

05;07;12

## Структурные изменения в металлооксидах Y–Ba–Cu–Ti–O при ионном замещении Y и Cu титаном

© О.П. Черенков, З.А. Самойленко, В.П. Пащенко, А.Д. Прохоров, Л.Г. Гусакова

Донецкий физико-технический институт АН Украины,  
340114 Донецк, Украина

(Поступило в Редакцию 19 октября 1998 г.)

Установлены закономерности и особенности структурных превращений с учетом изменений зарядовых состояний меди, характеризующих высокотемпературные сверхпроводники и сегнетоэлектрики в керамических образцах Y–Ba–Cu–Ti–O. Показано, что с увеличением степени замещения ионов Y и Cu титаном содержание ян-теллеровских ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , зафиксированных методом ЭПР, не превышает 10%. Согласно рентгеноспектральным данным, с увеличением концентрации Ti зарядовое состояние меди снижается от  $\text{Cu}^{2.2+}$  до  $\text{Cu}^{0.5+}$ . Рентгеноструктурными исследованиями обнаружено, что при увеличении содержания Ti уменьшается доля слоистой структуры, содержащей плоскости (00l) орторомбической структуры и стимулируется рост плоскостей типа (11l), характерных для тетрагональной структуры. Структурный фазовый переход от орторомбической кристаллической структуры к тетрагональной наблюдается преимущественно в интервале  $x = 0.3–0.5$ .

### Введение

В предлагаемой работе с целью инициирования фазового перехода высокотемпературный сверхпроводник (ВТСП)–сегнетоэлектрик (СЭ) в металлооксидных перовскитовых системах Y–Ba–Cu–Ti–O использовался метод ионного замещения (Y, Cu) → Ti подобно работе [1] с постепенным переходом от известной сверхпроводящей керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$  к составу известного сегнетоэлектрика  $\text{BaTiO}_3$ . При этом для фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$  характерна орторомбическая структура кристаллической решетки, а для СЭ  $\text{BaTiO}_3$  — тетрагональная. В работе ставилась цель изучить закономерности перестраиваний атомного порядка по мере постепенного концентрационного изменения состава материала в структуре исследуемых твердых растворов, а также получить количественные оценки изменений зарядового состояния катиона  $\text{Cu}^{2+}$ , несущего совместно с кислородом основную ответственность за сверхпроводящие свойства ВТСП керамик [2–8].

### Материал и методы исследований

Образцы для исследований изготавливались по керамической технологии. Сохраняя неизменной концентрацию щелочноземельного элемента бария в виде двух формульных единиц ( $\text{Ba}_2$ ) и постепенно увеличивая концентрацию переходного 3d-металла (Ti) в катионной подрешетке согласно отношению  $x = \text{Ti}/(\text{Y}+\text{Ba}+\text{Cu})$  от 0 до 1 соответственно для составов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$  ( $x = 0$ ),  $\text{Y}_{0.7}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.1}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_n$  ( $x=0.25$ ),  $\text{Y}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_{1.5}\text{Ti}_2\text{O}_n$  ( $x = 0.5$ ),  $\text{Y}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_n$  ( $x = 0.7$ ),  $\text{BaTiO}_3$  ( $x = 1$ ), исходные смеси синтезировали в течение 5 h при 930°C. Последующее измельчение проводилось в карманной мельнице; таблетки прессовали при давлении 0.1 GPa и затем спекали в течение 5 h при различных температурах (от 950 до 1200°C).

Структуру и свойства образцов металлооксидной системы исследовали рентгеновскими, ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) и оптическими методами. При этом рентгеноструктурный анализ проводился фотометодом, чувствительным к диффузному рассеянию рентгеновских лучей, с использованием  $\text{Cr } K_{\alpha}$ -излучения. О валентном состоянии ионов меди судили по энергетическому смещению рентгеновской спектральной линии  $\text{Cu } K_{\beta_1}$ , полученной в спектрометре ДРС-2М с использованием в качестве кристалла-анализатора кварца (1340) и по ЭПР спектру. Рентгеновские спектры образца и эталона (линия  $\text{Zn } K_{\alpha_1}$ ) возбуждались одновременно широкофокусным пучком электронов при низком ускоряющем напряжении (10 keV), что позволяло при водоохлаждаемом аноде не повышать температуру образца выше 50°C. В аналогичных условиях получены и спектры эталонных соединений оксидов меди с известными значениями валентностей.

