (3)	0.101 (3)	0.117 (2)	4.00 (4)
O3	1/2	0	0	2.2 (3)	0.12 (1)	0.23 (2)	0.13 (1)	0.83 (4)

Таблица 3

Межатомные расстояния (Å) в исследованных соединениях

	YBaCu(1)	YBaCu(2)	GdBaCu	EuBaCu
Ba—O1	4×2.755 (1)	4×2.758 (1)	4×2.774 (1)	4×2.776 (1)
Ba—O2	4×2.959 (2)	2×2.929 (3)	4×2.924 (1)	4×2.911 (2)
Ba—O3	—	2×2.952 (3)	—	—
Ba—O4	4×2.918 (1)	2×2.941 (1)	4×2.945 (1)	4×2.931 (1)
Ba—O5	—	2×2.930 (1)	—	—
R—O2	8×2.398 (2)	4×2.421 (2)	8×2.432 (1)	8×2.440 (1)
R—O4	—	4×2.380 (2)	—	—
Cu1 (Al1)—O1	2×1.842 (8)	2×1.815 (5)	2×1.835 (6)	2×1.836 (7)
Cu1 (Al1)—O3	4×1.933 (1)	2×1.921 (1)	4×1.943 (1)	4×1.947 (1)
Cu1 (Al1)—O5	—	2×1.938 (1)	—	—
Cu2—O1	1×2.336 (8)	1×2.378 (5)	1×2.341 (6)	1×2.303 (7)
Cu2—O2	4×1.949 (1)	2×1.933 (1)	4×1.956 (1)	4×1.959 (1)
Cu2—O4	—	2×1.956 (1)	—	—
Al2—O1	1×2.57 (4)	1×2.54 (2)	1×2.62 (3)	1×2.47 (2)
Al2—O2	4×1.933 (1)	2×1.922 (1)	4×1.944 (1)	4×1.948 (1)
Al2—O4	—	2×1.940 (1)	—	—

$$P(\text{Al1}) = k \times [0.5 \times P(\text{O1}) - P'(\text{Cu1})], P'(\text{Cu1}) = 0.5 \times P(\text{O1}) - P(\text{Al1}),$$

где  $P'(\text{Cu1})$  — заполнение позиции Cu1 при уточнении без учета Al;  $k=1.663$  — константа, учитывающая соотношение рассеивающих способностей Cu и Al и полученная усреднением величины  $[f(\text{Cu})/f(\text{Al})]/[f(\text{Cu})/f(\text{Al})-1]$  по диапазону  $0.10 < \sin \theta/\lambda < 0.80 \text{ \AA}^{-1}$ .

Этот способ позволяет достаточно точно оценить содержание замещающего Cu элемента в позиции (0, 0, 0) без проведения дополнительных трудоемких вычислений. Хорошее совпадение полученных подобным способом оценок заселенности позиции (0, 0, 0) атомами Cu и замещающими его катионами с определенными другими методами иллюстрируется табл. 4.

Таблица 4

Сопоставление рассчитанных и экспериментально найденных заполнений катионной позиции (000) в  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_y\text{O}_{6+x}$  (R=Y, Gd, Eu, Pr; M=Al, Fe, Li)

Соединение	P(Cu1)	P(M1)	P(Cu1)	P(M1)
	расчет		наблюдение	
YBaCu (1)	0.82	0.08	0.81 (1)	0.07 (2)
YBaCu (2)	0.79	0.17	0.79 (1)	0.15 (2)
GdBaCu	0.80	0.12	0.76 (1)	0.16 (2)
EuBaCu	0.52	0.33	0.55 (1)	0.28 (2)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.856}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{6.76}$ [11]	0.85	0.05	0.856 (5)	0.04 (1)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.84}\text{Al}_{0.16}\text{O}_{6.80}$ [10]	0.82	0.18	0.840 (3)	0.160 (3)
$\text{PrBa}_2\text{Cu}_{2.83}\text{Al}_{0.17}\text{O}_{6.55}$ [13]	0.83	0.17	0.83 (6)	0.17 (6)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.80}\text{Fe}_{0.16}\text{O}_{6.97}$ [17]	0.90	0.10	0.86 (1)	0.10 (1)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.80}\text{Fe}_{0.16}\text{O}_{6.92}$ [17]	0.88	0.08	0.86 (1)	0.10 (1)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.85}\text{Li}_{0.15}\text{O}_{6.85}$ [18]	0.94	0.06	0.939 (5)	0.061 (5)

Как видно из табл. 2, катионная позиция в пирамидальном слое  $\text{CuO}_3$  во всех исследованных кристаллах полностью заполнена (в пределах погрешностей) атомами Cu2 и Al2. На возможность замещения атомов Cu атомами Al в этой позиции указывалось в [14] на основании расчетов энергий растворения Al в катионных подрешетках фазы 1—2—3.

