



СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

98-104

P14-98-104

Н.И.Балалыкин, В.Ф.Минашкин, А.В.Скрыпник,  
С.И.Тютюнников, В.Н.Шаляпин, С.Н.Шашков

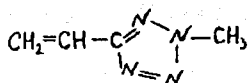
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ  
НЕКОТОРЫХ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

1998

## Введение

В последнее время появился целый ряд новых материалов с интересными физико-химическими свойствами. Беднорцем и Мюллером открыто явление высокотемпературной сверхпроводимости в оксидных купратах [1]. Последующие попытки увеличить температуру сверхпроводящего перехода увенчались успехом - открытием группой исследователей из Университета шт. Алабамы (Хантсвилл) и Хьюстонского университета [2] соединения  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , являющегося сверхпроводником при  $T_c \approx 95$  К. Указанное достижение стимулировало широкий фронт работ по поиску других высокотемпературных сверхпроводников. Была открыта одна из форм углерода - фуллерен  $C_{60}$  [3], при допировании которого ионами щелочного металла получают материал с  $T_c \approx 19-33$  К. Ценность фуллерена состоит также и в необыкновенном своеобразии физико-химических, оптических и механических свойств.

Еще одним интересным примером является новое соединение  $CuCl_2L_2 \cdot 2H_2O$ , где L



По предварительным данным подобные соединения ферромагнитны при температурах  $< 20$  К.

Целью данной работы являлось рентгеноструктурное исследование перечисленных выше материалов ( $CuCl_2L_2 \cdot 2H_2O$ ,  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,  $C_{60}$ ).

## Описание установки и методика измерений

Для съёмки рентгенограмм был использован модернизированный нами рентгеновский дифрактометр общего назначения ДРОН-2М [4]. Дифрактометр ДРОН-2М позволяет проводить общий рентгеноструктурный анализ поли- и монокристаллов при разных внешних условиях. Он имеет в своем составе несколько основных частей (рис.1):

- источник рентгеновского излучения (рентгеновская трубка БСВ23-Cu и высоковольтный источник питания ВИП2-50-60М);
- гониометр ГУР-5, который обеспечивает проведение рентгенографических исследований различных материалов с помощью специальных приставок и температурных камер;
- система управления, которая задает режим работы гониометра и организует измерение интенсивности дифракционных отражений от исследуемых образцов.

\*Образец предоставлен учеными ИФХП при Белорусском государственном университете (Минск).

Управление аппаратурой осуществляется от компьютера типа *IBM PC/AT* через крейт-контроллер *КК009* и плату связи *ПК009*. Программное обеспечение контролирует работу всех подсистем дифрактометра, осуществляет набор экспериментальных данных и их предварительную обработку.

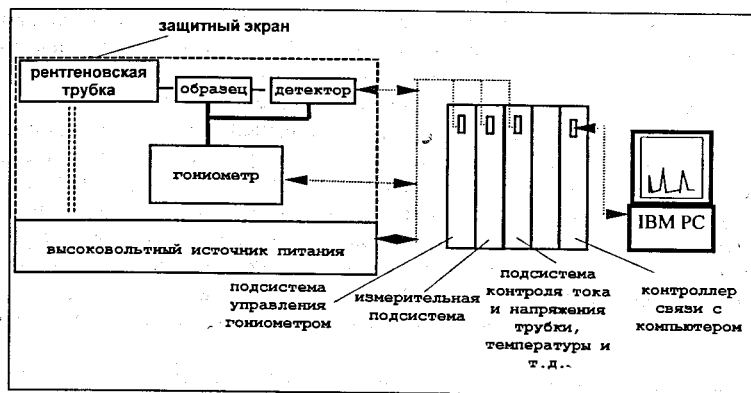


Рис.1. Рентгеновская установка ДРОН-2М

При изготовлении образца учитывалось следующее\*.

- Размеры частиц пробы должны быть  $\approx 50$  мкм. Поэтому проводили предварительное измельчение образца в агатовой ступке. После чего порошок прессовали на ручном прессе в цилиндрические столбики  $\sim 6$  мм в диаметре и толщиной порядка 3 мм.

- Используемые вещества не должны были содержать примесей и загрязнений, приводящих к дополнительным линиям на рентгенограммах. Учитывая это, столбики наклеивались пластилином на аморфную подложку-органическое стекло.

Интерпретация рентгенограмм порошкообразных веществ включала следующие этапы:

- 1) определение углов отражения  $\Theta_i$ ;
- 2) подсчет межплоскостных расстояний, соответствующих значениям  $\Theta_i$ ;
- 3) индексирование рентгенограмм (нахождение индексов НКЛ);
- 4) определение постоянных решетки.

\* Авторы признательны сотрудникам ЛНФ ОИЯИ за помощь в освоении методик регистрации порошкограмм на дифрактометре ДРОН.