Характер изменения концентрации свободных носителей прослеживался с помощью измерений коэффициента оптического отражения  $R$ . Использовался универсальный фотометр типа ФОУ.

Измерение спектров ЭПР проводилось на супергетеродинном спектрометре трехсантиметрового диапазона, позволяющем измерять как производную сигнала поглощения с использованием частот модуляции от 20 до 100 Hz, так и непосредственно сигнал поглощения. В качестве эталона использовались образцы порошкообразного  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

### Результаты и обсуждение

С помощью рентгеноструктурного анализа параметров решетки орторомбической структуры  $\text{YBaCuTiO}$  было показано, что незначительное замещение ионов Y и Cu титаном ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) вызывает резкое уменьшение

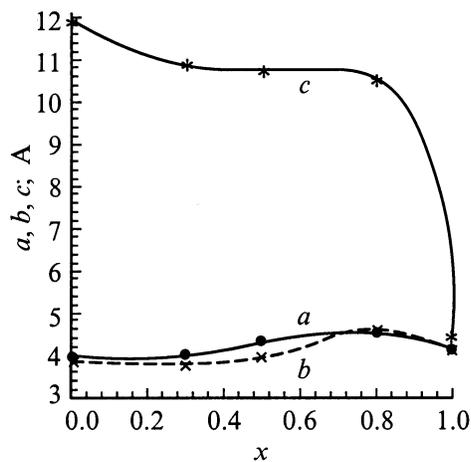


Рис. 1. Изменения параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  кристаллической решетки  $\text{YBaCuTiO}$  с увеличением концентрации титана.

параметра  $c$  на 9,4% при практически неизменных параметрах  $a$  и  $b$  (рис. 1). Как следует из расчетов, в области этих концентраций уменьшение эффективного размера катиона в элементарной ячейке по сравнению с исходным материалом также велико и составляет  $\Delta r/r = 0.18$  (рис. 2, кривая 2).

При дальнейшем увеличении концентрации Ti в системе в интервале  $0.22 \leq x \leq 0.7$  слабо изменяется "дефицит" катионного размера  $\Delta r/r$  от 0.2 до 0.3; так же слабо изменяется параметр  $c$  (на 2%). Однако здесь заметен рост параметров  $a$  и  $b$ , равный соответственно 15 и 21%.

Таким образом, постепенно увеличивающаяся концентрация Ti, вводимого вместо Y и Cu в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$ , сначала (до  $x \leq 0.2$ ) вызывает резкое сжатие ( $> 9\%$ ) кристаллической решетки исходной структуры вдоль кристаллографического направления оси  $c$ , а затем (при  $0.22 \leq x \leq 0.7$ ) — растяжение ( $> 15\%$ ) ее в плоскости ( $ab$ ) по диагональному направлению. Из приведенных данных следует, что первоначальная кристаллическая структура накопила столь большие искажения, что готова перейти в другой кристаллографический порядок. Орторомбическая структура иттриевой керамики в интервале концентраций титана от 0.7 до 1 переходит в тетрагональную структуру титаната бария. В этом интервале размерное несоответствие катионов исходного и конечного составов вновь резко увеличивается от 0.3 до 0.82. Во всем концентрационном интервале постепенно накапливающиеся искажения кристаллической структуры приводят к изменениям, характерным для фазовых переходов II рода.

В результате исследований рентгеновских эмиссионных спектров было показано, что ионное замещение иттрия и меди титаном в Y–Ba–Cu–Ti–O вызывает перераспределение электронной плотности в структуре твердого раствора, при котором уменьшается зарядовое состояние меди от  $\text{Cu}^{2.2+}$  до  $\text{Cu}^{1.6+}$  при  $x = 0.2$  и даже до  $\text{Cu}^{0.5+}$  при  $x = 0.75$  (вставка на рис. 2). ЭПР методом при этом зафиксировано наличие ян-теллеровских

ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , концентрация которых существенно меньше предполагаемой.

