

Научно-исследовательский журнал «**Chemical Bulletin**»

<https://cb-journal.ru>

2024, Том 7, № 1 / 2024, Vol. 7, Iss. 1 <https://cb-journal.ru/archives/category/publications>

Научная статья / Original article

Шифр научной специальности: 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки)

УДК 546.06

DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-1-41-48

## Структурные параметры $YBa_2Cu_{3-x}O_{6+y}$

<sup>1</sup> Самбуева С.Р.,

<sup>1</sup> Батомункуева Ц.Д.Д. \*,

<sup>1</sup> Бурятская государственная сельскохозяйственная академия им. В.Р. Филиппова,

\* Ответственный автор E-mail: [bcyrendulma@mail.ru](mailto:bcyrendulma@mail.ru)

**Аннотация:** целью работы является исследование структурных параметров фазы 1–2–3 прецизионным рентгенодифракционным методом. Проведено уточнение состава и структурных параметров до фактора расходимости  $R = 0,008$ . Состав вещества может быть выражен формулой  $YBa_2Cu_{0,94(1)}^{1}Cu_2O_4O_{1,78(10)}^{2}O_{0,19(10)}^{3}$ . Более высокие значения среднеквадратичных амплитуд колебаний атомов и анизотропии колебаний получены для Cu1 и O1, находящихся в базисной плоскости  $z = 0$ . Сопоставление с данными, полученными при низких температурах, позволяет предположить, что высокая подвижность Cu1 и O1 связана со статическими смещениями атомов из своих кристаллографических позиций. Имеется корреляция между отклонением от стехиометрии по кислороду, периодом решетки  $c$  и величиной температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$ . Увеличение содержания кислорода сопровождается повышением  $T_c$ . Построены зависимости изотропных среднеквадратичных амплитуд колебаний атомов-компонент соединений  $YBa_2Cu_{3-x}O_{6+y}$  от содержания кислорода. Для атома O1 в тетрагональной фазе наблюдается заметный рост среднеквадратичных амплитуд колебаний с возрастанием кислородного индекса, что может быть связано с увеличением неустойчивости структуры. Можно заключить, что анализ прецизионных дифракционных исследований оксидов иттрия-бария-меди позволяет выявить структурные особенности, обуславливающие нестабильность этого класса материалов.

**Ключевые слова:** высокотемпературная сверхпроводимость, металлооксидные керамики, рентгенодифракционный метод

**Для цитирования:** Самбуева С.Р., Батомункуева Ц.Д.Д. Структурные параметры  $YBa_2Cu_{3-x}O_{6+y}$  // Chemical Bulletin. 2024. Том 7. № 1. С. 41 – 48. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-1-41-48

Поступила в редакцию: 21 ноября 2023 г.; Одобрена после рецензирования: 20 января 2024 г.; Принята к публикации: 30 марта 2024 г.

## Structural parameters of $YBa_2Cu_{3-x}O_{6+y}$

<sup>1</sup> Sambueva S.R.,

<sup>1</sup> Batomunkueva Ts.D.D. \*,

<sup>1</sup> Buryat State Academy of Agriculture named after V.R. Philippov,

\* Corresponding author E-mail: bcyrendulma@mail.ru

**Abstract:** the aim of the work is to study the structural parameters of phase 1-2-3 by precision X-ray diffraction method. The refinement of composition and structural parameters to the divergence factor  $R = 0.008$  was carried out. The composition of the substance can be expressed by the formula  $YBa_2Cu_{0.94(1)}^1Cu_2O_4^2O_{1.78(10)}^3O_{0.19(10)}^1$ . Higher values of the mean-square amplitudes of atoms vibrations and vibration anisotropy were obtained for Cu1 and O1 located in the basis plane  $z = 0$ . Comparison with data obtained at low temperatures suggests that the high mobility of Cu1 and O1 is related to static displacements of atoms from their crystallographic positions. There is a correlation between the deviation from the oxygen stoichiometry, the lattice period  $c$  and the value of the superconducting transition temperature  $T_c$ . An increase in the oxygen content is accompanied by an increase in  $T_c$ . Dependences of isotropic mean-square amplitudes of atoms-components vibrations of compounds  $YBa_2Cu_{3-x}O_{6+y}$  on the oxygen content are plotted. For the O1 atom in the tetragonal phase, a marked growth of mean-square amplitudes of vibrations with increasing oxygen index is observed, which may be associated with an increase in the instability of the structure. It can be concluded that the analysis of precision diffraction studies for yttrium-barium-copper oxides allows us to identify the structural features responsible for the instability of this class of materials.

