

Взаимосвязь T_c и дефектной структуры неоди́м-цериевого куприта $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$

© В.И. Воронин, А.Е. Карькин, Б.Н. Гощицкий, А.Ю. Зуев*, Т.П. Родионова*, А.Н. Петров*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

*Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 27 июня 1997 г.)

Методом порошковой нейтронной дифракции исследована дефектная структура неоди́м-цериевого куприта $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4\pm y}$ ($x = 0.15$). Показано, что в сверхпроводящих образцах наряду с кислородными вакансиями в O2-узлах присутствует небольшое количество внедренных атомов кислорода, расположенных между ионами меди и неодим/церием, которое контролирует электрический заряд в плоскостях Cu–O. Установлено распределение кислорода по узлам кристаллической решетки соединения $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4\pm y}$ ($x = 0.15$), методом валентных сумм определен средний заряд медных ионов и найдена корреляция между зарядом медь-кислородной плоскости и T_c .

Неоди́м-цериевый куприт $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4\pm y}$ занимает особое положение в ряду медьсодержащих высокотемпературных сверхпроводящих соединений (ВТСП) по нескольким причинам. Во-первых, в отличие от других ВТСП-купритов носителями заряда в нем являются электроны [1–3]. Во-вторых, сверхпроводимость наблюдается в довольно узком интервале концентраций Ce ($0.14 < x < 0.17$). Наконец, даже внутри этого диапазона концентраций церия температура сверхпроводящего перехода (T_c) весьма чувствительна к кислородной стехиометрии. Кристаллическая решетка данного соединения тетрагональная (T') и близка по расположению атомов к решетке $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ ($x > 0.10$) [1]. Структура T' соединений $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ (рис. 1) состоит из чередующихся медь-кислородных плоскостей CuO_2 , в которых ионы Cu имеют квадратное окружение из ионов кислорода (O1-узлы), и "сэндвича", образованного слоями ионов кислорода (O2-узлы) и лежащими между ними неодим-цериевыми ионами.

Проблемы взаимосвязи температуры сверхпроводящего перехода, кислородной нестехиометрии и структуры $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4\pm y}$ привлекают внимание многих исследователей. Однако сведения о содержании кислорода в зависимости от термодинамических условий в неоди́м-цериевом куприте, полученные методами термогравиметрии (ТГА) и химическим анализом (иодометрия), довольно противоречивы. Одни авторы [4,5] полагают, что величина кислородного индекса даже после обработки в чистом кислороде не превышает четырех. Другие [6–8] считают, что после отжига в кислороде образцы содержат избыточный кислород, который занимает межузельные позиции в решетке оксида меди. Предполагается, что при отжиге в атмосфере инертного газа общее содержание кислорода в образце $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$ уменьшается ($y > 0$), что ведет к дополнительному увеличению концентрации носителей заряда в решетке и возникновению сверхпроводимости. Заметим, что оптимальный уровень допирования не может быть достигнут только

варьированием концентрации церия или только отжигом в кислороде [9].

Однако методы ТГА и иодометрического титрования позволяют получить лишь данные об общем содержании кислорода в образцах, тогда как метод нейтронной дифракции позволяет определить распределения кислорода и дефектов кислорода в решетке. Так, например, с помощью порошковой нейтронной дифракции на сверхпроводящих и несверхпроводящих образцах

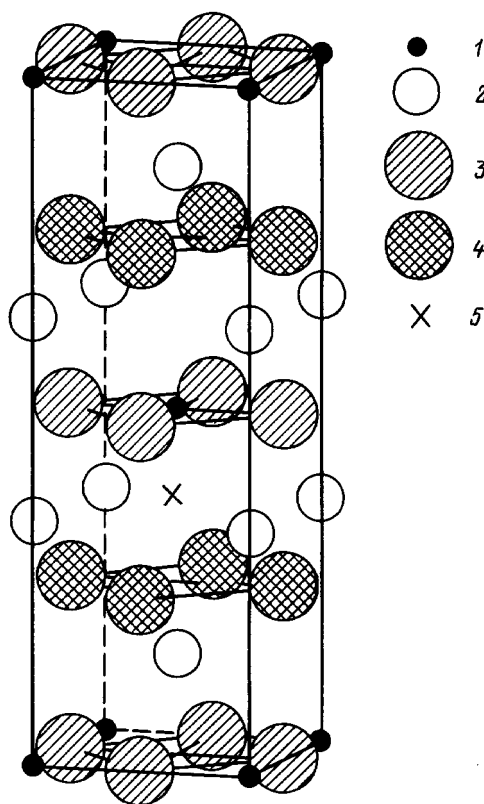


Рис. 1. Кристаллическая структура T' . 1 — Cu, 2 — Nd/Ce, 3 — O1, 4 — O2, 5 — O3.