Уменьшение зарядового состояния ионов меди, во-первых, означает уменьшение концентрации свободных носителей, необходимых для осуществления переноса заряда, а во-вторых, это свидетельствует об ослаблении дальнедействующих сил связи катионов меди с ионами кислорода в слоистой структуре керамики. Первый фактор ведет к разрушению проводящих и сверхпроводящих свойств керамики в этом классе металлооксидов. Вторым же фактором является причиной разрушения кристаллографического упорядоченного твердого раствора типа химического расслоения с предпочтительно выраженными слоями плоскостей  $\text{Cu}^{2+}\text{O}$ , ответственных за сверхпроводимость. Ослабление дальнедействующих межатомных сил связи в многокомпонентном твердом растворе способствует ослаблению в нем анизотропии атомного порядка и перестраиванию кристаллической структуры, что и было доказано с помощью анализа спектров рентгеновских дифракционных отражений (рис. 3). На рис. 3 приведены соответствующие штрихдиаграммы экспериментально полученных рентгенограмм. Интенсивности линий пронумерованы по отношению к самой яркой, принятой за 1.

Замечено, что на дифракционной картине от нелегированной керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$ , как обычно, имеет место небольшое количество линий, причем доминирующими являются отражения типа  $00l$ , что характерно для структур данного класса в случае проявления сверхпроводящих свойств (исследуемый образец имел  $T_c = 92$  К). Мы заметили следующие особенности эволюции дифракционных картин.

1) При замещении Y и Cu титаном немонотонно изменяется количество дифракционных линий  $N$ : сначала резко увеличивается (от 13 до 18) при  $0 \leq x \leq 0.5$

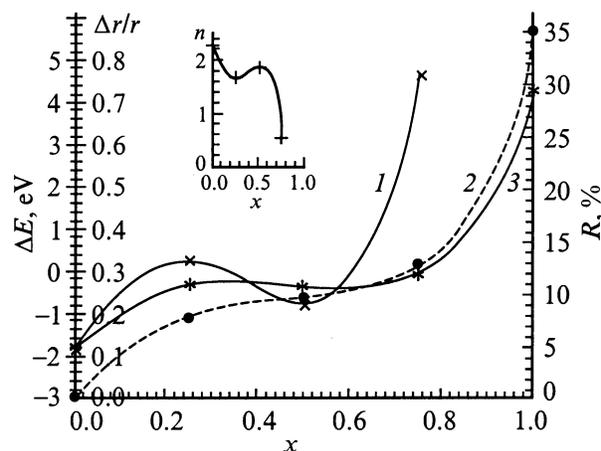
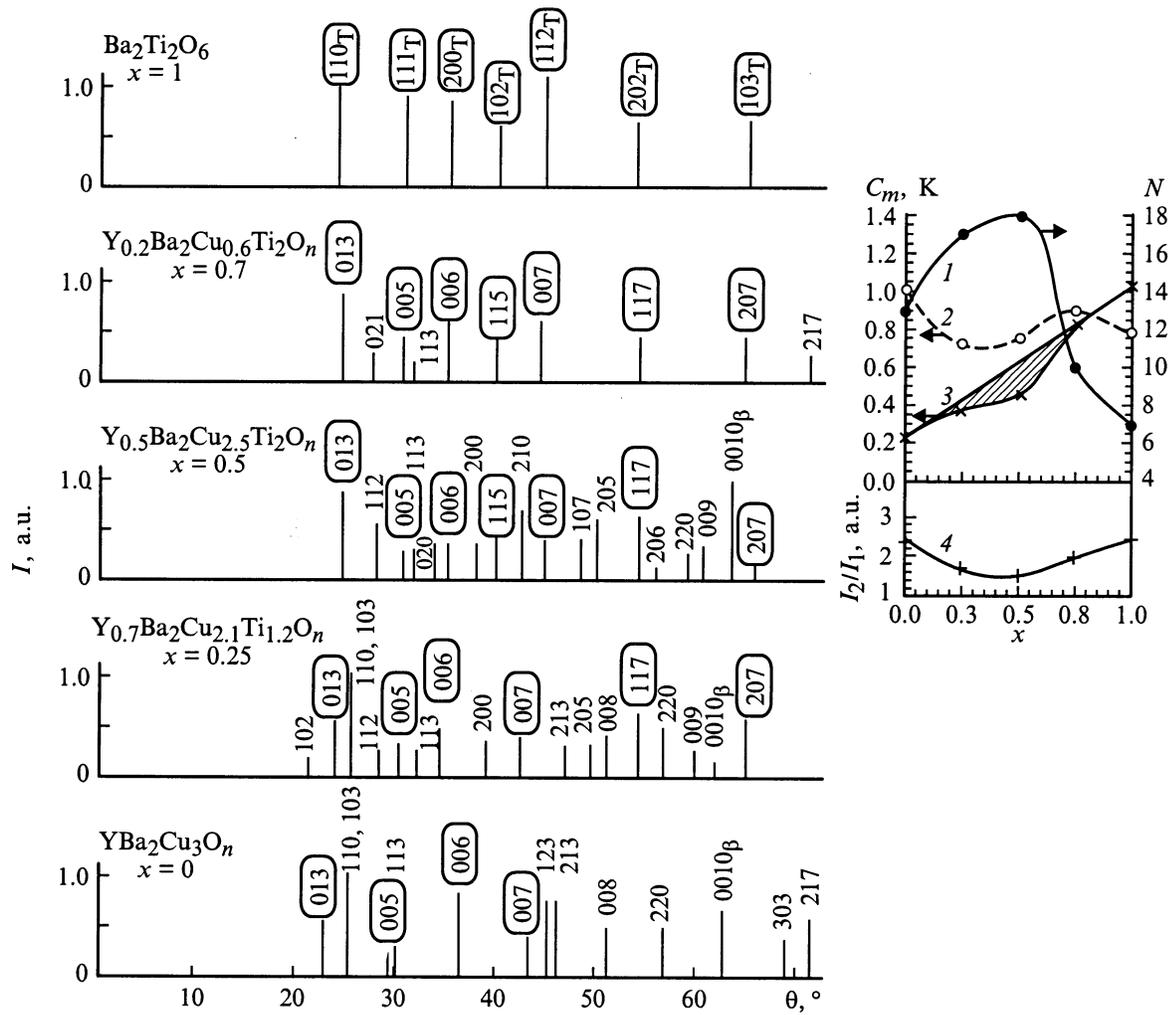