Если не принимать во внимание расстояние Al2—O1 2.47—2.62 Å, заметно большее обычно наблюдаемых расстояний Al—O, то координация атомов Al2 является квадратно-плоскостной с расстоянием Al2—O2 (O4) от 1.922 до 1.948 Å, которое сопоставимо с расстоянием Al—O в октаэдре

1.91 Å. Расстояние между соседними позициями Al2 2.80—3.05 Å близко к расстоянию Al—Al 2.863 Å в металле. Следует отметить наблюдаемую в исследованных кристаллах корреляцию между содержанием Al в слое CuO<sub>3</sub> и числом катионных вакансий в слое CuO<sub>x</sub>. Возможно, это связано с тем, что атомы Al имеют тенденцию располагаться в слое CuO<sub>3</sub> над катионными вакансиями в CuO<sub>x</sub>. Как и в [10], атом Al1 в слое CuO<sub>x</sub> имеет большие среднеквадратичные тепловые смещения в плоскости (*a*, *b*), что, вероятно, обусловлено малым ионным радиусом Al и дефицитом кислорода в слое CuO<sub>x</sub>.

Исследованные кристаллы имеют достаточно большое заполнение плоскости *z*=0 атомами кислорода: 0.74, 0.80 и 0.83 в YBaCu (2), GdBaCu, EuBaCu и 1.09 в YBaCu (1). Оценка этих величин для иттриевых форм (2) и (1) по параметру элементарной ячейки *c* [15] дает несколько заниженные значения: 0.62 и 0.76 соответственно. Очевидно, это связано с тем, что Al, располагаясь в слоях CuO<sub>3</sub> и CuO<sub>x</sub>, изменяет их парциальные заряды. Это приводит к увеличению расстояния между слоями и соответственно параметра *c* при одинаковом содержании O в слое CuO<sub>x</sub>. Подобный факт имеет место и в других работах, где исследовались иттриевые формы фазы 1—2—3, содержащие Al [10—12].

Другим эффектом внедрения Al в структуру фазы 1—2—3 следует считать возможную стабилизацию тетрагональной модификации при весьма больших заполнениях плоскости CuO<sub>x</sub> кислородом, что отмечено и в других работах [10, 11]. Такое большое заполнение кислородом плоскости *z*=0 при росте (до отжига) также стимулируется увеличением положительного парциального заряда плоскости CuO<sub>x</sub> при внедрении атомов Al.

Как предположено в [15], появление сверхпроводимости в фазе 1—2—3 связано с реализацией в ее структуре бесконечного проводящего кластера из химически эквивалентных цепочек Cu—O—Cu. В слое CuO<sub>3</sub> химическая неэквивалентность атомов Cu2 индуцируется через мостиковую связь Cu2—O1—Cu1 атомами Cu1 при изменении их валентного состояния из-за вхождения кислорода в слой CuO<sub>x</sub>. При небольших заполнениях слоя CuO<sub>x</sub> кислородом характер расположения атомов O в плоскости *z*=0 можно считать случайным, и тогда доля атомов Cu2, связанных с атомами Cu1, имеющими в своем окружении хотя бы один атом O в плоскости *z*=0, составляет

$$0.5 \times P(\text{Cu2}) \times P(\text{Cu1}) \times [1 - (1 - 0.5 \times P(z=0))^4],$$

где  $P(z=0) = P(O3) + P(O5)$  — число атомов O в плоскости *z*=0 на элементарную ячейку;  $P(\text{Cu1})$ ,  $P(\text{Cu2})$  — число атомов Cu на ячейку в позициях Cu1 и Cu2 соответственно. Образование бесконечного кластера происходит, когда эта доля превышает порог протекания по узлам для плоской квадратной сетки, равный 0.59 [16].

Бесконечные Cu—O—Cu цепочки могут образовываться и в слое CuO<sub>x</sub>. Если учесть, что при возрастании содержания кислорода в слое CuO<sub>x</sub> возникают сильные корреляции в расположении атомов O, так как наиболее предпочтительными координациями атомов Cu являются квадратно-плоскостная и линейная, то анализ моделей протекания при этих предположениях дает следующую формулу для оценки порогового заполнения:

$$P(z=0) > 1.18/P(\text{Cu2}) + [1 - P(\text{Cu1})].$$

Согласно этим оценкам, в кристаллах YBaCu (1), YBaCu (2) и GdBaCu бесконечный кластер в слое CuO<sub>3</sub> образуется при  $P(z=0) > 0.7$  и в слое CuO<sub>x</sub> — при  $P(z=0) > 0.9$ . Наблюдаемые заселенности кислородом плоскости *z*=0 этих кристаллов 1.09 (6), 0.74 (5) и 0.80 (5) показывают, что только в YBaCu (1) возможно образование бесконечных цепочек Cu—O—Cu в слоях CuO<sub>x</sub>. В кристаллах YBaCu (2) и GdBaCu такие цепочки реализуются только в слое CuO<sub>3</sub>. С этим, возможно, связана разница в *T<sub>c</sub>* этих кристаллов. В кристалле EuBaCu, несмотря на высокое содер-



жание O в слое  $z=0$ , образование кластеров Cu—O—Cu невозможно из-за большой дефектности катионной подрешетки, превышающей порог протекания. Вероятно, поэтому в кристалле не реализуются условия для возникновения сверхпроводимости.

