

УДК 546.21.431.562.641.663+548.736

СОСТАВ И УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КРИСТАЛЛОВ
 $Y_{1-x}Tb_xBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ($x = 0,10$; $\delta = 0,75$)

© 2008 Л.П. Козеева*, Н.В. Подберезская, Н.В. Куратьева, М.Ю. Каменева, А.Г. Блинов

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 14 декабря 2007 г.*

В системе Y—Tb—Ba—Cu—O получены кристаллы $Y_{0,90}Tb_{0,10}Ba_2Cu_3O_{6,75}$ методом спонтанной кристаллизации из медленно охлаждаемого нестехиометрического расплава. Средние размеры пластинчатых кристаллов с зеркальной поверхностью 2×2 , максимальные — 8×9 мм при толщине $0,1$ — $0,2$ мм. Кристаллы охарактеризованы методами порошковой дифрактометрии и аналитической электронной микроскопии. Рентгеновскими методами установлена принадлежность кристаллов к тетрагональной сингонии. Методом измерения магнитной восприимчивости показано, что кристаллы без дополнительного отжига проявляют переход в сверхпроводящее состояние ($T_c = 60$ К). Проведено уточнение структуры и состава двух монокристаллов — соотношения Y/Tb ($\sigma = 0,01$) и содержания кислорода ($\sigma = 0,04$). Обсуждается возможность ромбического искажения тетрагональной симметрии.

Ключевые слова: сверхпроводящие кристаллы Ln123, кристаллы (Y/Tb)123, кристаллизация, структура, твердые растворы, сверхпроводимость.

ВВЕДЕНИЕ

Полное замещение иттрия в ВТСП-соединениях $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (Y123) большинством редкоземельных элементов приводит к образованию изоструктурного ряда с близкими сверхпроводящими и другими свойствами. Тербий, наряду с церием и празеодимом, составляет исключение, не образуя фазы 123 [1—6]. В качестве возможных причин этого считают его способность находиться в более высокой степени окисления [2, 7] и/или образование более стабильной в экспериментальных условиях синтеза фазы $BaTbO_3$ [2, 4, 8]. Однако возможно частичное замещение иттрия тербием с образованием твердого раствора $(Y_{1-x}Tb_x)Ba_2Cu_3O_{6+\delta}$, но степень замещения в работах разных исследователей заметно различается. Данные о степени окисления тербия также неоднозначны. Авторами [2] показано, что однофазные образцы, в которых Tb находится в трехвалентном состоянии, существуют в области $x \leq 0,17$, а при $x > 0,17$ наблюдается повышение степени окисления Tb и появление примеси фазы $BaTbO_3$, содержание которой растет с ростом x . Другие авторы отмечают неоднородность образцов, полученных так же, как и в [2] методом твердофазного синтеза, уже при $x > 0,1$ [8]. По их данным получается, что при всех значениях x тербий присутствует в состояниях Tb(III) и Tb(IV). Авторы [9] также приходят к выводу о двух степенях окисления Tb на основании структурного исследования несверхпроводящего кристалла состава $Y_{0,8}Tb_{0,18}Ba_2Al_{0,11}Cu_{2,72}O_{6+\delta}$ (метод и условия получения кристаллов не приводятся). В тонких пленках, полученных методом лазерной абляции [3], достигнут предел растворимости $x = 0,7$, степень окисления тербия авторами не обсуждается.