Рис. 2. Изменения физических параметров с ростом концентрации титана ( $x$ ) в образцах: 1 — величина энергетического смещения рентгеновской спектральной линии  $\text{Cu } K\beta_1$ ; 2 — относительное изменение катионного радиуса ( $\Delta r/r$ ); 3 — коэффициент оптического отражения  $R$ . На вставке — зависимость зарядового состояния ( $n$ ) катионов меди от  $x$ .



**Рис. 3.** Штрихдиаграммы образцов. На вставке приведены параметры, полученные при анализе дифракционных картин:  $I$  — количество дифракционных линий  $N$ ,  $2$  — концентрация элементов структуры  $C_m$  в виде плоскостей  $(00l)$ ,  $3$  — коэффициент когерентности структуры  $K$ ,  $4$  — доля когерентного рассеяния  $I_2/I_1$ .

(рис. 3 и кривая  $1$  на вставке), а затем уменьшается до  $7$  (при  $0.7 \leq x \leq 1$ ). Максимум характеризует наиболее разупорядоченное состояние многокомпонентного твердого раствора Y–Ba–Cu–Ti–O на основе матричной структуры фазы 123. В этом состоянии накапливающиеся искажения кристаллической решетки при замене Y на Cu титаном разрушают первоначально упорядоченное расположение катионов различных химических элементов в твердом растворе с предпочтительным формированием атомного порядка в виде слоев плоскостей типа  $(00l)$ , состоящих из катионов только одного из металлов и анионов кислорода. При разрушении упорядочения равновероятным становится развитие в твердом растворе всех возможных плоскостей матричной кристаллографической структуры, что и проявляется в увеличении соответствующих дифракционных отражений в виде линий (рис. 3,  $x \neq 0, 1$ ).

2) Следует также обратить внимание и на изменение кристаллографического спектра атомных плос-

костей, участвующих в формировании дифракционных картин. Как было показано ранее [2], в ВТСП керамиках сверхпроводящие свойства проявляют структуры с доминирующим развитием атомного порядка в виде плоскостей  $(00l)$ . Поэтому, оценивая объемную концентрацию таких структурных элементов  $C_m$  в общем ансамбле кристаллических плоскостей, проявляющихся в картине когерентного рассеяния рентгеновских лучей конкретными образцами, получаем отношение суммарных интенсивностей линий  $C_m = I_{00l}/I_1$ . Нормируя к 1 наибольшее значение  $C_m$ , имеем также нелинейную зависимость  $C_m$  от концентрации титана  $x$  (кривая 2 на вставке к рис. 3) с минимумом в области  $x = 0.2 - 0.5$ . Этот минимум свидетельствует о наибольшем разрушении первоначально упорядоченного расположения атомов разного сорта в структуре матричного твердого раствора.

