

ПОИСК ПРОВОДЯЩИХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ In ИЛИ Ni-Zn

*Ю.К. Антонов, Е.А. Бабачев, А.И. Головашкин, И.В. Голосовский,
В.И. Микеров, С.Р. Октябрьский, И.П. Ревокатова,
Е.Г. Романов, В.А. Тукарев*

На основе фрагментарного подхода предложена и реализована методика получения двух новых безмедных ВТСП-подобных систем: $\text{Ba}(\text{In}, \text{Pb})\text{O}_3$ и $\text{La}_2(\text{Ni}, \text{Zn})\text{O}_x$. Проведены комплексные структурные, фазовые и концентрационные исследования полученных образцов.

В настоящее время уже обнаружены десятки высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) в десяти разных классах. Однако до сих пор не выяснен механизм сверхпроводимости таких соединений. В этой связи поиск новых ВТСП является актуальной задачей, так как открытие каждого нового соединения дает дополнительный вклад в понимание явления ВТСП [1]. Особенно важно обнаружение новых классов ВТСП, поскольку при этом, как правило, возникают неожиданные корреляции и связи. Обнаружение новых классов ВТСП интересно и в связи с открывающимися новыми практическими применениями.

подавляющее большинство известных ВТСП соединений является медьсодержащими окислами, причем медь является ключевым элементом, входя в состав проводящих (и сверхпроводящих) плоскостей CuO_2 . Критическая температура T_c существующих безмедных ВТСП не превышает 35 К. Важно понять, является ли это ограничение принципиальным и можно ли достигнуть в безмедных ВТСП столь же высоких T_c , какие достигнуты в купратных оксидах.

Наконец, синтез соединений новой системы, среди которых предполагается искать новые ВТСП, требует проведения комплексного структурного и фазового анализа, измерения состава. Разработка для каждой конкретной новой системы оптимальной методики таких исследований, позволяющей твердо установить факт получения необходимых соединений, также является новой задачей.

Как сложность фазовой диаграммы систем, содержащих ВТСП, так и сложность самих ВТСП и ВТСП-подобных соединений по сравнению с низкотемпературными сверхпроводниками сделали необходимым описание кристаллических структур ВТСП и ВТСП-подобных материалов с помощью фрагментарного (или модульного) подхода. Этот способ [2] позволяет применить общие кристаллохимические закономерности образования групп родственных соединений к ВТСП.

[³⁻⁵], рассмотреть структурные ряды, возникающие как результат закономерного чередования различных модулей [⁶⁻⁹], обнаружить пробелы в известных рядах такого типа и указать ряд новых соединений [¹⁰].

В настоящей работе на основе фрагментарного подхода выдвинуто предложение по синтезу двух новых безмедных ВТСП-подобных систем, сделана попытка синтезировать входящие в эти системы соединения, проведены комплексные структурные, фазовые и концентрационные исследования полученных образцов.

Обоснование выбора составов

Первая исходная система, которая служила прообразом для получения новых ВТСП-подобных соединений, базируется на соединении BaBiO_3 и включает в себя семейства $\text{Ba}(\text{Bi},\text{Pb})\text{O}_3$, $(\text{Ba},\text{K})\text{BiO}_3$. В этой системе висмут замещается индием.

Попытка создания семейства проводящих оксидов на основе индия опирается на результат сравнения купратных (Cu -ВТСП), висмутовых (Bi -ВТСП) и родственных им соединений, так как с позиций фрагментарного подхода обе системы проявляют одинаковые закономерности образования кристаллической структуры. Среди них наиболее устойчивы несверхпроводящие соединения. В сверхпроводящих (СП) соединениях обычно часть анионных позиций вакантна, а часть атомов кислорода в заполненных позициях избыточна с точки зрения электронейтральности. Поэтому создание структур Bi -ВТСП, содержащих как заполненные, так и вакантные позиции, затруднено из-за большой валентности Bi . С другой стороны, из-за невысокой валентности меди Cu -ВТСП имеют тенденцию образовывать структуры с недостатком кислорода.

