

УДК 538.945 : 548.73 : 543.51 : 536.4

© 1990

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДЕСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ И СТРУКТУРУ $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6+y}$

Р. С. Бубнова, В. В. Семин, С. К. Филатов,  
М. А. Петрова, А. С. Новикова

В результате терморентгенографических и масс-спектрометрических исследований выявлена и исследована высокая подвижность атомов кислорода в кристаллической структуре низко- и высокотемпературной фаз  $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6+y}$ .

Критические параметры и стабильность кислородсодержащих перовскитоподобных сверхпроводящих материалов в значительной мере определяются особенностями кислородной подструктуры: концентрацией кислорода в соединении и распределением атомов кислорода по различным позициям структуры. Контроль за изменением состояния кислородной подструктуры успешно осуществляется путем комплексного использования методов терморентгенографии и термодесорбционной масс-спектрометрии. Такие исследования, выполненные на материалах систем  $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$  [1, 2] и  $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$  [3, 4], позволили выявить отклонения от монотонного изменения параметров решетки при нагревании в области 473—673 К, связанные с выделением групп  $\text{OH}^-$ .

В настоящей работе проведены аналогичные исследования образцов системы  $\text{La}-\text{Sr}-\text{Cu}-\text{O}$ , которые позволили выявить подобный эффект на температурной зависимости параметров кристаллической решетки и объяснить его потерей летучих компонентов. В области высоких температур обнаружено превращение низкотемпературной (НТ) фазы  $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6+y}$  в высокотемпературную (ВТ) [5].

### 1. Приготовление образцов и методика измерений

Образцы были получены твердофазовым синтезом из смеси оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{SrO}$  марки «осч» при 1223 К с последующим медленным охлаждением. Образцы практически однофазны, полученное соединение  $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6+y}$  относится к тетрагональной сингонии, пространственной группе  $I4/mmm$ , структурному типу  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  [6], параметры и объем элементарной ячейки при 293 К равны  $a=3.858$  (1),  $c=20.003$  (4) Å и  $V=297.7$  (2) Å<sup>3</sup>. В соответствии с [7] по величине параметра  $c$  оценено значение  $y \approx 0.1$  для синтезированного образца.

Высокотемпературная фаза, полученная закалкой на воздухе в жидкий азот от 1473 К, относится к тетрагональной сингонии, пространственной группе  $I4/mmm$ , структурному типу  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  ( $a=3.766$  (1),  $c=13.172$  (2) Å,  $V=186.8$  (1) Å<sup>3</sup> при 293 К).

Рентгенографические исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-2 в  $\text{CoK}\alpha$ -излучении с использованием германия в качестве внутреннего эталона. Терморентгеновские исследования проводились на воз-

духе в интервале 293—1473 К при средней скорости нагрева 50—70 К/ч. Параметры элементарной ячейки вычислялись НК по 13—18 дифракционными максимумами.

Исследования методами термодесорбционной масс-спектрометрии и термодесорбции проводились на экспериментальной установке, изготовленной на базе масс-спектрометра МХ-1303. Термодесорбционные масс-спектры газовой фазы над поверхностью образца измерялись в области температуры 293—1123 К. Измерения проводились при фиксированных значениях температуры с интервалом в 50 К начиная от 293 К. Спектры термодесорбции кислорода (ТД) измерялись по линейному закону со скоростью 0.1 К/с. Перед проведением измерений спектров ТД на образце, предварительно термообработанном при 1123 К в вакууме  $1.3 \cdot 10^{-5}$  Па, проводилась сорбция дозированного количества кислорода. Температура образца, при которой проводилась сорбция, варьировалась в интервале 373—673 К.

Дифференциальный термический анализ образцов выполнялся на дериватографе системы Паулик со скоростью 7.5 К/м.

2. Преобразование низкотемпературной фазы  $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6+y}$

## 2. Преобразование низкотемпературной фазы $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6+y}$

Тепловое расширение НТ-фазы (рис. 1) близко к изотропному в интервалах 293—698 и 923—1473 К. Температурная зависимость параметров решетки в этих интервалах практически линейна, коэффициенты теплового

