

ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ – ПОЛУПРОВОДНИК В ДЕФЕКТНОМ ПЕРОВСКИТЕ $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2,5+\delta}$

Г.В.Базуев, В.Н.Красильников, Н.А.Кирсанов, Н.В.Лукин

*Институт химии твердого тела УрО РАН
620219 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 22 июля 1993 г.

Методами рентгеновской дифракции, дифференциально-термического анализа (ДТА), термогравиметрии (ТГ) и измерениями электросопротивления установлены скачкообразные и обратимые изменения при $\sim 500^\circ\text{C}$ содержания кислорода и электропроводности с переходом от металлического типа к полупроводниковому синтезированном анион-дефицитном перовските $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2,5+\delta}$. Показано, что наблюдаемые аномалии сопровождаются структурным фазовым переходом и связаны с резким изменением соотношения катионов $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ в низко- и высокотемпературной фазах.

Перовскитоподобные соединения на основе оксидов меди вызывают особый интерес в связи с обнаружением среди них целого ряда высокотемпературных сверхпроводников. В плане поиска новых сложных оксидов Cu, перспективных в качестве ВТСП-материалов, нами при обычных условиях впервые получен купрат лантана $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2,5+\delta}$, $0,15 \leq x \leq 0,40$, со структурой дефектного перовскита. Это соединение имеет, подобно $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, широкую область гомогенности по O_2 , в пределах которой найдены две различающиеся по структуре фазы. Исследования показали, что $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2,5+\delta}$ не обладает сверхпроводимостью. Однако аномальный характер наблюдаемых в нем термических и электрических превращений, связанных с изменением валентности Cu, позволяет рассматривать это соединение в качестве модельного для сверхпроводников на основе оксидов меди.

Купрат лантана $\text{LaCuO}_{2,5}$ со структурой перовскита при обычных условиях синтеза не образуется. Полученное в работе [1] соединение $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ не является перовскитоподобным, принадлежит к гомологическому ряду $\text{La}_{4+4n}\text{Cu}_{8+2n}\text{O}_{14+8n}$ и обладает высоким электросопротивлением. При высоком давлении O_2 (0,2-1,0 кбар) в работе [2] получены перовскиты $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0,5$) с тетрагональной ($0 \leq \delta \leq 0,18$), моноклинной ($0,21 \leq \delta \leq 0,38$) и ромбической ($0,41 \leq \delta \leq 0,5$) ячейками. Установлено, что одна из этих фаз не обладает сверхпроводимостью. Первые две являются металлическими проводниками, последняя – полупроводниковой.

Заменив в $\text{LaCuO}_{2,5}$ часть Cu на Ni, нам удалось стабилизировать на воздухе анион-дефицитную перовскитоподобную модификацию этого соединения. Синтез $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2,5+\delta}$ был проведен при $950\text{--}1000^\circ\text{C}$, исходя из оксидов La_2O_3 (99,99%), CuO (ос.ч.) и NiO (ос.ч.), по керамической технологии. Установлено, что данное соединение существует в области $0,15 \leq x \leq 0,40$. При меньших значениях x продукт синтеза состоял в основном из $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. При $x > 0,40$ образцы содержали несколько фаз. Замечено также, что ускорению процесса образования однофазного продукта способствовало уменьшение количества La. Образцы состава $\text{La}_{1-z}\text{Cu}_{0,83}\text{Ni}_{0,17}\text{O}_{2,5+\delta}$ не содержали примесей в пределах $0 \leq z \leq 0,25$.

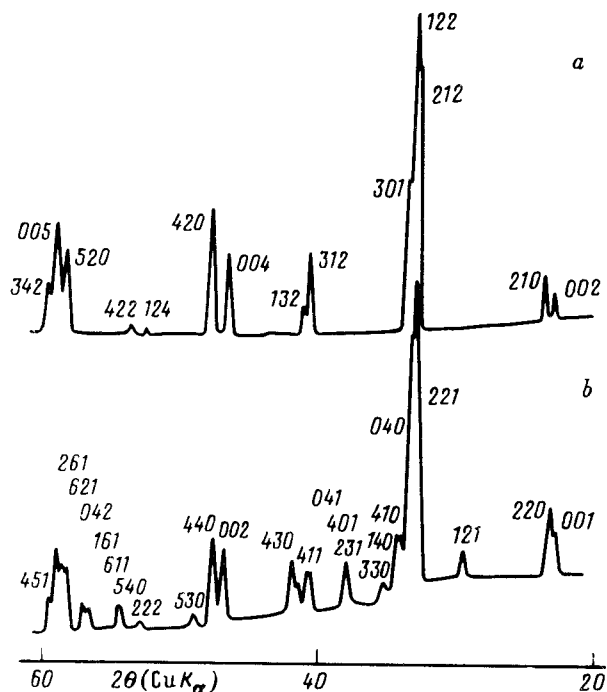


Рис.1. Рентгенограммы $\text{LaCu}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_{2,75}$ (a) и $\text{LaCu}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_{2,53}$ (b)