Индий находится в симметричном среднем положении относительно Cu и Bi в Периодической таблице элементов, что оптимально по валентности для создания соединений указанного типа. Индий имеет несколько меньшие, чем висмут, атомный и ионный радиусы и близкие к висмутовым потенциалы ионизации. Электронная конфигурация индия ($5s^2 5p$) позволяет изоструктурно замещать висмут (конфигурация $6s^2 6p^3$) в трехвалентных позициях. Более того, известно соединение LaInO_3 с перовскитовой структурой [¹¹].

Вторая система — купратная типа A_2BO_4 , в которой существует соединение La_2CuO_4 , дающее начало ВТСП соединениям $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$, где $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$. В этой системе сделана попытка заместить медь на изоэлектронный «комбинированный атом» Ni-Zn . Никель и цинк являются левым и правым соседями меди по Периодической таблице элементов. Атомный и ионный ($2+$) радиусы никеля на 1–3% меньше, чем у меди, соответствующие радиусы цинка на 4–9% больше. Таким образом, средний радиус такого «комбинированного атома» можно сделать близким к ионному радиусу меди, что позволяет минимизировать количество дефектов, вносимых в структуру La_2CuO_4 при таком замещении.

Электронные конфигурации никеля ($3d^8 4s^2$) и цинка ($3d^{10} 4s$) близки и позволяют замещать медь ($3d^{10} 4s^2$) в ее двухвалентных позициях. В то же время появляется возможность тонкой регулировки вносимого

заряда в проводящих плоскостях путем вариации соотношения Ni/Zn, учитывая возможность трехвалентных состояний никеля. В принципе при такой регулировке вносимого заряда в одной системе могут быть получены образцы (соединения) как с дырочной, так и с электронной проводимостью. Сравнение их свойств (а в оптимальном случае — появление сверхпроводимости) позволит пролить свет на проблему различия величин T_c для дырочных и электронных ВТСП. В то время как Ni способствует заполнению позиций кислородом с образованием октоэдрического окружения, введение Zn ведет к нарушению такого типа структуры. Поэтому замена Cu на изоэлектронную комбинацию Ni-Zn позволяет надеяться на получение соединений того же типа.

Отметим, что оксиды на основе никеля активно изучались на предмет поиска в них возможной сверхпроводимости [12,13]. Соединение La_2NiO_4 изоструктурно с La_2CuO_4 и также претерпевает изоструктурную перестройку в орторомбическую фазу при температуре $T = 700 \text{ K}$ для стехиометрических образцов [14].

2. Приготовление и свойства образцов, содержащих индий

Все образцы изготавливались по стандартной «керамической» технологии: 1) расчет навесок оксидов и карбонатов, 2) прецизионное взвешивание компонентов, 3) первое перетирание, 4) первый отжиг, 5) второе перетирание, 6) спекание.

Отжиг и спекание производились в корундовых тиглях, которые перед загрузкой навесок отжигались при температуре выше, чем температуры приготовления образцов. В ряде опытов при составлении навесок вместо In_2O_3 использовался металлический индий. Результаты показали, что такая замена не влияет на свойства получаемых материалов.

После спекания образцы вновь перетирались. Из полученного порошка прессовались таблетки диаметром 15 мм, толщиной 4 мм. Далее таблетки отжигались в атмосфере кислорода и на воздухе. На всех образцах проводился комплексный рентгеноструктурный, нейтронографический и электронографический анализ.

Предварительные нейтронографические измерения образцов проводились на измерительном комплексе ДНМ-1 Нейтронофизического отдела ФИАН, установленном на реакторе ИРТ МИФИ. Недостаточно высокая разрешающая способность установки и, как следствие, широкие пики на дифрактограммах (рис. 4,5) не позволяют проводить полный нейтронографический анализ, однако для понимания качественной картины происходящих в образцах изменений, определения межплоскостных расстояний и определения примерного фазового состава образцов ее возможностей оказывается достаточно. Установка не оптимизирована для измерений порошковых нейтронограмм, чем и объясняется уширение дифракционных пиков. Однако на выводах, которые делаются в данной работе на основании измерений на ДНМ-1, это не отражается. Высококачественные нейтронографические измерения проводились на многосчетчиковом порошковом дифрактометре ПИЯФ (г.Гатчина) на длине волны падающих нейтронов $\lambda = 1.64 \text{ \AA}$ (рис. 3).