$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($x = 0.155$) было показано существование кислородных вакансий в решетке [10]. Неясным, однако, остается вопрос о размещении в кристаллической решетке сверхстехиометрического кислорода, который был обнаружен методами ТГА [6,11] и иодометрического титрования [7]. Авторы работы [12] применили метод нейтронографии для решения этого вопроса на поликристаллических образцах $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ и показали возможность частичного размещения ионов кислорода в позиции O3 (рис. 1), которая полностью занята в решетке $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ так называемым "апикальным" кислородом (T -структура). Эти заключения были в дальнейшем подтверждены нейтронно-дифракционными исследованиями как на монокристаллах чистого соединения $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}$ [13] и допированного церием $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ [14], так и на поликристаллах $\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4-y}$ [15]. Причем исследования показали присутствие вакансий в узлах O1 и O2 наряду с небольшим количеством "апикального" кислорода в позициях O3. Модель образования дефектов в $\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4-y}$, учитывающая одновременно присутствие в структуре куприта неодима-церия вакансий кислорода в кристаллографических позициях и "межузельных" ионов кислорода (O3), была предложена в [15]. Расчет валентного состояния катионов в $\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4-y}$ методом валентных сумм из анализа длин связи катион-кислород [16] дал дополнительное доказательство одновременного присутствия в решетке и вакансий, и межузельного кислорода.

Таким образом, свойства $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, в том числе и сверхпроводимость, определяются одновременно содержанием церия и содержанием кислорода. Кислородная же стехиометрия формируется уже после синтеза соединения условиями отжига образцов, трудно контролируется и зачастую выпадает из поля зрения исследователей. К сожалению, пока имеется мало работ, в которых последовательно было бы проведено изучение распределения ионов кислорода в дефектной решетке $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ и его влияния на сверхпроводимость образцов.

Цель настоящей работы состояла в исследовании реального распределения кислорода в решетке соединений $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ с фиксированным содержанием церия ($x = 0.15$), влияющего на валентность меди, и обнаружении корреляции между зарядом атомов меди и температурой перехода в сверхпроводящее состояние.

1. Методика эксперимента

Кристаллическая структура изучалась методами рентгеновской (дифрактометр Дрон-УМ1 с медным излучением) и нейтронной дифракции ($\lambda = 1.515 \text{ \AA}$). Нейтронограммы при комнатной температуре были получены с использованием дифрактометра Д7а на атомном реакторе ИВВ-2М. Для улучшения углового разрешения ($\Delta d/d = 0.3\%$) использовалась двойной монохроматор: пиролитический графит (отражающая плоскость 002) —

германий (333). Уточнение структурных параметров проводилось методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы "Fullprof" [17]. Температура сверхпроводящего перехода T_c определялась методом ac -восприимчивости (частота 1 kHz).

Неодим-цериевый куприт состава $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ готовился по стандартной керамической технологии в интервале температур 1223–1423 К в три стадии с промежуточными перетираниями реакционной смеси. Образцы для исследований предварительно отжигались при 1000°C в течение 24 h в средах с различным давлением кислорода: $\text{PO}_2 = 0.0015$ (образец № 1), 0.0026 (№ 2), 0.03 (№ 3) и 1 atm (№ 4), после чего образцы резко закалялись.

2. Результаты измерений

Проведенные рентгенодифракционные исследования показали, что все исследованные образцы $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ являются однофазными с тетрагональной кристаллической структурой T' . Структурные параметры (координаты атомов, числа заполнения позиций, амплитуды тепловых колебаний и статических смещений атомов) были получены из нейтронограмм путем последовательных приближений расчетных и экспериментальных данных. Типичная нейтронограмма приведена на рис. 2.

В первом приближении считали, что $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ относится к чистой T' -структуре, в которой все атомы кислорода располагаются лишь в O1- и O2-узлах, а индивидуальные температурные факторы для каждого атома изотропны. Ранее [18] мы показали, что введение в расчет анизотропных тепловых колебаний и статических смещений атомов в соединении $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ улучшает сходимость с экспериментом, отражая анизотропное изменение параметров кристаллической решетки при допировании стронцием или при облучении быстрыми нейтронами. Поэтому при дальнейшем уточнении мы ввели анизотропные факторы Дебая–Валлера для всех атомов. Наконец, наилучшая подгонка к эксперименту (минимальные значения R -факторов) была достигнута введением дополнительной кислородной позиции — "межузельных" атомов кислорода в O3-позициях (рис. 1). Поскольку их количество незначительно, заполнение O3-позиций $n(\text{O3})$ и их положение (z -координату) определяли последовательным фиксированием $n(\text{O3})$ и z с небольшим шагом и последующим анализом факторов сходимости, добываясь их минимальных величин.