Межплоскостные расстояния, соответствующие значениям  $\Theta_i$ , находятся из уравнения Вульфа-Брегга

$$N \cdot \lambda = 2d_i \cdot \sin \Theta_i,$$

где

$d_i$  – расстояние между двумя атомными плоскостями;

$\Theta_i$  – углы отражения;

$\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (в нашем случае  $\lambda = 1,5410 \text{ \AA}$ );

$N$  – порядок максимума;

Зная длину волны применяемого рентгеновского излучения и значения углов отражения  $\Theta_i$ , легко определить соответствующие им значения  $d_i$ . Для повышения точности определения межплоскостных расстояний можно было бы ввести поправку на поглощение образца  $\Delta$ , которая определяется по формуле

$$\Delta = \frac{2R}{l} (1 + \cos 2\Theta),$$

где  $R$  – радиус образца в мм;  $l$  – постоянная прибора,  $l = 57,3$  мм;  $\Theta$  – углы отражения.

Поправки на поглощение нами не вводились.

Межплоскостные расстояния  $d_i$ , отвечающие отдельным значениям углов отражения  $\Theta_i$ , кроме того связаны с характерными размерами кристаллической ячейки следующим образом:

$$\frac{1}{d_{hk\ell}^2} = \frac{\frac{H}{a} \cdot \cos \gamma \cdot \cos \rho}{\frac{H}{a} \cdot \frac{K}{b} \cdot 1 \cdot \cos \alpha + \frac{L}{c} \cdot \cos \alpha \cdot 1} + \frac{1 \cdot \frac{H}{a} \cdot \cos \beta}{\cos \gamma \cdot \frac{K}{b} \cdot \cos \alpha + \cos \beta \cdot \frac{L}{c} \cdot 1} + \frac{1 \cdot \cos \gamma \cdot \frac{H}{a}}{\cos \gamma \cdot 1 \cdot \frac{K}{b} + \cos \beta \cdot \cos \alpha \cdot \frac{L}{c}}$$

где  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  – периоды элементарной ячейки и осевые углы;

$H, K, L$  – индексы рассматриваемой плоскости решетки.

Исходя из известного набора значений  $d_i = d_{hk\ell}$  и учитывая приведенные выше равенства, можно определить индексы Миллера НКЛ, соответствующие расстояниям  $d_i$ , а также параметры элементарной ячейки  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ . Определенную помощь в указанной процедуре может оказать компьютерная программа TREOR90 [5].

## Результаты рентгеноструктурного исследования $\text{CuCl}_2\text{L}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Зарегистрированная нами рентгенограмма  $\text{CuCl}_2\text{L}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где в качестве лиганда L выступает молекула  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}\text{N}\text{N}\text{N}\text{N})\text{CH}_3$ , представлена на рис.2. Результаты обработки дифрактограммы сведены в таблицу 1. Из анализа таблицы 1 можно заключить, что  $\text{CuCl}_2\text{L}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , по-видимому, кристаллизуется в орторомбической системе. Параметры элементарной ячейки следующие:  $a=15,96 \text{ \AA}$ ,  $b=9,48 \text{ \AA}$ ,  $c=7,73 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ . Объем элементарной ячейки  $V=1169,46 \text{ \AA}^3$ .

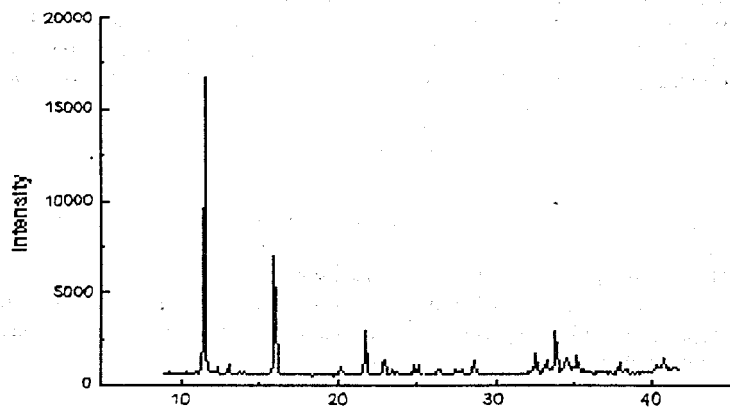


Рис.2. Рентгенограмма  $\text{CuCl}_2\text{L}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (по оси абсцисс здесь и ниже отложены углы  $2\theta$ , град)

Таблица 1

Результаты индексирования рентгенограммы  $\text{CuCl}_2\text{L}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$2\theta_{\text{набл.}}$ град.	$d_{\text{набл.}}$ Å	$2\theta_{\text{вычисл.}}$ град.	h	k	l
11,54	7,664	11,44	0	0	1
15,95	5,552	15,95	2	0	1
21,80	4,074	21,79	2	2	0
23,01	3,862	23,00	0	0	2
25,11	3,544	25,09	4	0	1
		25,14	3	2	0
28,64	3,115				
33,82	2,648	33,82	5	2	0
35,26	2,544	35,26	1	0	3
37,90	2,372	37,88	2	1	3
		37,94	0	4	0
40,66	2,217	40,66	7	1	0

## Результаты структурного исследования $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -керамики

Проведем исследование кристаллической структуры керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Накопление данных по структурным особенностям высокотемпературных сверхпроводящих керамик даст также и дополнительную возможность установить корреляции структуры - электрические (или другие) свойства.