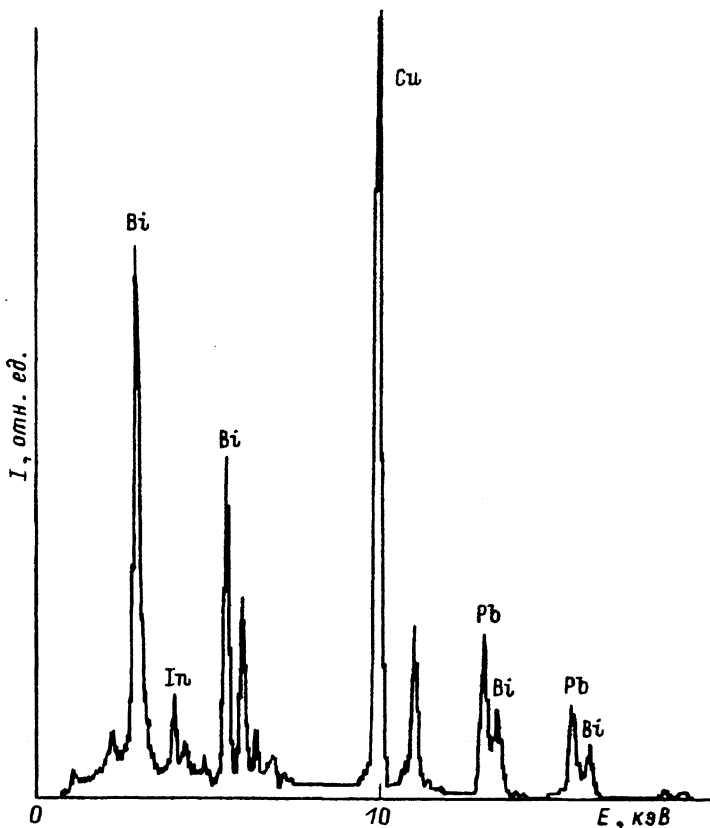


Рис. 1. Рентгеновский спектр микрокристалла $\text{Ba}_2(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{1.3})\text{InO}_x$ (энергия возбуждающих электронов 300 кэВ) «на просвет».

В табл. 1 представлены составы и результаты измерений сопротивления первой серии образцов, отожженных на воздухе. Спекание и последующий отжиг производились при 850°C , суммарное время отжига составляло 8 ч. Было установлено, что дополнительный отжиг на воздухе при $T = 950^\circ\text{C}$ в течение 2 ч образцов (табл. 1) не привел к изменению их сопротивления. Анализ образцов позволил установить, что образец $\text{Ba}_2(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{1.3})\text{InO}_x$ однофазный, а остальные многофазные. Для однофазного образца был проведен микроанализ состава по компонентам. В пределах ошибки измерения (точность метода 15%) составы навески и образца совпадают. На этом же образце были проведены электронографические исследования и его электронно-зондовый микроанализ.

Микрокристаллы исследуемой фазы использовались для одновременного определения как структуры, так и катионного состава образца. Для определения химического состава применялся электронно-зондовый рентгеновский микроанализатор (РМА). Типичный рентгеновский спектр исследуемых микрокристаллов приводится на рис. 1.

С помощью просвечивающего электронного микроскопа было установлено, что в пределах экспериментальных погрешностей образец од-