Подобные процедуры уточнения структурных параметров $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ были выполнены для всех образцов. Уточненные структурные параметры сведены в табл. 1. Образец № 4 довольно значительно отличался от предыдущих трех уже по значениям параметров элементарной ячейки. Уточнение заполнения кислородных узлов в ячейке образца № 4 выявило отличие их заселенности от первых трех, а именно позиция O2 была занята полностью, тогда как в позициях O1 имелись вакансии.

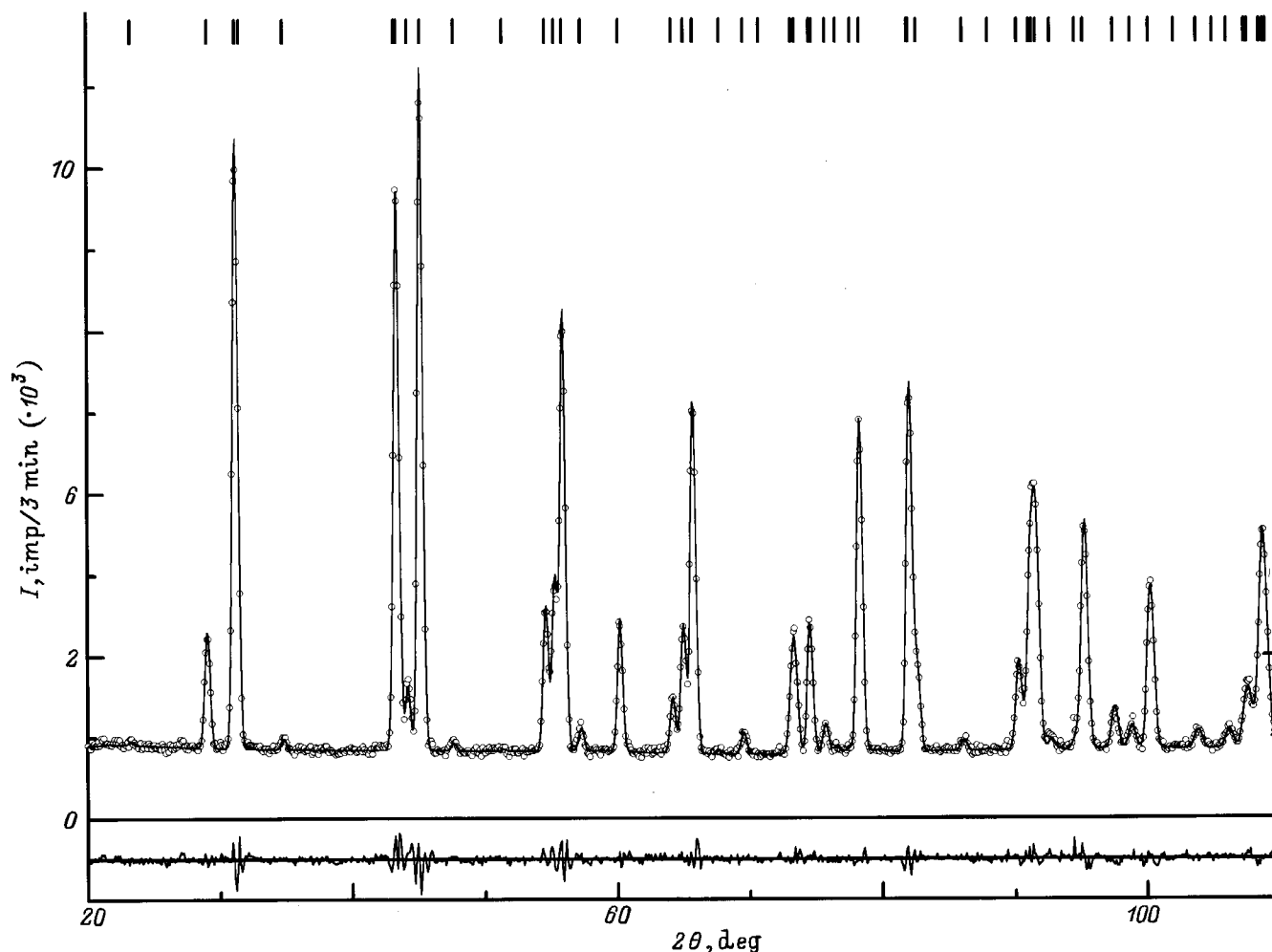


Рис. 2. Нейтронограмма соединения $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$ № 2. Кружки — эксперимент, верхняя линия — расчетная, нижняя — разность между экспериментом и расчетом.