**Keywords:** high temperature superconductivity, metal oxide ceramics, X-ray diffraction method

**For citation:** Sambueva S.R., Batomunkueva Ts.D.D. Structural parameters of  $YBa_2Cu_{3-x}O_{6+y}$ . Chemical Bulletin. 2024. 7 (1). P. 41 – 48. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-1-41-48

The article was submitted: November 21, 2023; Approved after reviewing: January 20, 2024; Accepted for publication: March 30, 2024.

### Введение

Сразу после открытия высокотемпературной сверхпроводимости в металлооксидных керамиках большое внимание исследователей различных групп было уделено расшифровке структур этих фаз. В работе [8] была предложена модель фазы 1–2–3 в системе  $Y-Ba-Cu-O$  с элементарной ячей-

кой, составленной из трех перовскитных ячеек. В результате соединению приписывалась формула  $YBa_2Cu_3O_{9-y}$ . Одновременно был опубликован препринт [4], в котором на основе исследования порошкового препарата методом дифракции нейтронов предлагалась другая структура, отли-

чающаяся распределением кислорода по решетке и заселенностью позиций атомов кислорода. Для выяснения причины расхождений в указанных работах нами исследован монокристаллический образец фазы 1–2–3. Цель настоящей работы – исследование структурных параметров  $YBa_2Cu_{3-x}O_{6+y}$  прецизионным рентгенодифракционным методом.

### Материалы и методы исследований

Прецизионный рентгенодифракционный эксперимент проводился на монокристаллическом образце  $YBa_2Cu_{3-x}O_{6+y}$  при комнатной температуре на четырехкружном автоматическом дифрактометре "Syntex-P2<sub>1</sub>" с использованием  $MoK_{\alpha}$ -излучения ( $\theta/2\theta$ -сканирование, графитовый монокроматор). Кристалл имел форму тетраэдра размерами 0,15–0,20 мм. Из-за отсутствия достаточно сильных рефлексов в высокоугловой области параметры решетки уточнены по измерениям 24 рефлексов типа (081) ( $2\theta = 29,9^\circ$ ) и (131) ( $2\theta = 25,96^\circ$ ). Методом наименьших квадратов получены периоды решетки  $a = 3,8694(7)$  Å;  $b = 3,8667(7)$  Å;  $c = 11,7915(19)$  Å. Эти данные позволяют считать кристалл практически тетрагональным (пр. группа P4/mmm).

В ходе эксперимента измерены интенсивности 3987 рефлексов в полной сфере отражений до  $2\theta_{max} = 97^\circ$ . Эквивалентные рефлексы были усреднены, в результате осталось 520 независимых, из них 427 рефлексов с интенсивностью, превышающей  $1,92\sigma(I)$ . Введены поправки на поглощение для эквивалентной сферы и факторы Лоренца и поляризации.

Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью программ комплекса XTL по следующей методике. В ходе этих расчетов на

первом этапе по полному массиву уточнялись структурные параметры в изотропном приближении наряду с коэффициентом экстинкции. Затем попеременно уточнялись структурные параметры в анизотропном приближении по рефлексам в области  $\sin \theta / \lambda \geq 0,65 \text{ \AA}^{-1}$  и заселенности отдельных атомов одновременно с координатами этих атомов, а также структурные параметры других атомов по рефлексам области  $0,375 \leq \sin \theta / \lambda \leq 0,75 \text{ \AA}^{-1}$  для уменьшения корреляции между заселенностями позиций и тепловыми параметрами.

### Литературный обзор

Высокотемпературные сверхпроводники состава  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  являются наиболее перспективными материалами с высокой температурой сверхпроводящего перехода  $T_c$  [6]. Отклонение от стехиометрии по кислороду [1] влияет на сверхпроводящие характеристики [9]. Основным параметром, характеризующим свойства высокотемпературных сверхпроводников, является [3] концентрация носителей заряда. Известно, что улучшение  $T_c$  и критической плотности тока оксидов иттрия-бария-меди достигается введением примесей [7], замещением элементов системы [5], добавлением вторичных фаз, наноструктурированием [10]. В работе [2] установлена связь температурных коэффициентов электрического сопротивления и уровня допирования кислородом и отмечается большая роль изменения объема на формирование сверхпроводящих характеристик.