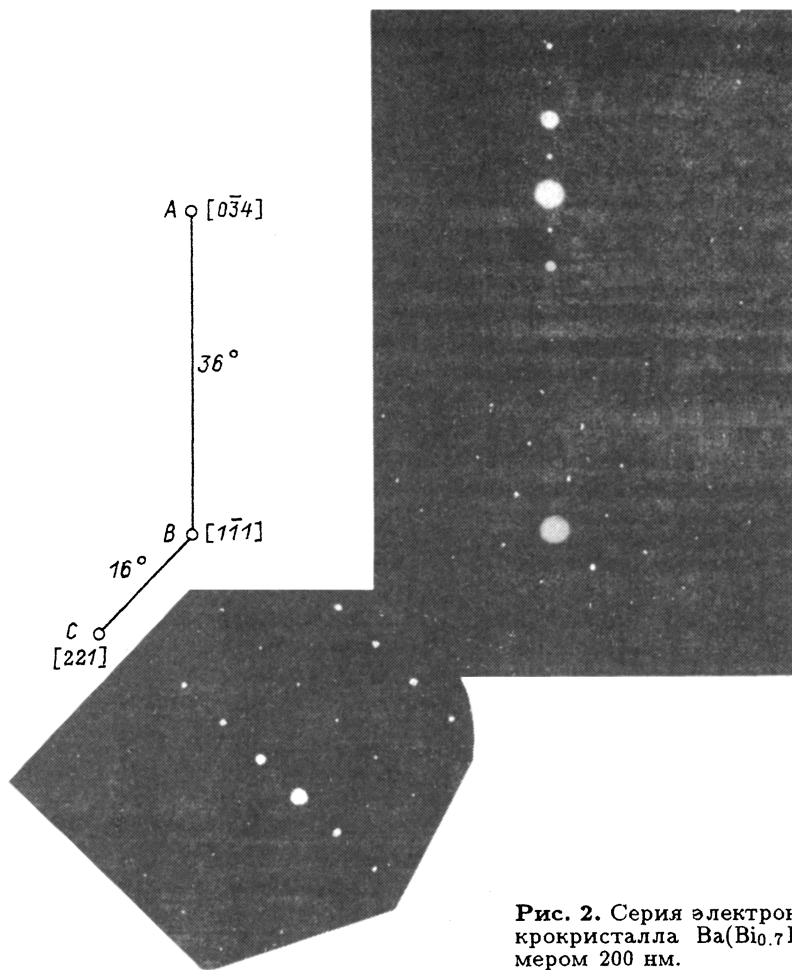


Рис. 2. Серия электронограмм от микрокристалла $\text{Ba}(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{1.3})\text{InO}_x$ размером 200 нм.

вородный. Для этого кусок керамики размельчался и наносился в виде суспензии на углеродную пленку-подложку.

Для определения структуры образца были получены электронограммы с десяти микрокристаллов в различной ориентации. На рис. 2 представлена одна из серий дифракционных картин, полученная от кристалла размером 200 мкм. Анализ электронограмм позволил установить, что микрокристаллы имеют кубическую решетку с параметром $a = 4.2 \text{ \AA}$. Кроме того, на электронограммах наблюдалось систематическое уменьшение интенсивности рефлексов с индексами (hkl) , что характерно для структуры перовскита ABO_3 (рис. 2). Поскольку

Таблица 1

Сопротивление первой серии образцов

Состав	R	Состав	R
$\text{Ba}_2(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})\text{InO}_x$	3 кОм	$\text{Ba}_2\text{CaIn}_3\text{O}_x$	Неск. МОм
$\text{Ba}_2(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{1.3})\text{InO}_x$	200 Ом	$\text{BaPbCaIn}_2\text{O}_x$	30 кОм

известные соединения BaBiO_3 [9] и BaPbO_3 [10] кристаллизуются именно в такой решетке, можно считать, что полученное соединение также кристаллизуется в структуре перовскита.

Известно [15], что многие из существующих перовскитов при комнатных температурах претерпевают структурные переходы в тетрагональную и ромбическую фазы. Поэтому особое внимание было уделено возможным искажениям кубической структуры полученного соединения. Однако исследование порошковых нейтронограмм (рис. 3,4) и детальный анализ электронограмм (отсутствие на рис. 2 сверхструктурных рефлексов) искажений кубической решетки не выявили. Поэтому можно сделать вывод, что усредненная структура полученного вещества принадлежит пространственной группе $Pm\bar{3}m$.

На воздухе по стандартной методике был проведен синтез второй серии соединений со следующим соотношением компонентов: $\text{Ba}_2(\text{Bi}_{0.75}\text{Pb}_{1.25})\text{InO}_x$, $\text{Ba}_2(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{1.3})\text{InO}_x$. Сопротивление образцов оказалось соответственно 580 и 200 Ом. Нейтронографические исследования показали идентичность основной фазы с фазой образца $\text{Ba}_2(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{1.3})\text{InO}_x$ из первой серии.