3) Интенсивности основных линий фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma}$  (фаза 123) изменяются немонотонно с ростом концентрационного замещения. Сначала

( $x = 0, 0.25$ ) мы видим заметное уменьшение интенсивностей линий от плоскостей (006), (007), (008), (009) и (0010) при практически неизменившихся отражениях (013), (110), (103), что свидетельствует о стремлении системы по-прежнему формировать атомный порядок с доминирующим развитием плоскостей (00 $l$ ). Ионы титана занимают позиции катионов в первую очередь именно в этих структурных элементах. Значительное снижение интенсивности обусловлено меньшей рассеивающей способностью Ti ( $Z = 22$ ) по сравнению с Y ( $Z = 39$ ) и Cu ( $Z = 29$ ), поскольку известно, что  $I \sim Z^4$ .

При дальнейшем увеличении концентрации Ti в твердом растворе фазы 123 ( $x = 0.5, 0.75$ ) усиливаются отражения (013), (005), (006), (115), (007), (117) и (207), которые по кристаллографическим параметрам близки к новой структуре BaTiO<sub>3</sub> ( $x = 1$ ). В то же время постепенно, по мере роста концентрации титана, исчезают отражения исходной матричной фазы 123. Сначала пропала самая яркая линия от плоскости (110), затем и средние по интенсивности. Так что на дифракционной картине образца ( $x = 0.25$ ) присутствуют лишь 3 линии, относящиеся только к первоначальной структуре, остальные же 7 линий достаточно уверенно отражают готовность нового атомного порядка заменить первоначальный тип структуры (орторомбической фазы YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\sigma$</sub> ) на тетрагональную фазу BaTiO<sub>3</sub>.

Измерив суммарные интенсивности отражений орторомбической фазы, наследуемые в тетрагональной фазе (отмечены овалом на рис. 3), и взяв их отношение к общей интенсивности, получаем экспериментально реализованный в образцах коэффициент когерентности этих структур  $K = I_{0 \rightarrow T} / I_1$  (кривая 3 на вставке к рис. 3). Штриховкой показан интервал концентраций, в котором наблюдаются отклонения от монотонной зависимости  $K = f(x)$ . Как видно из этого графика, наиболее сильные рассогласования в структурах обеих фаз имеют место в твердом растворе образца состава  $x = 0.5$ . При смещении влево доминирует атомный порядок орторомбической фазы YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\sigma$</sub> , а при смещении вправо — тетрагональной фазы BaTiO<sub>3</sub>. Этот вывод согласуется и с видом описанных зависимостей (кривые 1, 2 на вставке к рис. 3), полученных из анализа дифракционных картин, а также с минимальным значением отношения интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей к общей интенсивности рассеяния (кривая 4). Минимум на зависимости  $I_2 / I_1$  характеризует самое резупорядоченное состояние атомной структуры исследуемых твердых растворов, что, согласно [4], свидетельствует о структурном фазовом переходе и в Y–Ba–Cu–Ti–O проявляется с экстремальной точкой  $x = 0.5$ , соответствующей этому минимуму.

Изменяется и тонкая структура формы максимумов дифракционных отражений. Перестраивание кристаллографической структуры атомного порядка в исследуемом

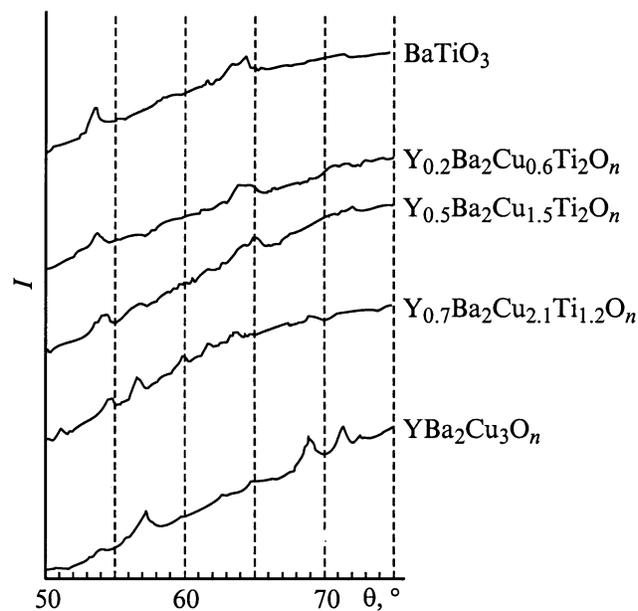


Рис. 4. Эволюция тонкой структуры дифракционных картин в интервале углов рассеяния  $\theta$  от 52 до 67°.