Величины T_c , определенные по началу сверхпроводящего перехода температурных зависимостей ac -восприимчивости, также приведены в табл. 1.

Рассмотрим структурные особенности образцов $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ с разным содержанием допирующего элемента. Литературные [12,19,20] и наши данные по зависимости параметров кристаллической решетки $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ от концентрации ионов церия показали, что уменьшение объема ячейки с ростом концентрации церия связано в основном с уменьшением параметра c от 12.15 ($x = 0$) до 12.07 Å ($x = 0.15$), тогда как параметр a не меняется с точностью до второго знака после запятой (3.94 ± 0.01 Å). Это связано с особенностями кристаллической структуры, так как хорошо известно, что симметрия, тип и размеры ионных соединений определяются в значительной мере относительными размерами ионов, радиусы которых в свою очередь зависят от их ближайшего окружения [21,22]. В T' -структуре атомы меди (рис. 1) имеют квадратное окружение из ионов кислорода (O1-позиция) в плоскости (координационное число

КЧ = 4), каждый ион O1 окружен двумя медными и четырьмя неодимовыми атомами (КЧ = 6). В "сэндвиче" ионы неодима соседствуют с четырьмя ионами кислорода в позиции O2 и на более дальнем расстоянии с четырьмя ионами O1, расположенными в базисной плоскости, тогда как ближайшими соседями O2-ионов являются лишь четыре катиона Nd. Радиусы ионов [21,22] равны: $r(Cu^{2+}) = 0.57$ Å, $r(Cu^{1+}) = 0.60$ Å для КЧ = 4, $r(O^{2-}) = 1.40$ Å для КЧ = 6 и $r(O^{2-}) = 1.38$ Å для КЧ = 4, $r(Nd^{3+}) = 1.01$ Å для КЧ = 8. Известно, что параметр решетки в перовските при отклонении радиусов ионов от идеальных соотношений определяется одним из трех условий: $2(r_A + r_O)$, $2\sqrt{2}(r_B + r_O)$ или $2\sqrt{2}r_O$ [23]. Используя приведенные выше значения радиусов для $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$, получаем следующие соотношения: $2(r_A + r_O) < 2\sqrt{2}(r_B + r_O) < 2\sqrt{2}r_O$. Рассмотрим базисную плоскость CuO_2 . Действительно, параметр решетки, получающийся из расстояния в ней кислород-кислород, больше ($a = 2\sqrt{2}r(O^{2-}) = 3.96$ Å), чем из расстояния медь-кислород ($2r(Cu^{2+}/Cu^{1+}) + 2r(O^{2-}) = 3.94$ Å).

Таблица 1. Структурные параметры соединений $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$

Параметр	Образец			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
$a, \text{Å}$	3.93956(15)	3.93889(15)	3.94628(12)	3.92806(17)
$c, \text{Å}$	12.06644(58)	12.06502(59)	12.08171(50)	12.02967(67)
c/a	3.0629	3.063	3.0615	3.0625
$V, \text{Å}^3$	187.273	187.187	188.150	185.613
T_c, K	20.4	18.3	16.5	—
Nd/Ce z	0.35268(13)	0.35250(13)	0.35225(12)	0.35268(15)
$\beta_{11} = \beta_{22}$	0.0068(9)	0.0061(9)	0.0035(8)	0.0100(11)
β_{33}	0.0002(1)	0.0003(1)	0.0001(1)	0.0002(1)
Cu $\beta_{11} = \beta_{22}$	0.0067(14)	0.0076(13)	0.0056(13)	0.0039(15)
β_{33}	0.0010(1)	0.0012(1)	0.0010(1)	0.0008(1)
O1 β_{11}	0.0094(17)	0.0083(16)	0.0078(15)	0.0082(24)
β_{22}	0.0219(19)	0.0216(19)	0.0118(16)	0.0024(21)
β_{33}	0.0013(1)	0.0017(1)	0.0014(1)	0.0018(2)
n	2	2	2	1.968(27)
O2, O3 $\beta_{11} = \beta_{22}$	0.0029(16)	0.0054(16)	0.0040(16)	0.0168(17)
β_{33}	0.0013(1)	0.0011(1)	0.0006(1)	0.0005(1)
n	1.924(30)	1.941(29)	1.911(27)	2
O3 z	0.165(9)	0.165(9)	0.165(9)	0.165(9)
n	0.023(10)	0.011(9)	0.041(9)	0.016(13)
$n(\text{O})$	3.937(30)	3.952(30)	3.952(27)	3.984(13)
y	0.063(30)	0.048(30)	0.048(27)	0.016(13)
R_p	3.17	3.22	3.08	3.75
R_{wp}	4.15	4.25	4.10	4.93
R_B	2.62	2.61	2.29	3.26
R_f	2.52	2.81	2.72	3.16