Приведенные сведения определяют задачу настоящей работы: получение, характеристика и уточнение кристаллической структуры монокристаллов с общей формулой $(Y_{1-x}Tb_x)Ba_2Cu_3O_{6+\delta}$,

* E-mail: kozeeva@che.nsk.su

выращенных для изучения магнитных свойств в сильном магнитном поле с целью получения информации о кристаллическом поле и параметрах взаимодействия в слоистых перовскитах [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Условия получения и характеристика кристаллов. Кристаллы получали методом спонтанной кристаллизации из медленно охлаждаемого нестехиометрического расплава системы Y—Tb—Ba—Cu—O в тигельной печи с программным управлением нагрева и охлаждения. В качестве исходных компонентов шихты использовали оксиды Y_2O_3 , Tb_4O_7 , BaO_2 , CuO (содержание основного вещества не менее 99,99 % для всех оксидов). Соотношение исходных компонентов отвечало составу смеси: $Y_{0,9}Tb_{0,1}Ba_2Cu_3O_{6+\delta}$ — 10 мас.% + $(0,28BaO + 0,72CuO)$ — 90 мас.%. Исходную смесь после тщательного растирания в электрической агатовой ступке с использованием ацетона помещали в алундовый тигель и нагревали до $1020\text{ }^\circ\text{C}$ в тигельной печи. После изотермической выдержки в течение 24 ч температуру снижали до $930\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $0,3\text{—}0,5$ град./ч.

Кристаллы от оставшейся жидкости отделяли декантацией и охлаждали со скоростью 12 град./ч. Тонкие (толщиной $0,1\text{—}0,2$ мм) пластинчатые кристаллы с зеркальной поверхностью имеют средние размеры порядка 2×2 , максимальные — 8×9 мм (рис. 1, а). Дифрактограммы от порошка кристаллов сняты на дифрактометре Philips PW-1700 (CuK_α -излучение). По данным порошковой рентгенографии кристаллы относятся к структурному типу Ln123, имеют тетрагональную структуру, параметры элементарной ячейки $a = 3,865$, $c = 11,72\text{ \AA}$ (рис. 2). Отмечается небольшое количество механической примеси $BaCuO_2$. Определение элементного состава полученных кристаллов осуществлено на сканирующем электронном микроскопе с автоэмиссионным катодом Jeol JSM6700F. Установлено, что распределение ионов тербия в пределах отдельных кристаллов достаточно однородное, наблюдается хорошая повторяемость состава от кристалла к кристаллу (рис. 3). Кристаллы без дополнительного отжига показали температуру сверхпроводящего перехода 60 K (рис. 4).