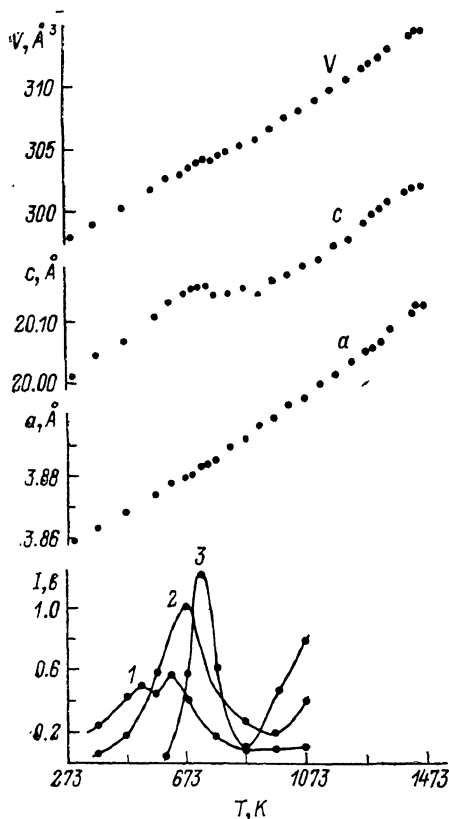


Рис. 1. Температурная зависимость параметров  $a$ ,  $c$  и объема  $V$  элементарной ячейки и кривые термодесорбции  $\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{CO}_2$  (2) и  $\text{O}_2$  (3) для НТ-фазы  $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6+y}$ .

расширения равны  $\alpha_a \approx \alpha_c = 17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . При 698 К расширение вдоль оси  $c$  прекращается, и до 923 К наблюдается сжатие при нагревании,  $\alpha_c = -1.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , температурная зависимость параметра  $a$  практически не изменяется. По данным термоанализа, этому же интервалу температуры соответствуют незначительный эндозффект (733 К) и потеря массы 0.6 %. Если предположить, что эндозффект связан с выходом из структуры кислорода, то можно оценить потерю кислорода в атомных долях  $\Delta y \approx -0.2$ .

Покажем, что с этим предположением согласуются изменения температурной зависимости параметра  $c$  решетки и данные термодесорбционной масс-спектрометрии (рис. 1). При нагревании в вакууме в области температур до 623 К из образцов в основном выделяются вода и диоксид углерода (рис. 1, кривые 1, 2 соответственно). Кислород в заметном количестве начинает выделяться при температуре, большей 623 К, с максимальной скоростью выделения при 715—740 К. Об этом свидетельствует наличие в спектре термодесорбции кислорода узкого пика в интервале 623—873 К с температурой максимума  $T_{\text{max}} = 723 \text{ K}$  (рис. 1, кривая 3). Как видно из рис. 1, во всем температурном интервале, в котором наблюдается аномальное поведение параметра  $c$ , из образца выделяются диоксид углерода и кис-

лород причем в спектре термодесорбции максимумы пиков  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  расположены близко друг к другу. Однако anomальное поведение параметра  $c$ , по нашему мнению, связано с выходом кислорода из структуры.

Действительно, как видно из рис. 2, а, в структуре  $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$  перпендикулярно оси  $c$  расположены двойные слои медно-кислородных полиэдров. Атомы меди находятся в тетрагональных пирамидах, причем четыре атома кислорода с  $d$  ( $\text{Cu}-\text{O}1$ )= $1.937 \text{ \AA}$  [6] расположены в плоскости, перпендикулярной оси  $c$ , а пятый атом кислорода наиболее удален от меди ( $d$  ( $\text{Cu}-\text{O}2$ )= $2.27 \text{ \AA}$ ): эта самая длинная связь в полиэдре ориентирована вдоль оси  $c$ . Также вдоль оси  $c$  ориентирована и шестая связь  $\text{Cu}-\text{O}3$ ,