ряду металлооксидов по мере ионного замещения Y и Cu титаном проявляется в существенных изменениях формы дифракционных отражений, особенно заметных в больших углах рассеяния (рис. 4). Как видно на приведенных микрофотометрических кривых, по мере увеличения концентрации Ti от 0 до 0.5 острый максимум (220) уменьшается по интенсивности и размывается, приобретая вид диффузного отражения, а при  $x = 0.75$  практически исчезает. В то же время слабый диффузный максимум (117) орторомбической фазы увеличивается по интенсивности, затем уширяется, "разбухая" при  $x = 0.5$ , после чего при  $x = 0.75$  трансформируется в узкую четкую линию, переходящую в отражение (022) новой, тетрагональной фазы BaTiO<sub>3</sub>. Непрерывные изменения углового положения и формы наблюдаются и для отражения (207) орторомбической фазы, которое после "разбухания" при  $x = 0.75$  трансформируется в линию (013) новой фазы. Кроме перечисленных, все остальные отражения орторомбической структуры, проявляющиеся в исходном состоянии или при малых концентрационных замещениях и характерные для указанного интервала углов дифракции, исчезают по мере роста  $x$  (рис. 3, 4). Описанная эволюция тонкой структуры дифракционных линий свидетельствует о постепенном усилении тех кристаллографических элементов первоначального порядка в расположении ионов, которые "наследуются" в новой фазе, проходя развитие от слабых линий до интенсивных полос (гало) и далее до ярких линий (107)  $\rightarrow$  (022), (207)  $\rightarrow$  (013). В то же время "нетрансформируемые" кристаллографические элементы разрушаются, даже если порядок в расположении ионов был совершенным, о чем, например, свидетельствует исчезновение линии семейства плоскостей (220) при изменении  $x$  от 0 до 0.5.

## Выводы

В результате исследований керамик YBaCuTiO, состав которых был проварьирован от ВТСП фазы YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-σ</sub> до СЭ BaTiO<sub>3</sub>, было показано, что титан как элемент замещения Y и Cu проявляет себя химически активным компонентом. Как было установлено с помощью ЭПР и рентгеновской эмиссионной спектроскопии, природа структурных перестроек, происходящих в исследуемой многокомпонентной системе, заключается в активном влиянии титана на изменение пространственного распределения электронной плотности в окрестности катионов меди, что сопровождается уменьшением эффективного зарядового состояния последних, следствием чего является разрушение сверхпроводимости и слоистой структуры твердого раствора с концентрационным фазовым переходом II рода орторомбической структуры ВТСП в тетрагональную СЭ с максимальными искажениями электронной и атомной подсистем в области концентрационных замещений  $x = \text{Ti}/(\text{Y} + \text{Ba} + \text{Cu}) = 0.3-0.5$ .

## Список литературы

- [1] Пащенко В.П., Нестеров А.М., Архаров В.И. и др. // ДАН СССР. 1991. Т. 318. № 2. С. 371–375.
- [2] Самойленко З.А., Окунев В.Д., Пушенко Е.И. и др. // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 3. С. 359–363.
- [3] Швейкин В.Д., Губанов В.А., Фотиев А.А. и др. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М.: Наука, 1990. 239 с.
- [4] Кривоглаз М.А. Электронная структура и электронные свойства металлов и сплавов. Киев: Нукова думка, 1988. С. 3–39.
- [5] Окунев В.Д., Самойленко З.А., Пафомов Н.Н. и др. // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 6. С. 737–743.
- [6] Shpeizman V.V., Orlova T.S., Smirnov B.I. et al. // Cryst. Rest. Technol. 1990. Vol. 25. N 7. P. 827–831.
- [7] Антонов В.А., Арсеньев П.А., Коваль О.И. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 12. С. 2625–2630.
- [8] Любутин И.С., Смирновская Е.М., Терзиев В.Г., Шаниро А.Я. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. Вып. 4. С. 196–200.