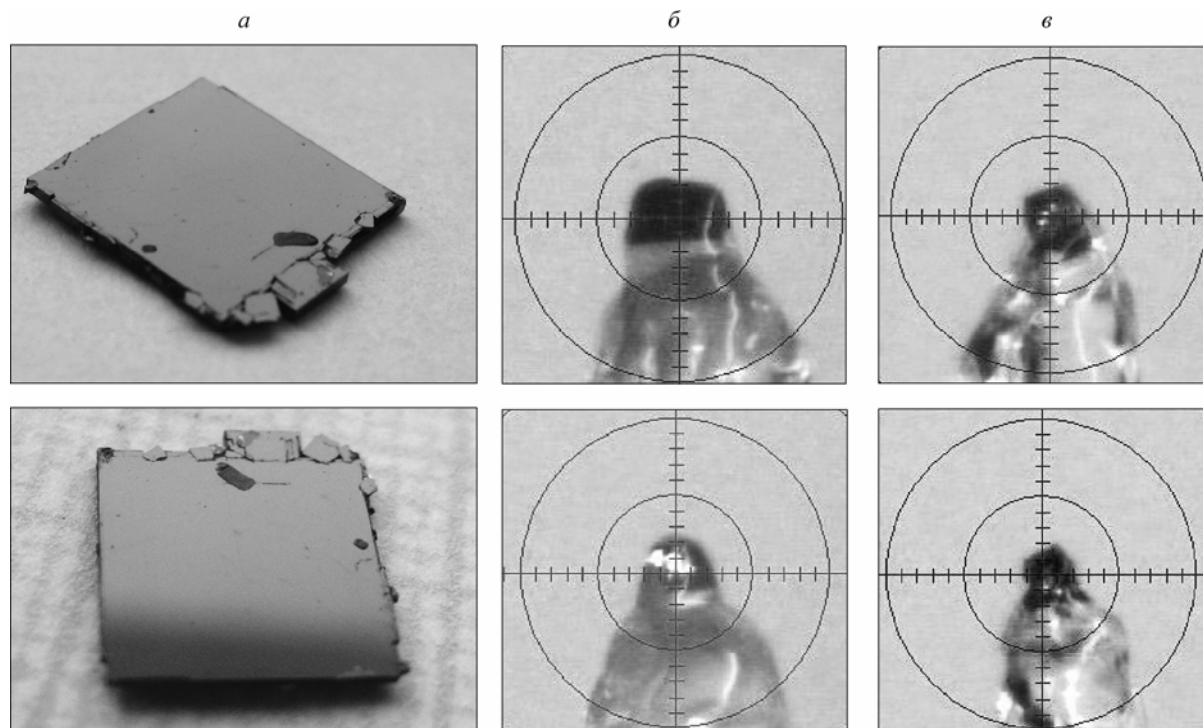


Рис. 1. Общий вид кристаллов — а и две проекции исследованных методом РСА кристаллов I — б и II — в. Цена деления — сплошная линия $0,1$ мм

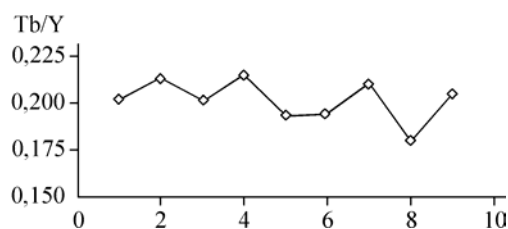
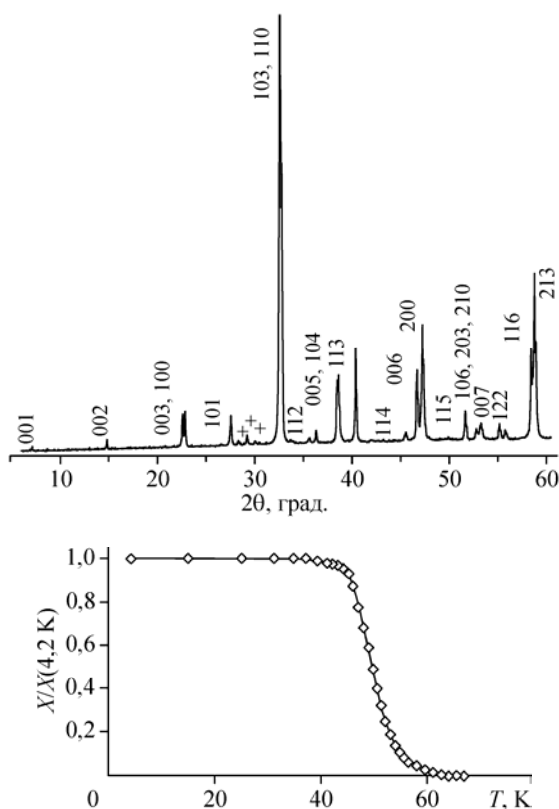


Рис. 2 (слева). Дифрактограмма от порошка кристаллов $(Y_{1-x}Tb_x)Ba_2Cu_3O_{6+\delta}$. Рефлексы примеси растворителя ($BaCuO_2$) обозначены +

Рис. 3 (справа). Соотношение тербия и иттрия в кристаллах $(Y_{1-x}Tb_x)Ba_2Cu_3O_{6+\delta}$ по данным энергодисперсионного микронзондового анализа: точки 2—5 соответствуют пробам в отдельных точках на кристаллах, 6—9 усреднение по нескольким кристаллам

Рис. 4 (внизу). Зависимость относительной магнитной восприимчивости от температуры