Рентгеновская дифрактограмма высокотемпературной сверхпроводящей керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , находящейся при комнатной температуре  $T=295 \text{ K}$ , приведена на рис.3. Некоторые наиболее важные результаты индексирования рентгенограммы образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  мы свели в таблицу 2.

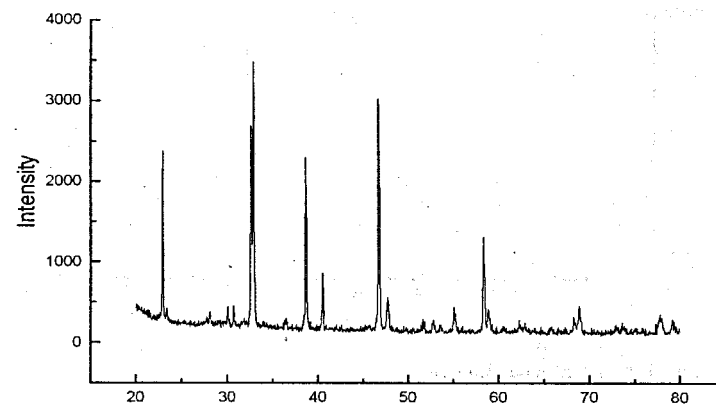


Рис.3. Рентгенограмма  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Из таблицы 2 и рис.3 можно заключить, что  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  кристаллизуется в орторомбической системе. Параметры элементарной ячейки следующие:  $a=3,86$ ;  $b=3,86$ ;  $c=11,67 \text{ \AA}$ ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Её объем  $V=17464 \text{ \AA}^3$ . Приведенные структурные параметры сопоставимы с результатами нейтронографического анализа [6]:  $a=3,8245$ ;  $b=3,888$ ;  $c=11,688 \text{ \AA}$ .

Таблица 2

Результаты индексирования рентгенограммы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

$2\theta_{\text{набл.}}$ град.	$d_{\text{набл.}}$ Å	$2\theta_{\text{вычисл.}}$ град.	h	k	l
23,00	3,864	22,99	1	0	0
32,64	2,741	32,63	1	0	3
32,90	2,720				
38,62	2,329	38,63	1	0	4
46,70	1,944	46,66	0	0	6
55,02	1,668	55,04	0	0	7

## Результаты рентгеноструктурного исследования фуллерена C<sub>60</sub>

Рентгенограмма фуллерена C<sub>60</sub> показана на рис.4. В ней наличествуют пики рентгеновского отражения при 2θ 10,54°, 17,50° и 20,59°. Последнее характерно для кристаллической фазы фуллерена C<sub>60</sub>, имеющей элементарную ячейку кубической симметрии [7].

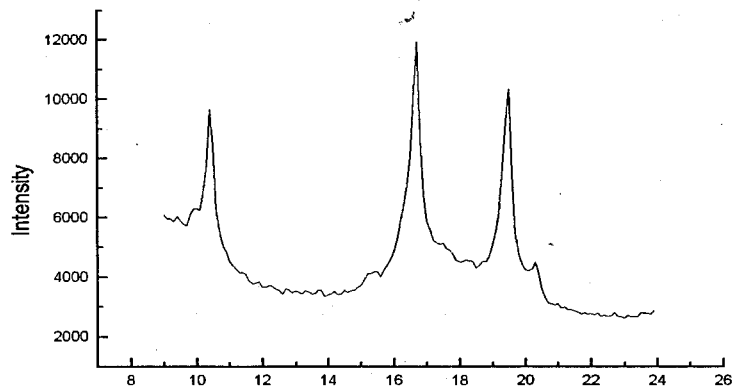


Рис.4. Рентгенограмма C<sub>60</sub>

## Заключение

С использованием модернизированного дифрактометра общего назначения ДРОН-2М проведены рентгенографические исследования некоторых материалов. Показано, что:

1. CuCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O имеет орторомбическую решетку с параметрами a=15,96 Å, b=9,48 Å, c=7,73 Å.
2. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> кристаллизуется в орторомбической системе с параметрами a=3,86 Å, b=3,86 Å, c=11,670 Å.
3. Элементарная ячейка фуллерена C<sub>60</sub> является кубической.

## Литература

- [1] Y.G. Bednorz, K.A. Müller - Rev.Mod.Phys., 60 (1988),p.585.
- [2] M.K. Wu et al. - Phys.Rev.Lett., 58 (1987), p.908.
- [3] H.W. Kroto et al. - Nature, 318(1985), p.162.
- [4] Н.И.Балалыкин, В.Ф.Минашкин и др. - Сообщение ОИЯИ P13-96-488 (1996), Дубна.
- [5] P.E. Werner - Z.Krist. 120 (1964), p.375.
- [6] Ю.А. Осипьян и др. - Письма в ЖЭТФ, 49\_(1989),№ 4, с.214.
- [7] W.I. David et al. - Europhys. Lett., 18(1992), p.219.

Рукопись поступила в издательский отдел  
23 апреля 1998 года.