Сравнительный анализ структур кристаллов, синтезированных двумя описанными выше способами, приводит к выводу, что процессы образования катионных вакансий, заполнение их атомами Al и заполнение кислородом плоскости  $z=0$ , по-видимому, являются взаимообусловленными. Внедрение Al в катионную подрешетку фазы 1—2—3 может происходить путем замещения атомов Cu в обеих кристаллографических позициях. Сверхпроводящие свойства сохраняются до определенного уровня дефектности при достаточном содержании кислорода в слое  $\text{CuO}_x$ . Внедрение небольшого количества атомов Al в катионную подрешетку при обеспечении свободного доступа кислорода в процессе кристаллизации способствует получению бездвойниковых кристаллов, практически не снижая их температуры перехода  $T_c$ .

Из проведенного в работе рассмотрения видно, что в структурах сверхпроводящих кристаллов реализуются бесконечные кластеры из химически эквивалентных Cu—O—Cu цепочек. Возможность существования таких кластеров определяется уровнем дефектности катионной и анионной подрешеток.

При отсутствии двойников слабые сверхпроводящие связи в монокристаллах, возможно, обусловлены химической неэквивалентностью цепочек Cu—O—Cu в слое  $\text{CuO}_3$ , индуцированной наличием в соседнем слое  $\text{CuO}_x$  атомов Cu разной валентности, что обусловлено недостаточной концентрацией атомов кислорода в нем. Практическое отсутствие слабых связей в кристалле  $\text{YBaCu}$  (1) при наличии дефектов в Cu-подрешетке и кислородных вакансий в слое  $\text{CuO}_3$  говорит о меньшей роли этих факторов по сравнению с заполнением кислородом плоскости  $z=0$ .

#### Список литературы

- [1] Головенчиц Е. И., Морозов Н. В., Рувимов С. С. и др. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 5. С. 810—818.
- [2] Busing W. R., Martin K. O., Levy H. A. // Oak Ridge Nat. Lab. Rept. ORNL-TM-305. Tennessee, 1962.
- [3] Cruickshank L. W. J. Computing methods in crystallography / Ed. J. S. Rollet. L.: Pergamon Press, 1965. P. 112—116.
- [4] International Tables for X-Ray Crystallography. Birmingham: Kynoch Press, 1974. V. 4.
- [5] Inoue Z., Sasaki S., Iui N., Takekawa S. // Jap. J. Appl. Phys. Lett. 1987. V. 26. N 8. P. 1365—1367.
- [6] Андрианов В. И., Сафина З. Ш., Тарнопольский Б. Л. // ЖСХ. 1974. Т. 15. № 6. С. 911—917.
- [7] Paulus E. F., Kampf G., Schmidt H., Honle W. // Z. Krist. 1988. V. 184. N 3—4. P. 209—219.
- [8] Walker N., Stuart D. // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. N 1. P. 158—166.
- [9] Sato S., Nakada I., Kohara T., Oda Y. // Acta Cryst. C. 1988. V. 44. N 1. P. 11—14.
- [10] Чехлов А. Н., Мартынов И. В. // ДАН СССР. 1990. Т. 30. № 6. С. 1407—1410.
- [11] Sato S., Nakada I., Kohara T. et al. // Acta Cryst. C. 1989. V. 45. N 2. P. 347—348.
- [12] Siegrist T., Schneemeyer L. F., Waszczak J. V. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 16. P. 8365—8368.
- [13] Буш А. А., Иванов С. А., Заводник В. Е. и др. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 5. С. 819—824.
- [14] Islam M. S., Baltyold R. C. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 16. P. 10 926—10 935.
- [15] Смолин Ю. И., Шепелев Ю. Ф., Левин А. А. // ЖНХ. 1989. Т. 34. № 10. С. 2451—2468.
- [16] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [17] Roth G., Slater P. R., Forgan E. M. // Phys. B. 1988. V. 71. N 1. P. 43—52.
- [18] Greaves C., Slater P. R., Forgan E. M. // Phys. B. 1989. V. 156—157. P. 888—890.

Институт химии силикатов  
им. И. В. Гребенщикова АН СССР  
Ленинград  
Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
16 ноября 1990 г.