

## ПОЛУЧЕНИЕ И АТОМНАЯ СТРУКТУРА МОНОДОМЕННОГО СВЕРХПРОВОДНИКА $TmBa_2Cu_{3-x}O_{7-y}$

*В.И.Воронкова, В.К.Яновский, В.Н.Молчанов,  
Н.И.Сорокина, В.И.Симонов*

Разработана методика получения монокристаллов сверхпроводников  $TmBa_2Cu_{3-x}O_{7-y}$  с  $T_c = 90-92$  К при ширине перехода менее  $1^0$ . Исследована атомная структура монокристаллического образца  $TmBa_2Cu_{2,972}O_{6,89}$  и проведено сравнение его строения со структурой Y-сверхпроводников.

Для прецизионных исследований физических свойств высокотемпературных сверхпроводников типа 1-2-3 необходимы совершенные монокристаллы, которые свободны от двойников, возникающих при сегнетоэластическом фазовом переходе из высокотемпературной тетрагональной фазы в низкотемпературную ромбическую. Двойникование в сильной степени зависит от условий синтеза монокристаллов и при надлежащем выборе таких условий можно вырастить кристаллы с крупными доменами или монокристаллические образцы. При этом, как правило, качество таких монокристаллов выше, чем качество образцов, полученных путем термомеханической монокристаллизации<sup>1</sup>.

Монокристаллы  $TmBa_2Cu_{3-x}O_{7-y}$  были выращены нами раствор-расплавным методом из нестехиометрического расплава квазитройной системы  $Tm_2O_3 - BaO - CuO(Cu_2O)^2$ . Оптимальные результаты были достигнуты при использовании расплавов состава 3 мол.%  $Tm_2O_3$ , 30 мол.%  $BaO$ , и 67 мол.%  $CuO$ . Кристаллизация проводилась в корундовых тиглях емкостью 5–10 мл в воздушной среде. Размеры кристаллов после их механического извлечения из затвердевшей массы составляли 1–3 мм. Доменная структура исследовалась с помощью оптического поляризационного микроскопа и методами рентгеноструктурного анализа. Температура перехода в сверхпроводящее состояние определялась по температурной зависимости намагниченности на вибрационном магнетометре и по температурной зависимости сопротивления по четырехэлектродной схеме.

Было найдено, что существенным фактором, влияющим на сверхпроводящие свойства, степень ромбических искажений решетки и на доменную структуру образца, является режим охлаждения кристаллов после выращивания. Кристаллы характеризовались  $T_c = 90-92$  К при ширине перехода в сверхпроводящее состояние менее  $1^0$  без дополнительного отжига в кислороде при охлаждении их в интервале температур от 825 до 525 К со скоростью 2–4 К/ч. Размеры доменов в таких кристаллах увеличены и достаточно часто встречаются образцы с

участками размером до 0,5 мм и более, которые вообще свободны от двойникования<sup>3</sup>. Отдельные практически монокристаллы были размером до 1 мм. На рис. 1 воспроизведены микрофотографии полидоменного и монокристаллического образцов. Для сравнения были получены и исследованы две серии кристаллов, отличавшиеся только скоростями охлаждения: 2 и 8 К/ч. На основе двумерного сканирования рентгеновских дифракционных рефлексов типа  $h00$  было установлено, что угловая ширина ( $\Delta\omega$ ) рефлексов в кристаллах первой и второй серий составляет соответственно 0,2 и 1,0°. При этом объем второй двойниковой компоненты в первых кристаллах составлял не более 2–3%, а во вторых достигал 15–20%. На рис. 2 представлены  $2\theta$ -профили рентгеновских дифракционных рефлексов 400 и 040 кристаллов первой и второй серий.