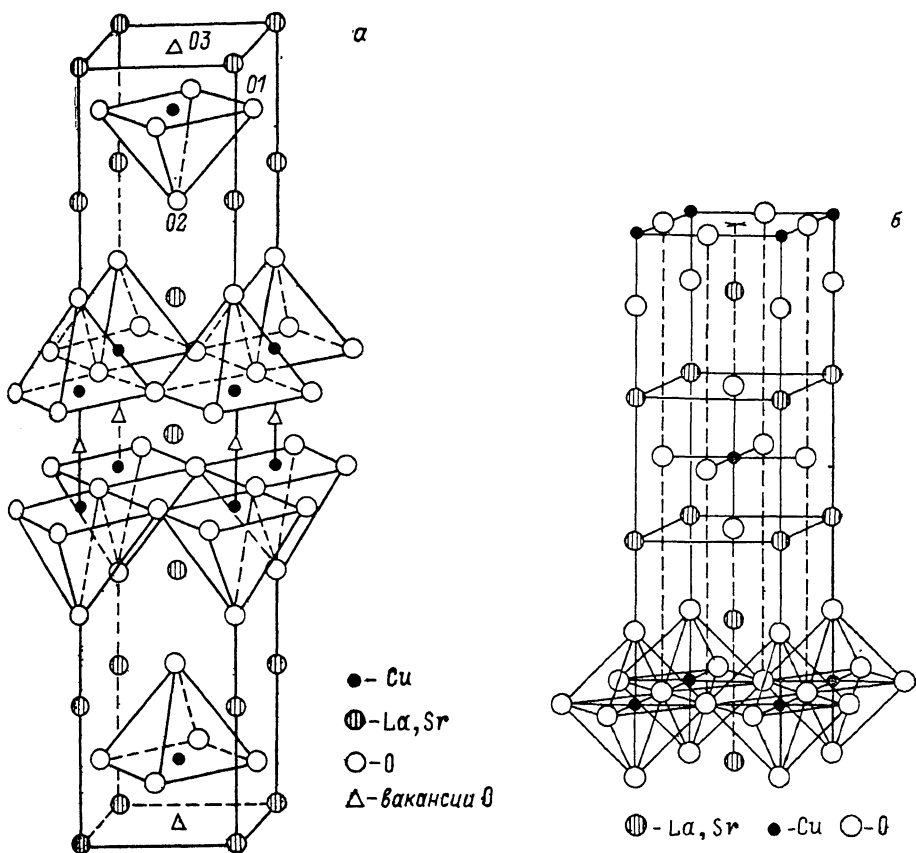


Рис. 2. Кристаллические структуры  $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6+y}$ .

а — HT-фазы, структурный тип  $\text{Sr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [6]; б — VT-фазы, структурный тип  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  [1].

которая соответствует вакантной или частично заполненной позиции  $\text{O}3$ . Поэтому можно ожидать, что выход атомов кислорода из позиций  $\text{O}2$  или  $\text{O}3$  будет сопровождаться сжатием структуры вдоль оси  $c$ .

Известно [7, 9], что в зависимости от условий термообработки образцов  $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6+y}$  меняется содержание кислорода в структуре и до 20 % вакансий  $\text{O}3$  ( $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6.2}$ ) может быть заполнено кислородом. В исходном исследуемом образце ( $y \approx 0.1$ ) только 10 % вакансий может быть заполнено кислородом. Наличие области отрицательного теплового расширения вдоль оси  $c$  и потеря кислорода ( $\Delta y \approx -0.2$ ), по-видимому, свидетельствуют о выходе кислорода из этих позиций  $\text{O}3$ . Возможно также выделение кислорода из позиций  $\text{O}2$  или из позиций  $\text{O}2$  и  $\text{O}3$  одновременно.

С повышением температуры в интервале  $1423\text{--}1473 \text{ K}$  на воздухе, по данным ДТА и терморентгенографии, происходит обратимый фазовый переход HT-фазы в VT-фазу со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . В образце, подвергнутом термообработке в течение 3 сут на воздухе и последующей за-

калке, начало перехода зафиксировано при 1373 К. В интервале 1073—1153 К на дифракционной картине обнаружены следы фазы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-y}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.25$ ) [10]. О существовании этой фазы свидетельствуют увеличение полуширины дифракционного максимума (110) основной фазы, на который налагается 100%-ный пик  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-y}$ , и незначительный эндозффект на кривой ДТА при 1143 К, соответствующий исчезновению фазы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-y}$ .

В вакууме следы ВТ-фазы обнаружены в образце, нагретом до 1073 К. Как видно из спектра термодесорбции кислорода (рис. 1, кривая 3), после выхода из структуры слабосвязанного  $\text{O}_2$  в интервале 623—873 К при дальнейшем увеличении температуры интенсивность выделения кислорода снова начинает увеличиваться и возрастает вплоть до максимальной температуры исследования 1073 К, что, возможно, и приводит к частичному фазовому переходу.