Область гомогенности $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2,5+\delta}$ на воздухе, установленная йодометрическим титрованием, оказалась весьма значительной ($0 \leq \delta \leq 0,25$). В пределах указанного интервала δ зафиксировано две фазы, различающиеся кристаллическим строением (рис.1). Первая образуется в процессе медленного охлаждения с печью или прокаливания на воздухе при 400°C быстро охлажденных образцов. Она характеризуется высоким содержанием кислорода ($\delta_{\text{max}} \approx 0,25$) и имеет структуру искаженного перовскита. Рентгенограмма этой фазы отличается от рентгенограмм тетрагонального соединения $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0,2$) [2] дополнительным расщеплением ряда рефлексов. Рентгенографические исследования позволили отнести $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2,75}$ к ромбической симметрии с параметрами, которые связаны с параметром кубической ячейки перовскита a_p соотношениями: $a \approx \sqrt{5}a_p$, $b \approx \sqrt{5}a_p$, $c \approx 2a_p$. Для $\text{LaCu}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_{2,75}$ при 295 К найдено: $a = 8,608 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $b = 8,442 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 7,866 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $V = 571,7 \text{ \AA}^3$, $d_{\text{изм}} = 7,0 \text{ г/см}^3$, $d_{\text{рентг}} = 7,12 \text{ г/см}^3$, $z = 10$. Таким образом, формулу этой фазы можно записать как $\text{La}_{10}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_{10}\text{O}_{25+\delta}$.

Вторая фаза ($\delta_{\text{min}} = 0$) может быть получена путем закаливания образцов от 600°C и выше на охлаждаемую металлическую плиту. Рентгенограмма $\text{LaCu}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_{2,53}$ (рис.1b) была проиндексирована в ромбической симметрии с параметрами: $a = 10,8736 \pm 0,0025 \text{ \AA}$, $b = 10,7894 \pm 0,0020 \text{ \AA}$, $c = 3,8941 \pm 0,0009 \text{ \AA}$, $z = 8$. Размеры элементарной ячейки этой фазы связаны с кубическим перовскитом соотношениями: $a \approx 2\sqrt{2}a_p$, $b \approx 2\sqrt{2}a_p$, $c = a_p$. Формулу этой фазы можно выразить в виде $\text{La}_8(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_8\text{O}_{20}$. Наличие на рентгенограмме высокотемпературной фазы рефлексов, являющихся дополни-

тельными к набору, характеризующему базисную ячейку перовскита, свидетельствует об упорядоченном расположении кислородных вакансий.

Переход низкотемпературной модификации в высокотемпературную происходит около 500°C . По данным ДТА- и ТГ-исследований $\text{LaCu}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_{2,75}$ (дериwатограф Q-1500D), он сопровождается резким уменьшением массы образца (рис.2). По изменению массы найдено, что состав образца выше 535°C отвечает формуле $\text{LaCu}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_{2,50}$. Такое содержание кислорода остается неизменным до 1000°C .

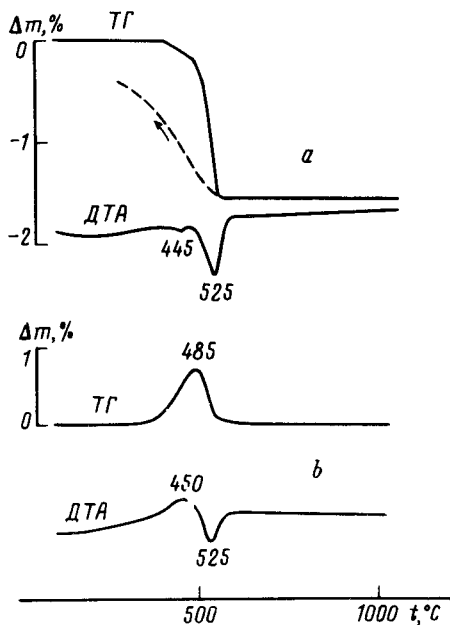


Рис.2

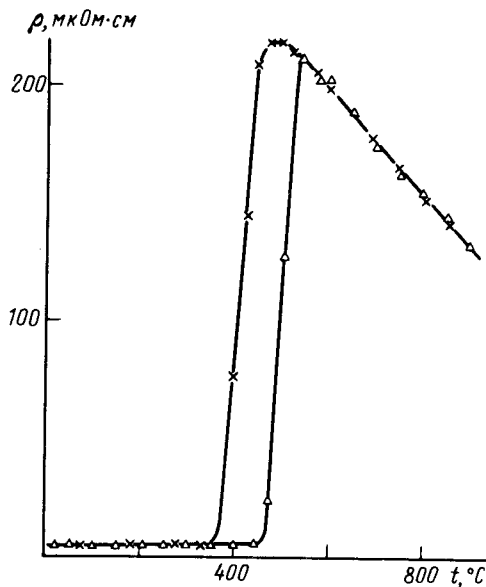


Рис.3

Рис.2. Кривые ДТА и ТГ $\text{LaCu}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_{2,75}$ (а) при нагревании и охлаждении (пунктир) и $\text{LaCu}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_{2,53}$ (б) при нагревании. Скорость нагревания $10^{\circ}/\text{мин}$

Рис.3. Зависимость $\rho(T)$ для спеченного образца $\text{LaCu}_{0,81}\text{Ni}_{0,19}\text{O}_{2,74}$ при нагревании (треугольник) и охлаждении (крестики) на воздухе

Кривая изменения массы при охлаждении (пунктир на рис.2) свидетельствует об обратимости процесса и поглощении образцом кислорода из воздуха. При естественном охлаждении до 300°C прибыль массы составила около 70% от убыли, зафиксированной при нагревании. Дополнительная выдержка при 400°C на воздухе полностью восстановила исходный состав образца по кислороду.