### Результаты и обсуждения

Разность периодов ячейки вдоль осей X и Y  $\Delta = 0,0027(7)$  Å весьма мала и согласуется с аналогичной величиной  $\Delta = 0,0020(4)$  Å из нейтронографических данных для монокристаллов близкого со-

става с  $y = 0,26$ . Наличие малых искажений решетки уже при составах с  $y = 0,2$  приводит к заключению что при определенных условиях синтеза возможность существования как тетрагональной, так и ромбической модификаций достаточно велика. Для значений  $0,2 < y < 0,8$  могут быть стабилизированы при комнатной температуре обе модификации. Интересно, что величина ромбического искажения аналогична величинам искажений, наблюдавшихся ранее в сверхпроводящих

соединениях со структурой типа A15 с критической температурой  $T_c = 17-20$  К.

Результаты окончательного уточнения состава и структурных параметров до фактора расходимости  $R = 0,008$  представлены в табл. 1. Кристаллическая структура исследованного соединения приведена на рис. 1. Полученные результаты показывают, что состав вещества может быть выражен формулой  $YBa_2Cu_{0,94(1)}^{1}Cu_2^{2}O_4^{2}O_{1,78(10)}^{3}O_{0,19(10)}^{1}$ , или брутто  $YBa_2Cu_{2,94(1)}O_{5,97(10)}$ .

Таблица 1

Структурные параметры фазы 1–2–3.

Table 1

Structural parameters of phase 1–2–3.

Атом	Количество на ячейку	Координаты			Тепловые параметры		
		$X$	$Y$	$Z$	$B_{11}, \text{Å}^2$	$B_{22}, \text{Å}^2$	$B_{33}, \text{Å}^2$
$Y$	1,00	0,5	0,5	0,5	0,46(2)	$B_{11}$	0,67(3)
$Ba$	2,00	0,5	0,5	0,19371(4)	0,81(1)	$B_{11}$	0,85(2)
$Cu1$	0,94(1)	0	0	0	1,06(3)	$B_{11}$	0,73(5)
$Cu2$	2,00	0	0	0,36077(9)	0,39(1)	$B_{11}$	0,93(3)
$O1$	0,19(10)	0	0,5	0	1,3(20)	2,1(31)	0,6(18)
$O2$	4,00	0	0,5	0,3781(3)	0,73(9)	0,35(8)	1,03(8)
$O3$	1,78(10)	0	0	0,1539(6)	1,27(11)	$B_{11}$	0,63(12)

Анизотропия тепловых колебаний обнаружена для всех атомов кислорода и равна 2,16; 1,41; 0,49; для атомов иттрия – 1,45 и меди – 0,69 и 2,3. В то же время анизотропия колебаний атома бария невелика. Как видно из табл. 1, более высокие зна-

чения среднеквадратичных амплитуд колебаний  $\langle u^2 \rangle$  и анизотропии колебаний получены для  $Cu1$  и  $O1$ , находящихся в базисной плоскости  $z = 0$ . Сопоставление с данными, полученными рядом авторов при низких температурах, позволяет

предположить, что высокая подвижность *O1* и *Cu1* связана со статическими смещениями атомов из своих кристаллографических позиций. Аномально большие значения  $\langle u^2 \rangle$  атомов *O1* и их анизотропии отражают неустойчивость тетрагональной фазы при температуре, намного превосходящей критическую.

Для традиционных (типа A15) и новых ВТСП материалов степень нестехиометрии тесно связана со сверхпроводящими характеристиками. Известно, что имеется корреляция между отклонением от стехиометрии по кислороду, периодом решетки *c* и величиной температуры сверхпроводящего перехода. Увеличение содержания кислорода сопровождается повышением  $T_c$ . Это одновременно

приводит, как следует из результатов структурных работ, к столь значительным изменениям межатомных расстояний, что тетрагональная фаза становится неустойчивой.

По результатам данной работы и литературным данным, полученным рентгеновскими и нейтронографическими методами, построены зависимости изотропных среднеквадратичных амплитуд колебаний атомов-компонент соединений  $YBa_2Cu_{3-x}O_{6+y}$  от содержания кислорода. Для атома *O1* в тетрагональной фазе наблюдается заметный рост величины  $\langle u^2 \rangle$  с возрастанием кислородного индекса (рис. 2), что может быть связано с ростом неустойчивости структуры.