После отжига образцов в атмосфере кислорода при температуре 800°C в течение 20 ч сопротивление у обоих образцов увеличилось до 700 Ом. Повторные нейтронографические измерения вновь показали наличие в этих образцах кристаллической структуры, идентичной структуре образца $\text{Ba}_2(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{1.3})\text{InO}_x$ первой серии при возросшем фоне диффузного рассеяния и уменьшении относительной величины пиков брэгговского рассеяния. Для поиска оптимальных условий образования найденной фазы были синтезированы образцы третьей серии, составы и сопротивления которых приведены в табл. 2. Их синтез продолжался 24 ч и проводился при 800°C . Из табл. 2 видно, что все образцы, кроме № 6 и 8, обладают высокой проводимостью. Проведенные на некоторых образцах третьей серии нейтронографические исследования позволили установить, что эти образцы многофазные, причем присутствует фаза, аналогичная фазе образца $\text{Ba}_2(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{1.3})\text{InO}_x$ первой серии.

Таблица 2

Сопротивление третьей серии образцов

Номер образца	Состав	Сопротивление
1	$(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{1.2})\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_x$	200 Ом
2	$(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{1.3})\text{Ba}_2\text{In}_{1.5}\text{O}_x$	120 Ом
3	$(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{1.3})\text{Ba}_2\text{In}_{0.8}\text{O}_x$	80 Ом
4	$(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{1.3})\text{Ba}_{1.8}\text{InO}_x$	70 Ом
5	$(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{1.3})\text{Ba}_{2.2}\text{InO}_x$	70 Ом
6	$\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{InO}_x$	МОм
7	$\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{InO}_x$	5 Ом
8	$\text{Bi}_2\text{Ba}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{InO}_x$	МОм
9	$\text{Pb}_2\text{Ba}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{InO}_x$	~ 10 Ом

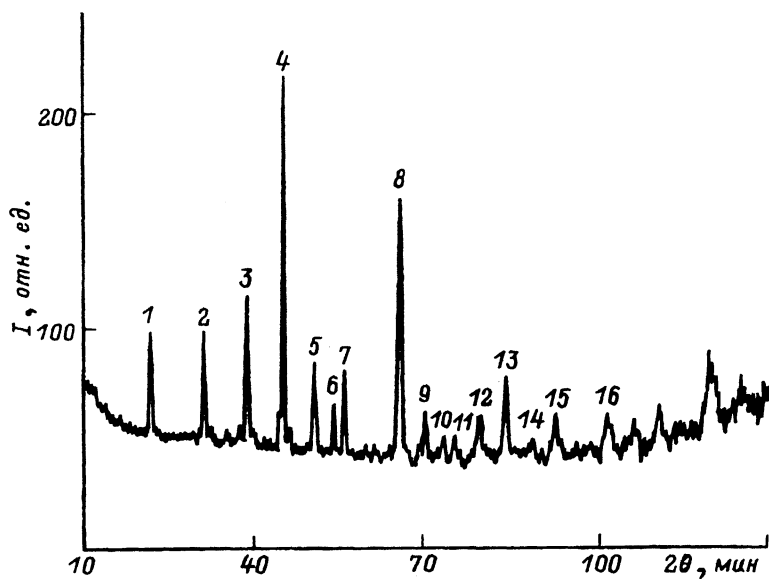


Рис. 3. Нейтронограмма образца $\text{Ba}_2(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{1.3})\text{InO}_6$, $\lambda = 1.63 \text{ \AA}$.

Межплоскостные расстояния (в \AA) и индексы Миллера соответствующих кристаллографических плоскостей равны: 4.27 — 100 (1), 3.03 — 100 (2), 2.45 — 111 (3), 2.11 — 200 (4), 1.89 — 210 (5), 1.78 — ? (6), 1.72 — 211 (7), 1.49 — 200 (8), 1.40 — (9), 1.36 — 310 (10), 1.33 (11), 1.26 — 311 (12), 1.21 — 222 (13), 1.18 (14), 1.12 — 321 (15), 1.05 — 400 (16).