Таким образом, пределы обратимого изменения содержания кислорода в $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2,5+\delta}$ соответствуют значениям $0 \leq \delta < 0,25$. В этом отношении новое соединение подобно купрату $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, в котором δ в связи с температурой на воздухе изменяется от $\sim 0,1$ до 1. Однако в отличие от последнего, для которого характерно непрерывное уменьшение кислородного индекса в интервале $450 - 950^{\circ}\text{C}$ [3], в $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2,5+\delta}$ аналогичный процесс осуществляется практически скачкообразно.

Наблюдаемое в $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2,5+\delta}$ обратимое фазовое превращение вблизи

500°С по своему характеру и масштабу является уникальным и, по нашим сведениям, не имеет аналогий среди оксидных соединений. Наблюдаемое явление связано со скачкообразным изменением степени окисления меди в процессе перестройки кристаллической решетки. Присутствие никеля затрудняет оценку с высокой точностью соотношения $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ в окисленных фазах ($\delta > 0$). Считая, что никель присутствует в виде Ni^{2+} , получаем, что средняя степень окисления меди в $\text{LaCu}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_{2,75}$ будет равна +2,67. Это говорит о том, что стабилизированное соединение может содержать наибольшее количество катионов Cu^{3+} из всех полученных на воздухе оксидных соединений меди. В восстановленных фазах ($\delta = 0$) медь, согласно ТГ-исследований, двухвалентна.

Установлено, что $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2,5+\delta}$ ($\delta \simeq 0,25$) является металлическим проводником в интервале 4,2 – 770 К. Переход данной фазы в СП-состояние не был обнаружен. Образцы с $\delta \simeq 0$, полученные закаливанием при температуре выше точки фазового перехода, обладают полупроводниковыми свойствами.

Измерения электросопротивления ρ в интервале 20–900°С на воздухе выявили резко выраженную аномалию в области фазового перехода у обогащенных кислородом образцов. Как следует из рис.3, при 475°С электросопротивление спеченного образца $\text{LaCu}_{0,81}\text{Ni}_{0,19}\text{O}_{2,74}$ скачкообразно возрастает. В интервале 450–540°С величина ρ увеличивается от 5 до 220 мкОм·см, то есть в 44 раза. Для образца $\text{LaCu}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_{2,75}$ наблюдается скачок ρ от 2 до 78 мкОм·см. Выше 550°С образцы приобретают полупроводниковую зависимость $\rho(T)$. Эти данные показывают, что в $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2,5+\delta}$ ($0,15 \leq x \leq 0,40$; $\delta < 0,25$) при $\sim 500^\circ\text{C}$ имеет место скачкообразный переход из металлического в полупроводниковое состояние. Переход является обратимым и в кислородсодержащей атмосфере при 450°С происходит резкое уменьшение электросопротивления (рис.3). Гистерезис, который наблюдается на зависимости $\rho(T)$, очевидно, свидетельствует о более низкой температуре обратного структурного превращения. Из-за затрудненной диффузии кислорода в объеме плотноспеченной керамики температурный интервал перехода зависит от скорости нагревания или охлаждения образцов. Приведенная на рис.3 зависимость $\rho(T)$ соответствует равновесному состоянию исследованного образца в атмосфере воздуха. Для достижения равновесия при нагревании образцы выдерживались при фиксированной температуре в течение 4–5 мин. Из-за наличия гистерезиса для достижения равновесия при охлаждении требуется больше времени. Для полного восстановления исходного значения ρ требуется примерно получасовая выдержка при 400°С.

Таким образом, в настоящей работе показано, что в результате резкого и обратимого изменения степени окисления меди в процессе структурного преобразования в дефектном по кислороду перовските $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2,5+\delta}$ ($0,15 \leq x \leq 0,40$) при $\sim 500^\circ\text{C}$ на воздухе происходит скачкообразное изменение содержания кислорода и переход из металлического в полупроводниковое состояние. Из-за переменной валентности меди система представляет интерес в качестве модельной для высокотемпературных сверхпроводников на основе купратов различных металлов.

1. R.I.Cava, T.Siegrist, B.Hessen et al., *Physica C* **177**, 115 (1991).
2. I.F.Bringley, B.A.Scott, S.I.La Place et al., *Nature* **347**, 263 (1990).
3. P.K.Gallagher, H.M.O'Bryan, S.A.Sunshine, D.W.Murthy. *Mater. Res. Bull.* **22**, 995 (1987).