Рентгеноструктурный анализ. Для структурного исследования были отобраны два мелких черных кристаллика призматической формы размерами $0,08 \times 0,07 \times 0,06$ и $0,12 \times 0,08 \times 0,07$ мм (далее I, II) (см. рис. 1, б, в). Набор данных, необходимых для этой цели, получен на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX с CCD детектором, MoK_α -излучение ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), графитовый монохроматор, $\theta_{\max} = 36,27^\circ$. Отражения, полученные для кристаллов I и II, проиндексированы и уточнены в тетрагональной элементарной ячейке, по симметрии и размерам аналогичной для всех слоистых перовскитов типа Ln123 (табл. 1). Стабильность кристаллов при съемке контролировали повторной съемкой начальных фреймов. Сбор данных проводили при поворотах кристалла на $0,5^\circ$ по оси φ с последующим интегрированием интенсивности отражений. О качестве и симметрии кристаллов свидетельствуют значения R_{int} (см. табл. 1), полученные при усреднении интенсивностей эквивалентных отражений. Обработка данных, введение поправки на поглощение и экстинкцию проведены с использованием комплекса программ [11]. Набор данных, характеризующий эксперимент, приведен в табл. 1.

Полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении уточнены позиционные и температурные параметры для всех атомов, кроме O(3), занимающего позицию статистически и уточненного изотропно. Координаты атомов и значения эквивалентных тепловых факторов приведены в табл. 2, коэффициенты анизотропных температурных факторов — в табл. 3. Уточнено соотношение Y и Tb, статистически занимающих одну кристаллографическую позицию. Для исследованных кристаллов это соотношение отличается в пределах ошибки метода (см. табл. 1). Окружение атомов металлов в структурах типично для соединений этого типа (приведены средние значения межатомных расстояний и максимальные среднеквадратичные отклонения для расстояний каждого типа в кристаллах I и II): Y/Tb — куб, (Y/Tb—O $2,404 \text{ \AA}$, $\sigma_{\max} = 0,002$); архимедов кубооктаэдр для Ba — 12 атомов кислорода разбиты по четыре на расстояниях $2,7581$, $2,9301$ и $2,9505 \text{ \AA}$ при $\sigma_{\max} = 0,0010$; бипирамида для Cu(1): четыре Cu(1)—O_{экр} $1,9337 \text{ \AA}$ и апикальные $1,842 \text{ \AA}$ ($\sigma_{\max} = 0,006$), но поскольку атом кислорода O(3), образующий экваториальную плоскость пирамиды, занимает позицию статистически, в его от-

Т а б л и ц а 1

Состав, кристаллографические данные, условия и результаты дифракционных экспериментов для кристаллов I и II

Параметр	I	II
Формула*	Y _{0,89} Tb _{0,11} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,77}	Y _{0,90} Tb _{0,10} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,73}
Молекулярный вес	670,30	668,89
Температура, К	273(2)	273(2)
Излучение	MoK _α	MoK _α
Длина волны, Å	0,71073	0,71073
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная
Пр. гр., Z	P4/mmm, 1	P4/mmm, 1
Параметры ячейки: a, c, Å	3,8668(2), 11,7129(7)	3,8679(1), 11,7236(2)
V, Å ³	175,133(17)	175,393(7)
d _{выч} , г/см ³	6,356	6,333
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	28,381	28,319
F(000)	295	294
Размер кристалла, мм	0,08 × 0,07 × 0,06	0,12 × 0,08 × 0,07
Диапазон сбора данных θ, град.	3,48—36,27	3,48—36,27
Интервалы		
h	-6...5	-6...5
k	-5...6	-5...6
l	-19...16	-19...18
Количество рефлексов: измер. / независ., R _{int}	1822 / 315, 0,0223	2115 / 313, 0,0237
Полнота сбора данных, %	99,1	98,1
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F ²	Полноматричный МНК по F ²
Рефл. / парам.	315 / 21	313 / 21
S-фактор	1,186	1,107
Коэффициент экстинкции	0,064(5)	0,072(6)
R-фактор [I ≥ 2σ(I _{hkl})]	R1 = 0,0205 (314 I _{hkl}) wR2 = 0,0555	R1 = 0,0196 (313 I _{hkl}) wR2 = 0,0585
R-фактор (все данные)	R1 = 0,0206 (315 I _{hkl}) wR2 = 0,0557	R1 = 0,0196 (313 I _{hkl}) wR2 = 0,0585
Макс. / мин. Δρ ₀ , 1σ уровень, е/Å ³	1,103 / -2,727, 0,316	1,817 / -2,902, 0,277