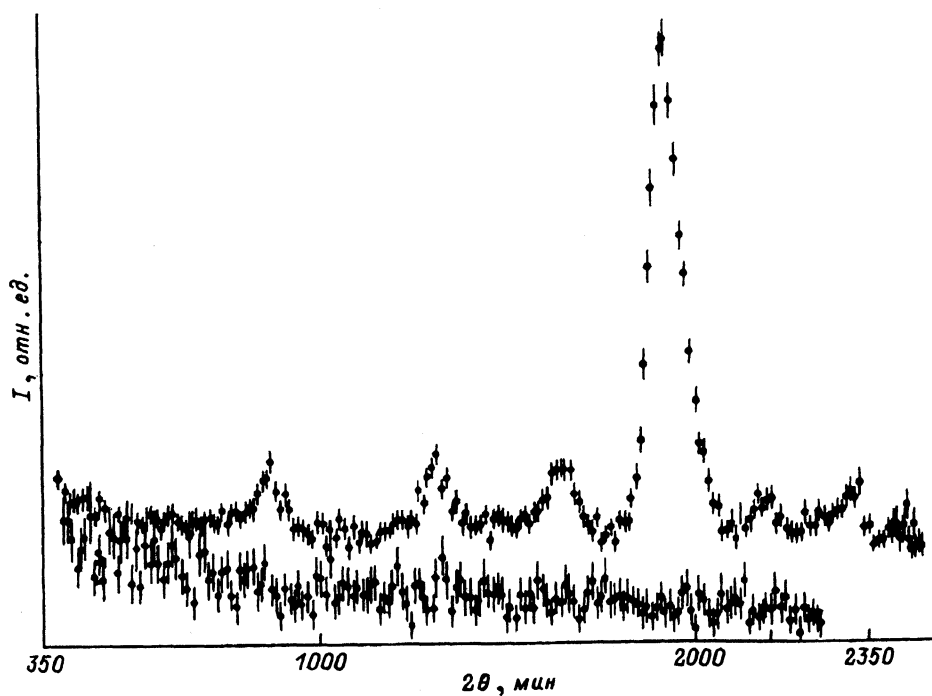


Рис. 4. Нейтронограмма образца $\text{Ba}_2(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{1.3})\text{InO}_6$, $\lambda = 2.09 \text{ \AA}$.

3. Приготовление и свойства образцов, содержащих Zn-Ni

Для получения легированных цинком никелатов сначала синтезировали смесь оксидов Ni и Zn из исходных $Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ и металлического цинка. Компоненты отжигались при $800^\circ C$ в течение 14 ч, в результате чего образовался порошок зеленого цвета. По рентгенограмме порошка установлено, что он состоит из смеси оксидов. Соотношение катионов Ni:Zn выбиралось равным 2:1.

Далее были изготовлены соединения, составы и сопротивления которых представлены в табл. 3 (указаны условия приготовления). У образцов № 2 и 3 наблюдался полупроводниковый (п/п) температурный ход сопротивления. В табл. 3 указано сопротивление при комнатной температуре.

Таблица 3

Сопротивление четвертой серии образцов

Номер образца	Состав	Спекание, $T = 750^\circ C, t = 11 \text{ ч}$	Синтез, $T = 870^\circ C, t = 2 \text{ ч}$
1	$Ba(Ni, Zn)O_x$	} Диэлектрик	П/П 10 кОм П/П 10 кОм
2	$La_2(Ni, Zn)O_x$		
3	$La_{1.8}Sr_{0.2}(Ni, Zn)O_4$		
4	$Bi_2Sr_2(Ni, Zn)O_4$		
5	$Bi_2Sr_2Ca(Ni, Zn)O_x$		

При последующем отжиге $La_2(Ni, Zn)O_x$ в закрытом тигле сопротивление этого соединения увеличилось до нескольких МОм. При повторном отжиге на воздухе при $T = 870^\circ C$ в течение 8 ч проводящие свойства восстановились в прежнем объеме. Было сделано предположение, что такое изменение сопротивления связано с дефицитом кислорода и неполностью прошедшей реакцией синтеза. Поэтому образец еще раз отжигался при $875^\circ C$ в течение 6 ч. Наблюдалось уменьшение его сопротивления до 800 Ом. Согласно литературным данным [16], эта система синтезируется при $1300^\circ C$ в атмосфере O_2 . Поэтому можно предположить, что в рассматриваемом случае уменьшение сопротивления скорее всего связано с увеличением перовскитоподобной фазы никелатов и уменьшением количества диэлектрических оксидов