Примечание. a, c — параметры ячейки, V — объем, $\beta_{11}, \beta_{22} = 2\pi^2 \langle u_{11}^2, u_{22}^2 \rangle / a^2, \beta_{33} = 2\pi^2 \langle u_{33}^2 \rangle / c^2$ — анизотропные тепловые параметры, n — заполнение частных позиций, $n(\text{O})$ — общее содержание кислорода в ячейке, y — дефицит кислорода, R_p, R_{wp}, R_B, R_f — факторы сходимости [17]. Пространственная группа $I4/mmm$: Cu ($2a$) — 0, 0, 0, Nd/Ce ($4e$) — 0, 0, z , O1 ($4c$) — 0.5, 0, 0, O2 ($4d$) — 0, 0.5, 0.25, O3 ($4e$) — 0, 0, z .

В плоскостях, образованных ионами кислорода O2, параметр a должен был бы быть равным $2\sqrt{2}r(\text{O}^{2-}) = 3.903 \text{ Å}$, так как здесь O2 окружен лишь четырьмя ионами Nd. Таким образом, величина параметра a в соединениях $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ контролируется размещением ионов кислорода в CuO_2 -плоскости.

Меньшие экспериментальные значения параметров решеток $a = 3.94 \text{ Å}$ (образцы № 1–3) по сравнению с расчетными (3.96 Å) можно связать с большой величиной амплитуд смещения O1 и их анизотропией (табл. 1). Такая сильная анизотропия смещений O1 может быть вызвана изменением локальной симметрии окружения атомов меди, понижением ее до ромбической. Такое понижение симметрии от тетрагональной ($I4/mmm$) до ромбической ($Cmca$), действительно, наблюдалось при замещении ионов Nd ионами Tb [19] или Gb [24] в составах $(\text{Nd}/\text{Ln})_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$, где Ln = Tb, Gb. Нам не удалось обнаружить дополнительные рефлексы, поэтому мы предположили существование некоррелированных статических смещений атомов O1 наряду с тепловыми колебаниями. Такое предположение основывается на результатах нейтронографических низкотемпературных измерений монокристаллов $\text{Nd}_{18.5}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$, изучен-

ных в работе [14], в которой большие анизотропные амплитуды смещений O1 наблюдались и при температуре 11 К. Мы предположили, что ионы кислорода статистически распределены в позиции с координатами (0.5, 0 + y , 0 + z). Расчет дал следующие значения координат O1, например, для образца № 1: $y \sim 0.024$ и $z \sim 0.0053$, соответственно все амплитуды тепловых колебаний $\langle \beta_{ii} \rangle$ стали близки друг другу и к амплитудам колебаний Nd/Ce и Cu. Такой же эффект наблюдался и для образцов № 2 и 3. На рис. 3 приведены зависимости параметров a, c от амплитуды смещения атомов O1, показывающие явную корреляцию между ними. Обращает на себя внимание тот факт, что с учетом смещений ионов кислорода O1 $\langle u_{ii} \rangle$ длины связи Cu–O1 выравниваются во всех трех сверхпроводящих образцах: $L(\text{Cu–O1}) = 1.9744 \pm 0.0006 \text{ Å}$. Можно предположить возможность статистического поворота квадрата ионов кислорода вокруг атомов меди подобно тому, как это наблюдалось в [19,20]. Расчеты показывают, что связь Nd–O2 достаточно жесткая, и поэтому $L(\text{Nd–O2}) = 2.3300 \pm 0.0003 \text{ Å}$ для всех составов $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$. В свою очередь связи Nd–O1 относительно более мягкие, значения $L(\text{Nd–O1})$ для них равны 2.676 ± 0.003 ($x = 0$) и $2.656 \pm 0.002 \text{ Å}$

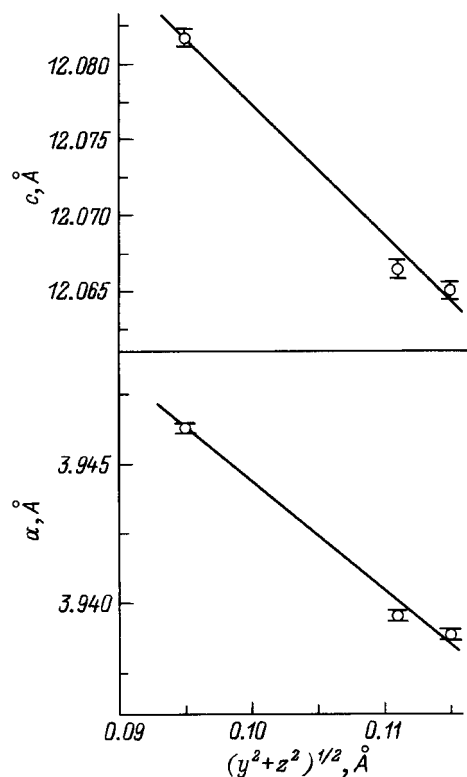


Рис. 3. Зависимость параметров решетки соединения $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$ с разным содержанием кислорода от амплитуды статического смещения атомов кислорода в позиции O1.