* При уточнении состава стандартные отклонения σ не превышают значений 0,01 для (Y, Tb) и 0,04 для атома O(3).

сутствие бипирамида превращается в гантель; пирамида для Cu(2): Cu(2)—O_{эkv} 1,9484 Å (σ_{макс} = 0,0005) и Cu(2)—O_{ап} 2,349 Å (σ_{макс} = 0,006) (табл. 4). Средние расстояния атомов Cu(1) и Cu(2) до наиболее близких к каждому из них Ba(1) и (Y, Tb) 3,5107 и 3,2030 Å соответственно (σ_{макс} = 0,0005).

Описание структуры становится проще при переходе к получающему все большее распространение подходу — исследованию окружения анионов [12]. Каждый из кристаллографически независимых атомов кислорода окружен шестью атомами металлов (M), образующих бипирамиды с разными расстояниями до центра. Бипирамидальное окружение атома O(1) составляют 4 атома Ba(1) (Ba—O 2,7575(6) и 2,7587(6) Å в кристаллах I и II, далее в такой же последо-

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов ($\times 10^4$) и значения эквивалентных изотропных тепловых параметров ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в структурах кристаллов I и II*

Атом	x	y	z	U_{eq}^*
Ba(1)	5000	5000	1877(1) / 1880(1)	11(1) / 6(1)
Y(1), Tb(1A)*	5000	5000	5000	6(1) / 6(1)
Cu(1)	0	0	0	13(1) / 14(1)
Cu(2)	0	0	3576(1) / 3578(1)	7(1) / 7(1)
O(1)	0	0	1572(4) / 1572(4)	20(1) / 20(1)
O(2)	5000	0	3781(3) / 3780(3)	9(1) / 10(1)
O(3)	0	5000	0	18(2) / 23

* Здесь и далее в таблицах данные для кристаллов I и II приведены через косую.

Атом O(3) уточняли изотропно, ФЗП = 0,048 и 0,046 в кристаллах I и II соответственно. Для всех атомов $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты анизотропных тепловых факторов ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в структурах кристаллов I и II*

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}
Ba(1)	12(1) / 12(1)	12(1) / 12(1)	8(1) / 9(1)	Cu(2)	5(1) / 6(1)	5(1) / 6(1)	9(1) / 9(1)
Y(1), Tb(1A)	6(1) / 6(1)	6(1) / 6(1)	5(1) / 6(1)	O(1)	25(2) / 26(2)	25(2) / 26(2)	10(2) / 9(1)
Cu(1)	16(1) / 16(1)	16(1) / 16(1)	8(1) / 9(1)	O(2)	5(1) / 7(1)	10(1) / 10(1)	11(1) / 12(1)

* U_{23} , U_{13} , U_{12} симметрически равны нулю для всех атомов.