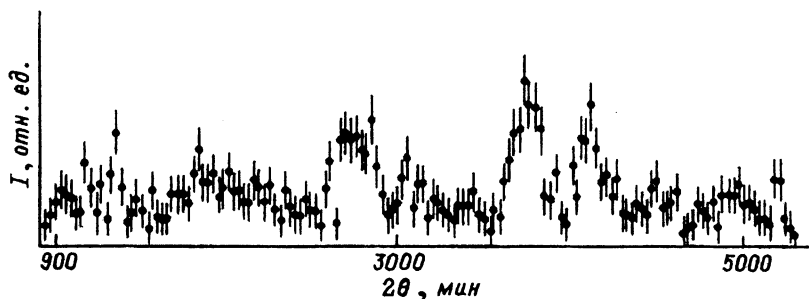


Рис. 5. Нейтронная дифракционная картина образца $La_2(Ni, Zn)O_4$ после отжига при $870^\circ C$, $\lambda = 2.15 \text{ \AA}$.

в керамике. Наличие фазы типа $\text{La}_2(\text{Ni}, \text{Zn})\text{O}_4$ подтверждается регистрацией рефлекса с $d = 13.6 \text{ \AA}$ на рис. 5.

Для соединения $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Ni}, \text{Zn})\text{O}_4$ было проведено дополнительное легирование цинком, после чего образец отжигался при 875°C в течение 6 ч. Его сопротивление после этого уменьшилось до 3 кОм. Хотя полученные здесь результаты являются предварительными, по-видимому, при замещении меди атомной комбинацией $\text{Zn}+\text{Ni}$ все-таки зносится значительное количество дефектов, которые локализуют в проводящих плоскостях структуры свободные носители тока.

Таким образом, в данной работе показана возможность посредством замещения индием атомов висмута в соединении $\text{Ba}(\text{Bi}, \text{Pb})\text{O}_3$ со структурой перовскита ABO_3 и «комбинированным атомом» $\text{Ni}+\text{Zn}$ атомов Cu в соединении $\text{La}-\text{Cu}-\text{O}$ со структурой A_2VO_4 получить ВТСП-подобные соединения новых классов. Проведено комплексное исследование фазовой однородности и структурных свойств полученных соединений. Экспериментально показана возможность применения фрагментарного подхода при поиске новых структур металлооксидных соединений.

Список литературы

- [1] Geballe T.H. // Proc. 2nd Israeli Conf. Jan. 1993. (in print).
- [2] Zvyagin B.V. // Comput. Math. Appl. 1988. V. 16. P. 569.
- [3] Звягин Б.В., Романов Е.Г. // Препринт ФИАН. 1990. № 42.
- [4] Романов Е.Г., Головашкин А.И., Лыков А.Н. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 6. С. 1408.
- [5] Romanoff E.G. // Physica C. 1991. V. 185-189. P. 693.
- [6] Алексеевский Н.Е., Митин А.В., Кузьмичева Г.М., Тарасова Т.Н., Мурашов В.В., Хлыбов Е.П. // Сверхпроводимость. 1992. Т. 5. № 1. С. 178-192.
- [7] Wada T., Ichinose A., Yamauchi H., Tanaka S. // An Approach to Material Design / J. of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition. V. 99. (in print).
- [8] Wada T., Ichinose A., Yamauchi H., Tanaka S. // The Third ISTEK Workshop on Superconductivity. Kumamoto, 1991. P. 22-25.
- [9] Wada T., Ichinose A., Yamauchi H. // ISTEK J. 1991. V. 4. N 1. P. 35-39.
- [10] Романов Е.Г., Головашкин А.И., Жухлистов А.П., Звягин Б.В., Плотников В.П., Фоминенков А.М. // КСФ. 1989. № 3. С. 3-5.
- [11] Shannon R.D. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. N 8. P. 1474-1478.
- [12] Lander G.H., Broun P.J., Spalek J., Honig J.M. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 4463.
- [13] Rodrigues-Carvalan J., Marchinez J.L., Pannetiez J., Saez-Puche R. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 7148.
- [14] Fontcuberta J., Langworth G., Goodenough J.B. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 6320.
- [15] Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. Д.М.Гинзберга. М.: Мир, 1991. С. 163-165.
- [16] Голосовский И.В., Харченко И.П., Булкин А.П., Касман Я.А., Петрова В.И., Плахтий В.П., Приемышев В.А., Трунов В.А., Тюкавин В.А., Федорова З.И. // Препринт ЛИЯФ. 1988. № 374.

Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН
Москва

Поступило в Редакцию
5 мая 1993 г.