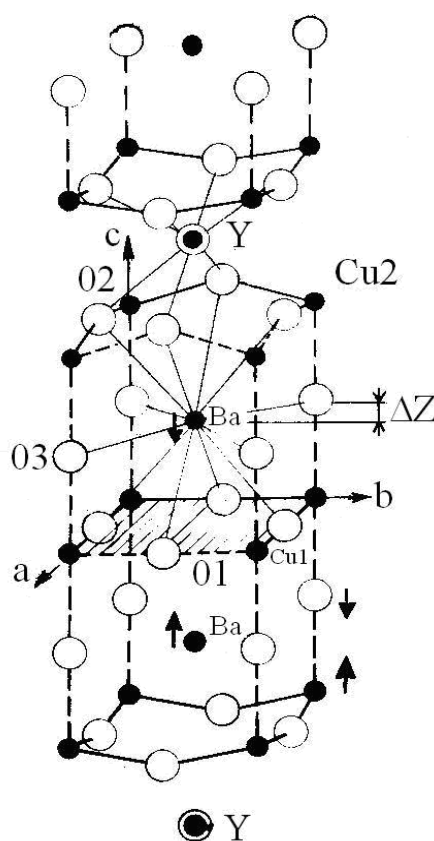


Рис. 1. Кристаллическая структура  $YBa_2Cu_{3-x}O_{6+y}$ .

Fig. 1. Crystal structure of  $YBa_2Cu_{3-x}O_{6+y}$ .

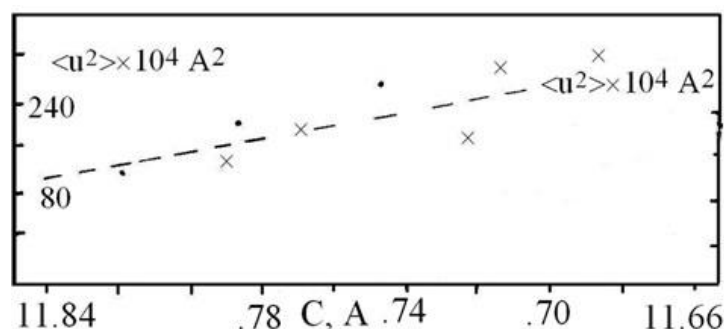


Рис. 2. Изменение среднеквадратичных смещений атома 01 в зависимости от содержания кислорода в фазе 1–2–3.

Fig. 2. Change in the root-mean-square displacements of the 01 atom depending on the oxygen content in the 1–2–3 phase.

### Выводы

Для атомов  $Cu1$ ,  $O3$  и  $Ba$  величины  $\langle u^2 \rangle$  в тетрагональной фазе почти в 1,5 раза выше, чем в ромбической, незначительно изменяются в зависимости от содержания кислорода и составляют в среднем  $109(8) \cdot 10^4 \text{ Å}^2$ ,  $176(16) \cdot 10^4 \text{ Å}^2$  и  $94(7) \cdot 10^4 \text{ Å}^2$  соответственно. Для атомов  $Y$ ,  $Cu2$  и  $O2$  величины  $\langle u^2 \rangle$  близки в тетра- и ромбической структурах (средние значения равны соответ-

ственно  $67(15) \cdot 10^4 \text{ Å}^2$ ,  $76(17) \cdot 10^4 \text{ Å}^2$  и  $77(17) \cdot 10^4 \text{ Å}^2$ ). Это согласуется с наблюдением, что длины связей  $O2-O2$  и  $Y-O2$  незначительно изменяются при увеличении кислородного индекса от 6,0 до 7,0.

Можно заключить, что анализ прецизионных дифракционных исследований оксидов иттрия-бария-меди позволяет выявить структурные особенности, обуславливающие нестабильность этого класса материалов.

### Список источников

1. Бойко Ю.И., Богданов В.В., Вовк Р.В., Хаджай Г.Я. Некоторые особенности кинетики лабильного кислорода в слабодопированных монокристаллах  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  // Физика низких температур. 2018. Т. 44 (4). С. 455 – 458.
2. Рабаданова А. Э., Гаджимагомедов С. Х., Палчаев Д. К., Рабаданов М. Х., Мурлиева Ж. Х., Фараджев Ш. П. Свойства керамик  $YBCO$  в зависимости от допирования кислородом // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1, Естественные науки. 2022. Том 37. Вып. 3. С. 42 – 56.
3. Титова С.Г. Особенности структуры и свойств материалов с сильным электрон-фононным взаимодействием: дис. ... докт. физ.-мат. наук. Уфа, 2007. 314 с.
4. Beno M.A., Soderholm L., Capone D. W. et al. Structure of the single phase high temperature superconductor  $YBa_2Cu_3O_7$  // Applied Physics Letters. 1987. Vol. 51. P. 57 – 59.