Т а б л и ц а 4

Некоторые длины связей, \AA в структурах кристаллов I и II

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Ba(1)—O(1), #1, #2, #3	2,7575(6) 2,7587(6)	Y(1)/Tb—O(2), #2, #4, #6, #7, #8, #9, #10	2,403(2) 2,405(2)	Y(1)/Tb—Cu(2), #1, #8, #11	3,2026(4) 3,2034(4)
Ba(1)—O(3), #4, #3, #5	2,9282(3) 2,9321(2)	Cu(1)—O(1), #12	1,842(5) 1,843(4)	Cu(1)—Ba(1), #12 #13, #14, #15, #16	3,5089(3) 3,5125(2)
Ba(1)—O(2), #4, #2, #6	2,951(2) 2,950(2)	Cu(1)—O(3), #4, #6, #13	1,9334 1,9340		
Cu(2)—O(2), #6, #15, #17	1,9483(4) 1,9485(4)	Cu(2)—O(1)	2,347(5) 2,351(4)		

Примечание. Операции симметрии для генерации эквивалентных атомов: #1 $x+1, y+1, z$, #2 $x, y+1, z$, #3 $x+1, y, z$, #4 $-y+1, x, z$, #5 $-y+1, x+1, z$, #6 $-y, x, z$, #7 $y+1, -x+1, -z+1$, #8 $-x+1, -y+1, -z+1$, #9 $y, -x+1, -z+1$, #10 $-x+1, -y, -z+1$, #11 $-x, -y, -z+1$, #12 $-x, -y, -z$, #13 $x, y-1, z$, #14 $-x, -y+1, -z$, #15 $x-1, y, z$, #16 $-x+1, -y, -z$, #17 $-y, x-1, z$, #18 $x-1, y-1, z$.

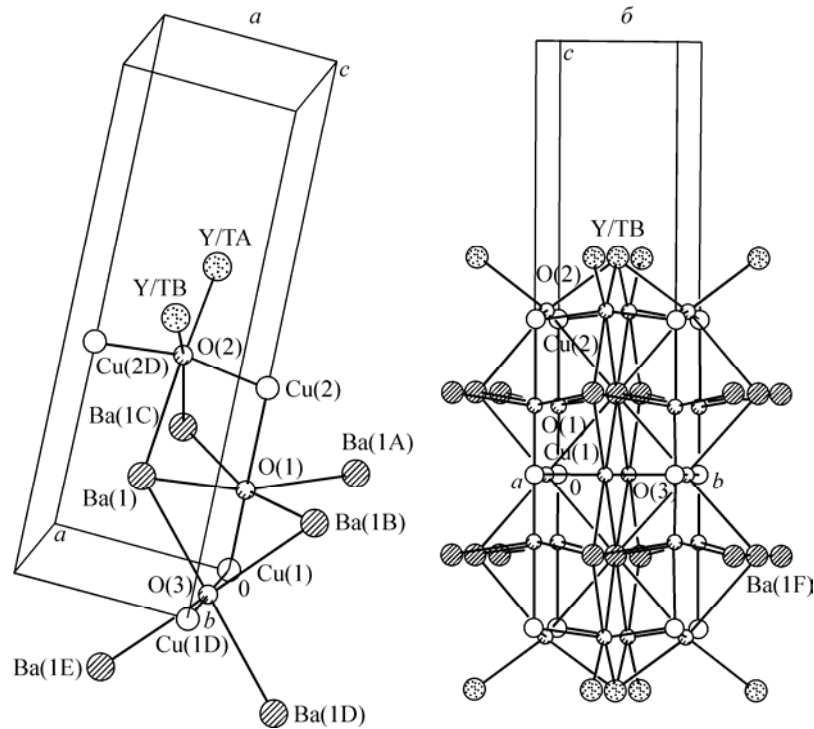


Рис. 5. Окружение атомов кислорода катионами: независимая часть структуры — *a* и общий вид ее вдоль [100] — *б*