В кристаллической структуре ВТ-фазы атомы меди располагаются в октаэдрах  $\text{CuO}_6$ , образующих слои, перпендикулярные оси  $c$  (рис. 2, б). Поскольку в этом структурном типе имеется одна система позиций для крупных катионов, то La и Sr размещаются в них статистически. По-видимому, сближение размеров ионов La и Sr, происходящее с повышением температуры и возрастанием амплитуды тепловых колебаний, и является причиной фазового перехода соединения из НТ-фазы (две системы позиций для La и Sr) в ВТ-фазу (одна система позиций). Вакансии, образующиеся из-за дефицита катионов ( $\text{La}+0.5 \text{ Sr}$  вместо  $2\text{La}$ ), распределяются статистически по этой системе позиций, а кислородные вакансии ( $\text{LaSr}_{0.5}\text{CuO}_3$  вместо  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ), — вероятно, по наиболее удаленным ( $d(\text{Cu}-\text{O})=2.4 \text{ \AA}$ ) осевым вершинам октаэдров  $\text{CuO}_6$  (один осевой кислород вместо двух).

### 3. Преобразование высокотемпературной фазы $\text{LaSr}_{0.5}\text{CuO}_{3+y}$

Температурная зависимость параметров решетки ВТ-модификации в интервале 293—1073 К представлена на рис. 3. При нагревании выше 1073 К на дифракционной картине появляются пики фазы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-y}$ . Образование этой фазы вызывает изменение химического состава ВТ-фазы, поэтому исследования теплового расширения ВТ-фазы выше 1073 К не проводились.

Изменение параметра  $c$  в интервалах 293—473 и 773—1073 К может быть рассмотрено как тепловое расширение решетки, аппроксимируемое полиномом первой степени с одинаковым коэффициентом, но с различными начальными значениями параметра  $c$ . В интервале температур 473—773 К, кроме теплового расширения, наблюдается дополнительное возрастание параметра  $c$ . По-видимому, в этом интервале в структуру входит кислород, что и вызывает увеличение параметра  $c$  и незначительное изменение температурной зависимости параметра  $a$ .

Для проверки этого предположения методом термодесорбции были проведены дополнительные опыты по определению сорбционной способности образца ВТ-фазы, полученного закалкой на воздухе от 1473 К в жидкий азот. Было установлено, что из такого образца, предварительно обезгаженного в вакууме ( $P=2 \cdot 10^{-5}$  Па,  $T=295$  К), кислород начинает выделяться при нагревании выше 1000 К (рис. 4, кривая 1). Сорбция кислорода на образце, термообработанном в вакууме ( $P=2 \cdot 10^{-5}$  Па,  $T=1073$  К), протекает с заметной скоростью при температуре, большей 623 К. С увеличением количества сорбированного  $\text{O}_2$  от  $4 \cdot 10^{17}$  до  $1.5 \cdot 10^{18}$  молекул (температура сорбции 723 К) в спектре ТД появляется пик с максимумом при 1023 К (рис. 4, кривые 2—4). При температуре 723 К в течение 0.5 ч сорбировалось  $1.5 \cdot 10^{18}$  молекул кислорода (вес навески  $P=25$  мг). Однако параметры кристаллической решетки, измеренные после сорбции указанного количества кислорода, остались прежними в преде-

лах ошибки, т. е. вхождение такого количества кислорода недостаточно, чтобы заметно воздействовать на кристаллическую решетку.

Насыщение образца ВТ-фазы большим количеством кислорода проводилось на воздухе при 723 К в течение 1.5 ч, затем образец был закален от этой температуры. После этого зафиксировано увеличение массы образца на 0.7 % ( $y=0.13$ ) и изменение параметров решетки ( $a=3.759$  (1),  $c=13.232$  (2) Å,  $V=187.0$  (1) Å<sup>3</sup> при 293 К). Значения параметров решетки для этого случая указаны на рис. 3 звездочкой. Экстраполяция температурной зависимости параметров  $a$  и  $c$  от

высоких температур к комнатной (штрихи на рис. 3) приводит к таким же значениям. Это совпадение подтверждает предположение о вхождении кислорода в структуру при нагревании на воздухе в интервале 473—773 К.

Таким образом, результаты терморентгенографических и масс-спектромет-

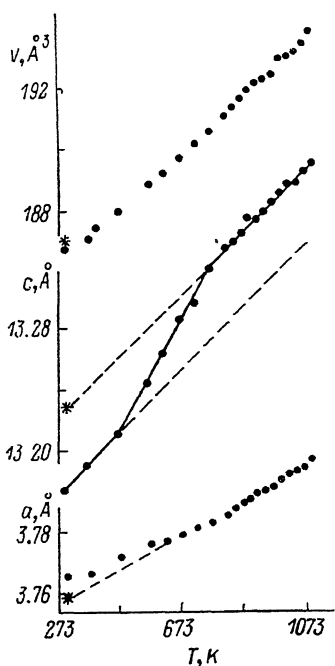


Рис. 3. Температурная зависимость параметров  $a$ ,  $c$  и объема  $V$  элементарной ячейки ВТ-фазы  $\text{LaSr}_{0.5}\text{Cu}_{3+y}$ .