5. Gantepogu C.S., Yang C-M., Ganesan P. et al. Improvement of the value and anisotropy of critical current density in  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  coated conductors with self-assembled 3-dimensional  $BaZrO_3$  nanostructure // Materials Today Physics. 2021. Vol. 20. P. 100455.
6. Gokhfel'd D. M., Balaev D. A., Semenov S. V., Petrov M. I. Magnetoresistance anisotropy and scaling in textured high-temperature superconductor  $Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr_{1.9}Ca_2Cu_3O_x$  // Physics of the Solid State. 2015. Vol. 57. № 11. P. 2145 – 2150.
7. Mamta S.A., Khare N. Study of structural and superconducting properties of  $YBCO: MnO$  nanocomposite superconductor // AIP Conference Proceedings. 2020. Vol. 2276. № 1. P. 020014.
8. Reller A., Bednorz J.G., Muller K.A. Alternate structure for  $Ba_2YCu_3O_7$  // Zeitschrift für Physik B Condensed Matter. 1987. Vol. 67. P. 285 – 289.
9. Sahoo B., Singh A.K., Behera D. Graphene oxide modified superconducting and elastic parameters of  $YBCO$  superconductor // Materials Chemistry and Physics. 2020. Vol. 240. P. 122252.
10. Slimani Y., Almessiere M., Hannachi E., Manikandan A., Algarni R., Baykal A., Azzouz F. Flux pinning properties of  $YBCO$  added by  $WO_3$  nanoparticles // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 810. P. 151884.

### References

1. Boyko Yu.I., Bogdanov V.V., Vovk R.V., Khadzhai G.Ya. Some features of the kinetics of labile oxygen in lightly doped  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  single crystals. Low Temperature Physics. 2018. T. 44 (4). P. 455 – 458.
2. Rabadanova A. E., Gadzhimagomedov S. Kh., Palchaev D. K., Rabadanov M. Kh., Murlieva Zh. Kh., Farajev Sh. P. Properties of  $YBCO$  ceramics depending on oxygen doping. Vestnik Dagestan -sky State University. Series 1, Natural Sciences. 2022. Volume 37. Issue. 3. P. 42 – 56.
3. Titova S.G. Features of the structure and properties of materials with strong electron-phonon interaction: dis. ... doc. physics and mathematics Sci. Ufa, 2007. 314 p.
4. Beno M.A., Soderholm L., Capone D.W. et al. Structure of the single phase high temperature super-conductor  $YBa_2Cu_3O_7$ . Applied Physics Letters. 1987. Vol. 51. P. 57 – 59.
5. Gantepogu C.S., Yang C-M., Ganesan P. et al. Improvement of the value and anisotropy of critical current density in  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  coated conductors with self-assembled 3-dimensional  $BaZrO_3$  nanostructure. Materials Today Physics. 2021. Vol. 20. R. 100455.
6. Gokhfel'd D. M., Balaev D. A., Semenov S. V., Petrov M. I. Magnetoresistance anisotropy and scaling in textured high-temperature superconductor  $Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr_{1.9}Ca_2Cu_3O_x$ . Physics of the Solid State. 2015. Vol. 57. No. 11. P. 2145 – 2150.
7. Mamta S.A., Khare N. Study of structural and superconducting properties of  $YBCO: MnO$  nanocomposite superconductor. AIP Conference Proceedings. 2020. Vol. 2276. No. 1. P. 020014.
8. Reller A., Bednorz J.G., Muller K.A. Alternate structure for  $Ba_2YCu_3O_7$ . Zeitschrift für Physik B Condensed Matter. 1987. Vol. 67. P. 285 – 289.

9. Sahoo B., Singh A.K., Behera D. Graphene oxide modified superconducting and elastic parameters of YBCO superconductor. Materials Chemistry and Physics. 2020. Vol. 240. R. 122252.

10. Slimani Y., Almessiere M., Hannachi E., Manikandan A., Algarni R., Baykal A., Azzouz F. Flux pinning properties of YBCO added by WO<sub>3</sub> nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 810. P. 151884.

### ***Информация об авторах***

Самбуева С.Р., кандидат химических наук, доцент, Бурятская государственная сельскохозяйственная академия им. В.Р. Филиппова, 670010, РФ, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Пушкина, д. 8, sambueva@mail.ru

Батомункуева Ц.Д.Д., кандидат биологических наук, доцент, Бурятская государственная сельскохозяйственная академия им. В.Р. Филиппова, 670010, РФ, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Пушкина, д. 8, bcyrendulma@mail.ru

© Самбуева С.Р., Батомункуева Ц.Д.Д., 2024