вательности), Cu(1) (Cu—O 1,842(5) и 1,849(4) Å), Cu(2) с расстояниями до O(1) 2,347(5) и 2,351(5) Å. Координационное число (КЧ) атома O(2) составляют 2 атома Ba (2,951(2) и 2,50(3) Å), 2 атома (Y/Tb) (2,403(2) и 2,405(2) Å) и 2 атома Cu(2) (1,948(4) и 1,949(4) Å). Бипирамида атома O(3) образована четырьмя атомами Ba(1) (Ba—O 2,9282(3) и 2,9321(2) Å) в экваториальной плоскости и двумя атомами Cu(1) в апикальной (Cu(1)—O 1,9334 и 1,9340 Å) (рис. 5, *a*). Связанные общими гранями и ребрами такие бипирамиды образуют каркасную структуру, образованную атомами М (см. рис. 5, *б*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, нами получены кристаллы тербий-замещенного иттрий-бариевого купрата с размерами до 8×9 мм, изучены их строение и свойства. Результаты структурного уточнения приводят к формуле $Y_{0,90}Tb_{0,10}Ba_2Cu_3O_{6,75}$ (точность определения соотношения Y/Tb $\sigma = 0,01$, содержания кислорода $\sigma = 0,04$). Наблюдается хорошая повторяемость состава от кристалла к кристаллу. Установлена принадлежность кристаллов к тетрагональной сингонии, однако высокое содержание кислорода в исследованных кристаллах и сверхпроводящие свойства материала свидетельствуют о возможном ромбическом искажении тетрагональной симметрии. Но экспериментальных данных, подтверждающих это для исследованных монокристаллов, нам получить не удалось. Независимое уточнение параметров *a* и *b* элементарных ячеек и усреднение измеренных I_{hkl} в симметрически независимой области не дают нам основания для снижения симметрии. Остается возможность для предположения о существовании в кристаллах областей ромбического упорядочения аналогично установленным авторами [13] для тетрагональных сверхпроводящих монокристаллов Y123.

В условиях нашего эксперимента коэффициент распределения тербия между расплавом и кристаллом оказался близким к 1. Это позволяет надеяться на возможность получения кристаллов $Y_{1-x}Tb_xBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ с более высоким содержанием тербия при увеличении *x* в исходной шихте.

Авторы благодарны В.С. Даниловичу за проведение съемок на электронном микроскопе. Работа выполнена при поддержке грантами 07-02-01043-а Российского фонда фундаментальных исследований и № 81 Интеграционной программы СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schneemeyer L.F., Waszczak J.V., Zahorak S.M. et al. // Mat. Res. Bull. – 1987. – **22**. – P. 1467.
2. Голосовский И.В., Егоров А.И., Каражанова Г.И. и др. // СФХТ. – 1989. – **2**. – С. 88.
3. Fincher C.R. Jr., Blanchet G.B. // Phys. Rev. Lett. – 1991. – **67**. – P. 2902.
4. Staub U., Antonio Mark R., Soderholm L. // Phys. Rev. – 1994. – **B50**. – P. 7085.
5. Felner I. // Thermochemica Acta. – 1991. – **174**. – P. 41.
6. Berastegui P., Eriksson S.-G., Johansson L.-G. // J. Alloys Compounds. – 1997. – **252**. – P. 76.
7. Dalichaouch Y., Torikachvili M.S., Early E.A. et al. // Solid State Commun. – 1988. – **165**. – P. 1001.
8. Макаров Л.Л., Глушкова В.Б., Зайцев Ю.М., Кудряшев Ю.В. // СФХТ. – 1989. – **2**. – С. 131.
9. Аракчеева А.В., Леонюк Л.И., Шамрай В.Ф., Лубман Г.У. // Кристаллография. – 1995. – **40**. – С. 833.
10. Казей З.А., Снегирев В.В., Брото Ж.-М. и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – **84**. – С. 519.
11. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions. – Madison, Wisconsin, USA; *Sheldrick G.M.* SHELX-97 Release 97-2. – University of Goettingen, Germany, 1998.
12. Кривовичев С.В., Филатов С.К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001.
13. Симонов В.И., Мурадян Л.А., Молчанов В.Н., Ковьев Э.К. // Кристаллография. – 1988. – **33**. – С. 621.