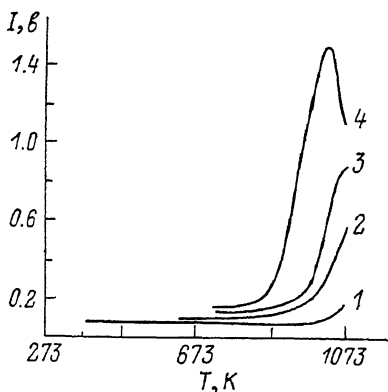


Рис. 4. Спектры термодесорбции кислорода на образце ВТ-фазы  $\text{LaSr}_{0.5}\text{CuO}_{3+y}$ , предварительно термообработанном в вакууме при 1073 К.

$T_{\text{сorp}}$  (К),  $N_{\text{сorp}}$  (мол.),  $t_{\text{сorp}}$  (ч): 1 — 373,  $4.74 \cdot 10^{17}$ , 0.5; 2 — 623,  $4.74 \cdot 10^{17}$ , 0.5; 3 — 723,  $4.74 \cdot 10^{17}$ , 1.5; 4 — 723,  $1.55 \cdot 10^{18}$ , 0.5.  $T_{\text{сorp}}$  — температура сорбции,  $N_{\text{сorp}}$  — количество сорбированных молекул  $\text{O}_2$ ,  $t_{\text{сorp}}$  — время сорбции.

рических исследований выявляют высокую подвижность атомов кислорода в кристаллической структуре НТ- и ВТ-фаз  $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$ . В образце НТ-фазы, полученном медленным охлаждением от температуры синтеза, содержится избыток кислорода ( $y \approx 0.1$ ), который в интервале 700—900 К, становясь подвижным, выходит из структуры как на воздухе (рис. 1, кривая с), так и в вакууме (рис. 1, кривая з).

Образец ВТ-фазы, полученный закалкой от 1473 К, имеет дефицит кислорода по сравнению с медленно охлажденным образцом. Поэтому на воздухе с повышением температуры кислород может не только выходить из структуры, но и входить в нее извне. Полученные результаты свидетельствуют о том, что с повышением температуры выше 500 К кислород из воздуха начинает заполнять в октаэдре  $\text{CuO}_6$  вакантные позиции (на оси с), что и вызывает дополнительное увеличение параметра  $c$  (рис. 3). В вакууме в процессе масс-спектрометрического эксперимента этого не наблюдается. Кислород, выделяющийся из кристаллической структуры, непрерывно откачивается, что приводит к дополнительному обеднению структуры кислородом (рис. 4).

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Филатов С. К., Семин В. В., Бубнова Р. С., Назаренко А. В., Хабаров С. Э. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 4. С. 32—34.
- [2] Филатов С. К., Грачева Т. В., Демиденко В. А., Семин В. В., Петровский Г. Т. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 40—46.
- [3] Филатов С. К., Семин В. В., Вывенко О. Ф., Трофимов В. Б., Назаренко А. В., Серегин В. Т. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 3. С. 23—26.
- [4] Филатов С. К., Фотиев А. А., Слободин Б. В., Трофимов В. Б. // Физико-химические основы получения высокотемпературных сверхпроводящих материалов. Информационные материалы. Свердловск, 1989. С. 34—44.
- [5] Bubnova R. S., Petrova M. A., Novikova A. S., Filatov S. K., Grebenshikov R. G. // Twelfth European Crystallographic Meeting. Collected Abstr. Moscow, 1989. V. 1. P. 475—476.
- [6] Nguyen N., Er-Rakho L., Michel C., Choynet J., Raveau B. // Mat. Res. Bull. 1980. V. 15. N 7. P. 891—897.
- [7] Michel C., Raveau B. // Rev. Chim. Miner. 1984. V. 24. N 4. P. 407—425.
- [8] Nguyen N., Studer F., Raveau B. // J. Phys. Chem. Sol. 1983. V. 44. N 5. P. 389—400.
- [9] Torrance J. B., Tokura Y., Nazzari A., Parkin S. S. P. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 6. P. 542—545.
- [10] Murayama N., Sakaguchi S., Wakai F., Sudo E., Tsuzuki A., Torii Y. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 1. P. L55—L56.

Ленинградский государственный университет

Поступило в Редакцию  
16 октября 1989 г.