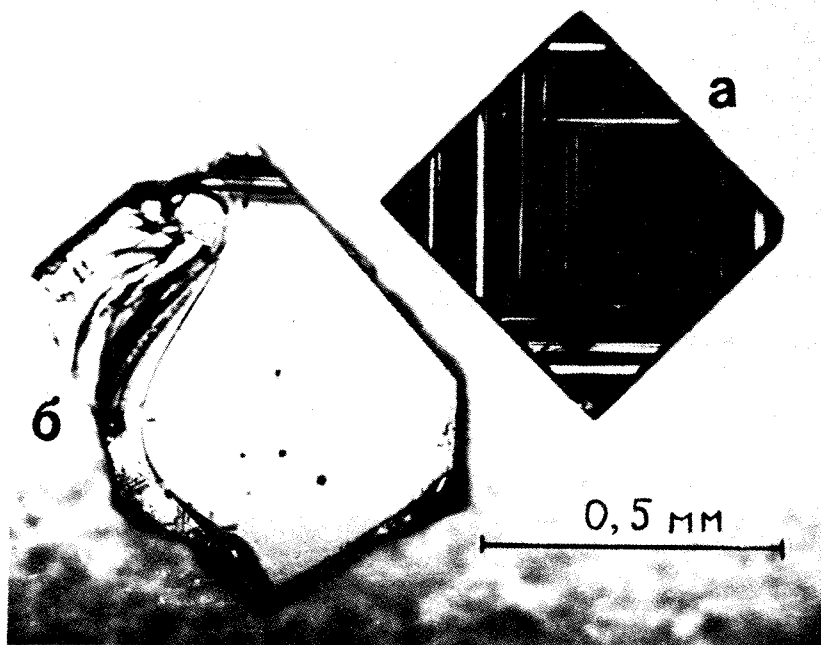


Рис. 1. Кристаллы  $\text{TmBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-y}$  в поляризованном отраженном свете в скрещенных николях: полидоменный (а) и монокристаллический (б) образцы

Полное рентгеноструктурное исследование атомного строения кристаллов  $\text{TmBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-y}$  было проведено на специально отобранном монокристалле в форме тонкой пластинки размерами  $142 \times 136 \times 14$  мк. Измерения интегральных интенсивностей дифракционных отражений осуществлялись на управляемом ЭВМ четырехкружном рентгеновском дифрактометре РЭД-4 (Mo  $K_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование со скоростями 0,5 – 8,0 град/мин.,  $\sin\theta/\lambda \leq 0,85 \text{ \AA}^{-1}$ ). Всего в половине сферы ограничений обратного пространства был измерен 2271 рефлекс. После усреднения интенсивностей эквивалентных по лауэвской симметрии  $mmm$  рефлексов ( $R_{\text{уср.}} = 2,5\%$ ) был получен массив из 547 независимых отражений с интенсивностями  $I > 3\sigma(I)$ . Поправка на поглощение рентгеновского излучения в образце вводилась путем численного интегрирования. Уточнение атомной структуры проводилось методом наименьших квадратов в полноматричном варианте. Экстинкция учитывалась по формализму Беккера – Коппенса. Исходная для уточнения модель структуры взята из работы<sup>4</sup>. Все вычисления выполнялись по комплексу программ Прометей<sup>5</sup>. Заключительные факторы расходимости между экспериментальными и вычисленными по модели модулями структурных амплитуд равны  $R = 1,23$  и  $R_w = 1,61\%$  при 33 уточняемых пара-

Кратность позиции, координаты атомов, заселенность, их тепловые параметры  $B_{\text{экв}}$  ( $\text{Å}^2$ ) и полуоси эллипсоидов тепловых колебаний ( $\text{Å}$ ) вдоль направлений  $a$ ,  $b$ ,  $c$ .

Атом	n	x/a	y/b	z/c	q	$B_{\text{экв}}$	полуоси ЭТК		
							a	b	c
Tm	1	1/2	1/2	1/2	1,0	0,33(1)	0,063(1)	0,065(1)	0,067(1)
Ba	2	1/2	1/2	0,18466(1)	1,0	0,50(1)	0,085(1)	0,075(1)	0,079(1)
Cu(1)	1	0	0	0	0,972(3)	0,46(1)	0,087(2)	0,077(2)	0,065(2)
Cu(2)	2	0	0	0,35669(4)	1,0	0,37(1)	0,055(1)	0,057(1)	0,089(1)
(O1)	2	0	0	0,1588(2)	1,0	0,82(4)	0,121(5)	0,106(5)	0,076(5)
(O2)	2	1/2	0	0,3796(2)	1,0	0,61(3)	0,067(6)	0,089(5)	0,105(5)
(O3)	2	0	1/2	0,3795(2)	1,0	0,54(3)	0,087(5)	0,065(6)	0,095(6)
(O4)	1	0	1/2	0	0,89(1)	0,94(8)	0,145(8)	0,062(12)	0,103(9)

метрах и 547 независимых экспериментальных дифракционных отражениях, по которым велось уточнение.