($x = 0.15$). Благодаря этому замещение трехвалентного Nd четырехвалентным Ce с меньшим ионным радиусом приводит к значительному сокращению решетки вдоль c -направления.

Иная, чем у сверхпроводящих образцов № 1–3, картина распределения кислорода по ячейке наблюдается в несверхпроводящем образце № 4, отожженном в потоке чистого кислорода. Во-первых, параметры решетки этого образца значительно меньше. Во-вторых, в несверхпроводящем образце имеются вакансии в узлах O1 и O2, а амплитуда смещений ионов кислорода O1 больше вдоль связи Cu–O, а не в перпендикулярном направлении. В-третьих, колебания O2 сильно анизотропны с максимальной амплитудой смещений в плоскости ab . Наконец, колебания атомов Nd/Ce также сильно анизотропны с максимальной амплитудой смещений в плоскости ab , причем общее содержание кислорода в ячейке близко к четырем (табл.1), а факторы сходимости более высоки по сравнению со сверхпроводящими образцами № 1–3. Это указывает не только на нарушение стехиометрии по кислороду, но и на возникновение вакансий в Nd/Ce-подрешетке или на изменение их соотношения. Действительно, такое допущение приводит к улучшению сходимости, но при этом уменьшается концентрация кислорода и в O2. Такая модель качественно объясняет структурные особенности этого образца, а именно меньшие величины параметров решетки, что необычно

для окисленных образцов, так как при окислении обычно параметры несколько увеличивались [12–15]. Поскольку на основе настоящих данных нельзя сделать однозначный выбор: присутствуют ли вакансии в Nd-подрешетке либо изменилось соотношение Nd/Ce-ионов в узле, мы не стали проводить дальнейшее уточнение структуры этого образца.

Важным остается вопрос о наличии дополнительного кислорода в узлах решетки O3. Для исследуемых образцов $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$ на основе экспериментальных значений длин связи катион–кислород (табл. 2) методом валентных сумм было проведено дополнительное тестирование электронейтральности кристаллической ячейки, как в предыдущей работе для состава $Nd_{1.9}Ce_{0.1}CuO_{4\pm y}$ [15]. Оказалось, что электрический баланс положительного и отрицательного электрического заряда в кристаллической ячейке требует введения дополнительного "апикального" кислорода в O3-узлы. Полученные результаты с учетом статических смещений атомов O1 приведены в табл. 3. Видно, что для образцов № 1–3 соблюдается электронейтральность ячейки с высокой точностью (< 0.02), тогда как для образца № 4 разность положительного и отрицательного зарядов очень велика. Эта разность, по-видимому, связана с нарушенной в процессе отжига стехиометрией и по

Таблица 2. Длины связи катион–анион (Å) в кристаллической ячейке соединений $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$

	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Nd–O1	2.6531(8)	2.6544(8)	2.6612(8)	2.6452(12)
Nd–O2	2.3272(6)	2.3255(6)	2.3276(6)	2.3203(12)
Nd–O3	2.265(3)	2.262(2)	2.265(2)	2.017(3)
Nd–O3	2.794(3)	2.793(2)	2.798(2)	2.814(3)
Cu–O1	1.9698(1)	1.9694(1)	1.9731(1)	1.9640(1)
Cu–O2	3.6028(1)	3.6023(1)	3.6078(1)	3.5919(1)
Cu–O3	1.991(3)	1.991(3)	1.994(3)	2.226(3)
$\langle Cu-O1 \rangle$	1.9742	1.9739	1.9748	–

Примечание. $\langle Cu-O1 \rangle$ — длина связи с учетом статического смещения атомов кислорода O1 — $(0.5, 0 + y, 0 + z)$.