Параметры элементарной ячейки исследуемого образца составляют  $a = 3,814(1)$ ,  $b = 3,876(1)$ ,  $c = 11,673(3)$  Å, федоровская группа симметрии кристаллов  $Pnmm$ . Координаты базисных атомов структуры, кратность позиции  $n$ , факторы заселения атомами своих кристаллографических позиций  $q$ , эквивалентные (изотропные) характеристики теплового движения атомов  $B_{экр}$  и учитывающие анизотропию тепловых колебаний базисных атомов полуоси эллипсоидов тепловых колебаний (ЭТК) сведены в таблицу. По полученным нами заселенностям  $q$  уточненную химическую формулу исследованного образца следует писать  $TmBa_2Cu_{2,972}O_{6,89}$ . Весь дефицит меди относится к позиции Cu(1). Атомы Cu(2) занимают свои кристаллографические положения на 100%. Аналогично дефектность по кислороду имеет место тоже только в одной позиции O(4), т.е. относится к цепочкам — Cu(1)—O(4)—Cu(1)—O(4) — и не затрагивает слоев из атомов Cu(2) и связанных с этой медью атомов O. Анализируя дефектность структуры по атомам Cu(1) необходимо учитывать следующее обстоятельство. Химический анализ показал, что для выращенных в корундовых тиглях кристаллов характерно присутствие в них до 2% атомов Al. Непосредственно исследованный нами монокристалл объемом  $\sim 3 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup> химическому анализу не подвергался. Однако, для полной компенсации дефицита по атомам Cu(1) при сохранении рассеивающей способности рентгеновских лучей на уровне полученном в эксперименте, необходимо заселить эту позицию статистически на 95% атомами Cu и на 5% атомами Al. Из сопоставления этих оценок можно сделать вывод о том, что дефектность структуры по меди в положении Cu(1) является реальной. Точность нашего рентгеновского дифракционного эксперимента пока не позволяет независимо локализовать в структуре  $\sim 2\%$  примесных атомов Al.

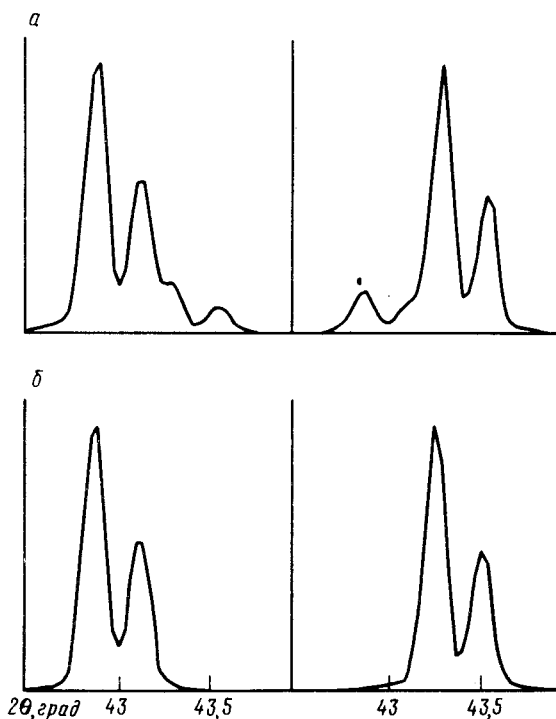


Рис. 2. Профили рентгеновских дифракционных отражений 040 и 400 двойниковых (а) и монокристаллов  $TmBa_2Cu_{3-x}O_{7-y}$