Таблица 3. Расчетное процентное содержание ионов Cu^{1+} , Cu^{2+} , зарядовое состояние узлов меди $V(Cu)$ и неодим-цериевых узлов $V(Nd/Ce)$, общий положительный (+), отрицательный заряд ячейки (–), их разность Δ и вклад в валентность Cu от апикального кислорода $\delta V(Cu-O3)$

	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Cu^{1+} , %	27.5	28.7	24.6	25.9
Cu^{2+} , %	72.5	71.3	75.4	74.1
$V(Cu)$	1.725	1.713	1.754	1.741
$V(Nd/Ce)$	3.079	3.086	3.075	3.199
(+)	7.882	7.884	7.904	8.133
(–)	7.894	7.900	7.920	7.960
Δ	0.012	0.016	0.016	0.179
$\delta V(Cu-O3)$	0.019	0.010	0.041	0.013

кислороду, и по Nd/Ce, как уже отмечалось выше. Обращает внимание на себя тот факт, что расчетное значение валентности Nd/Ce-узла (3.199) оказалось значительно выше величины 3.075, характерной для исследуемого состава $1.85\text{Nd} + 0.15\text{Ce}$. Такой результат, по нашему мнению, еще раз подтверждает применимость метода валентных сумм для оценки зарядового состояния катионов в ионных соединениях.

На рис. 4 приведена зависимость T_c от параметров решетки соединения $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$. Как видно, наблюдается корреляция между T_c и параметрами решетки. Сами значения параметров, как показано выше, определяются конкретным расположением ионов кислорода в ячейке. Особая роль "апикального" кислорода в соединениях $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ для возникновения сверхпроводимости подчеркивалось во многих работах, в том числе и наших [18,24]. В соединении $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ "апикальный" кислород O3 способствует перераспределению заряда между "сэндвичем" O2-Nd/Ce-O2 и плоскостью Cu-O1, контролируя таким образом валентное состояние ионов меди. На рис. 5, а показана зависимость T_c от заряда медных ионов, а на рис. 5, б — от концентрации "апикального" кислорода в решетке. Следовательно, и в соединениях $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ важна роль "апикального" кислорода O3, который контролирует эффективный заряд в CuO_2 -плоскости, внося искажения в кристаллическую решетку неодим-цериевого куприта.

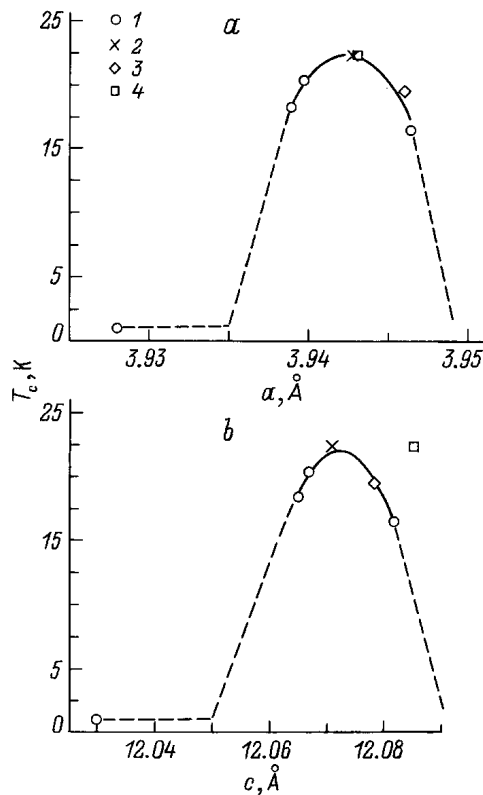


Рис. 4. Зависимость T_c от параметров решетки. 1 — наши данные, 2 — [12], 3 — [19], 4 — [25].

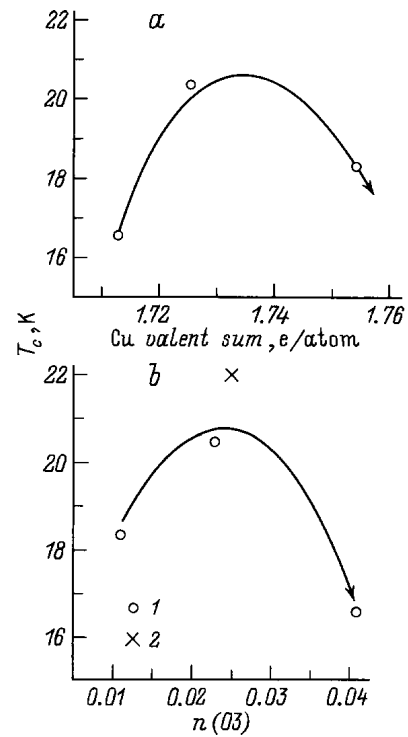


Рис. 5. Зависимость T_c от валентного состояния атомов меди (а) и от чисел заполнения O3-позиции ("апикального" кислорода) (б). 1 — наши данные, 2 — [12].

Таким образом, в настоящей работе получены следующие основные результаты.

Методом нейтронной дифракции проведено детальное изучение структурных особенностей кристаллической решетки соединений неодим-цериевого куприта состава $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ в зависимости от кислородной стехиометрии. Определено содержание кислорода в ячейке, обнаружены значительные анизотропные смещения атомов кислорода и их влияние на параметры кристаллической решетки. Подтверждено, что сверхпроводимость возникает в восстановленных образцах с недостатком кислорода. Установлено существование "апикального" кислорода (узлы O3) в решетке, а также отмечена его важная роль в формировании зарядового состояния CuO_2 -плоскостей. Продемонстрирована возможность дополнительного контроля заполнения узлов решетки кислородом при использовании метода валентных сумм. Найдена зависимость T_c от валентного состояния атомов меди, которая определяется не только концентрацией кислорода, но и его реальным распределением в кристаллической ячейке.

Данная работа поддержана Государственной научно-технической программой "Актуальные направления в физике конденсированного состояния", направления "Нейтронные исследования" (проекты № 96-104, 96-305), "Сверхпроводимость" (проект № 96-051) и Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 97-03-33632а).

Список литературы

- [1] Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida. *Nature* **337**, 345 (1989).
- [2] H. Takagi, S. Uchida, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1197 (1989).
- [3] S. Uji, H. Aoki. *Physica* **C199**, 231 (1992).
- [4] J.S. Kim, D.R. Gaskell. *Physica* **C209**, 381 (1993).
- [5] K. Suzuki, K. Kishio, T. Hasegawa, K. Kitazawa. *Physica* **C166**, 357 (1990).
- [6] J.M. Tarascon, E. Wang, L.H. Greene, R. Ramesh, B.G. Bagley, G.W. Hull, C. Miceli, Z.Z. Wang, D. Brawner, N.P. Ong. *Physica* **C162-164**, 258 (1989).
- [7] E. Moran, A.I. Nazzal, T.C. Huang, J.B. Torrance. *Physica* **C160**, 30 (1989).
- [8] P.W. Klamut. *J. Alloys Comp.* **194**, L5 (1993).
- [9] N.A. Fortune, K. Murata, Y. Yokoyama, M. Ishibashi, Y. Nishinara. *Physica* **C178**, 437 (1991).
- [10] F. Izumi, Y. Matsui, H. Takagi, Y. Tokura, H. Asano. *Physica* **C158**, 433 (1989).
- [11] E. Wang, J.M. Tarascon, L.H. Greene, G.W. Hull. *Phys. Rev.* **B41**, 6582 (1990).
- [12] I. Mangelschots, N.H. Anderson, B. Lebech, A. Wisniewski, C.S. Jacobsen. *Physica* **C202**, 369 (1992).
- [13] P.G. Radaelli, J.D. Jorgenson, A.J. Schultz, J.L. Peng, R.L. Greene. *Phys. Rev.* **B49**, 15 322 (1994).
- [14] A.J. Schultz, J.D. Jorgenson, J.L. Peng, R.L. Greene. *Phys. Rev.* **B53**, 5157 (1996).
- [15] A.N. Petrov, A.Yu. Zuev, T.P. Rodionova, V.I. Voronin. *J. Am. Cer. Soc.* In press (1997).
- [16] I.D. Brown, D. Altermatt. *Acta Cryst. Sect.* **B41**, 244 (1985).
- [17] J. Rodriguez-Carjaval. *Physica* **B192**, 55 (1993).
- [18] V. Voronin, A. Mirmelstein, V. Kozhevnikov, B. Goshchitskii. *Physica* **C218**, 407 (1993).
- [19] M. Braden, P. Aldermann, P. Schweiss, T. Woiszyk. *Phys. Rev.* **B53**, R2975 (1996).
- [20] P. Aldermann, R. Ahrens, G. Czjzek, G. Roth, C. Steinleitner. *Phys. Rev.* **B46**, 3619 (1992).
- [21] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. *Acta Cryst.* **B25**, 925 (1969).
- [22] С.С. Бацанов. *ЖНХ* **36**, 3015 (1991).
- [23] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. *Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3* . Наука, Новосибирск (1981). 264 с.
- [24] V. Voronin, A. Mirmelstein, A. Karkin, A. Tephykh, B. Goshchitskii, A. Ivanov, L. Smirnov. *High Press. Res.* **14**, 139 (1995).
- [25] Chang Fanggao, A. Al-Kheffaji, P.J. Ford, D.A. Ladds, J. Freestone, B. Chapman, Li Manosa, D.P. Almond, G.A. Saunders. *Supercond. Sci. Technol.* **3**, 422 (1990).