Важным отличием наших структурных данных для  $\text{TmBa}_2\text{Cu}_{2,972}\text{O}_{6,89}$  от результатов исследования по кристаллам  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,94}\text{O}_{6,82}$  <sup>6</sup> является то, что в <sup>6</sup> фиксирована заселенность на уровне 10% позиции (1/2 0 0) атомами O(5). В нашем случае атомы O в этой позиции отсутствуют. Точность этого утверждения характеризуется стандартным отклонением  $\sigma$  в распределении электронной плотности равным 1% заселенности позиции атомами O. Причин появления атомов O(5) в ромбической структуре может быть две. Первая связана с возможным присутствием в практически монокристаллическом образце малой по объему доли второго двойникового компонента. На такую возможность указывают и авторы работы <sup>6</sup>. В нашем случае появляется и вторая причина, связанная с примесными атомами Al, ионный радиус которых существенно меньше, чем у меди. Атом Al в позиции (0 0 0) может организовать характерное для него октаэдрическое окружение из атомов O. Для экспериментального решения этих вопросов необходимы существенно более точные структурные исследования.

При сопоставлении структурных данных по монокристаллу  $\text{TmBa}_2\text{Cu}_{2,972}\text{O}_{6,89}$  с результатами исследований соединений  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,94}\text{O}_{6,82}$  <sup>6</sup> и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,93}$  <sup>7</sup> следует прежде всего обратить внимание на закономерное уменьшение межатомных расстояний Tm-O по сравнению с расстояниями Y-O. Первые равны 2,394 и 2,370 Å тогда как вторые — 2,406 и 2,382 Å <sup>7</sup>; 2,405 и 2,386 Å <sup>6</sup>. Уменьшение Tm-полиэдра по сравнению с Y-полиэдрами сближает в нашей структуре атомы Cu(2)—Cu(2) до 3,346 Å по сравнению с 3,401 Å в <sup>7</sup> и 3,368 Å в <sup>6</sup>, атомы Tm—Cu(2) до 3,192 Å по сравнению с Y—Cu(2) 3,211 Å <sup>7</sup> и 3,207 Å <sup>6</sup> и атомы Tm—Ba до 3,681 Å по сравнению с Y—Ba 3,696 Å <sup>7</sup> и 3,689 Å <sup>6</sup>. Все эти уменьшения межатомных расстояний ведут к сокращению размеров элементарной ячейки Tm соединения:  $a = 3,814$ ,  $b = 3,876$ ,  $c = 11,673$  Å по сравнению с Y кристаллами:  $a = 3,836$ ,  $b = 3,883$ ,  $c = 11,686$  Å <sup>6</sup> и  $a = 3,8166$ ,  $b = 3,8852$ ,  $c = 11,6901$  Å <sup>7</sup>. На фоне этих коррелирующих изменений в Tm соединении имеет место и увеличение таких межатомных расстояний как Ba—Ba до 4,311 Å по сравнению с 4,298 Å в <sup>7</sup>, 4,308 Å в <sup>6</sup> и Cu(1)—Cu(2) до 4,164 Å по сравнению с 4,144 Å в <sup>7</sup> и 4,159 Å в <sup>6</sup>. При замене атомов Y на атомы Tm в минимальной степени в структурах меняются межатомные расстояния Cu(1)—O и Cu(2)—O за единственным исключением Cu(2)—O(1). Последнее расстояние характеризует наименее прочную химическую связь (эффект Яна — Теллера) и естественно является весьма лабильным.

Регистрация на монокристаллах  $\text{TmBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-y}$  весьма узкого по температуре перехода в сверхпроводящее состояние с  $T_c = 90-92$  К может быть отнесена за счет того, что при переходе от Y к Tm соединениям в структурах последних наиболее стабильными по межатомным расстояниям, а следовательно и по химическим связям, остаются медь-кислородные связи.

#### Литература

1. Schmid H., Burkhardt E., Sun B.N., Rivera J.-P. Phys. C, 1989, 157, 555.
2. Воронкова В.И., Водолазская И.В., Яновский В.К. Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1989, 2, 41.
3. Voronkova V.I., Vodolazskaya I.V., Yanovskii V.K. Phys. C, 1989, 162-164, 1211.
4. Молчанов В.Н., Мурадян Л.А., Симонов В.И. Письма в ЖЭТФ. 1989, 49, 222.
5. Zucker U.H., Perenthaller E., Kuns W.F. et al. J. Appl. Cryst., 1983, 16, 358.
6. Brodt K., Fuess H. Acta cryst. C, 1990, 46, 349.
7. Simon A., Köhler J., Borrmann H. et al. J. Sol. St. Chem., 1988, 77, 200.