ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 4, № 4 (2003) С. 632-637

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 4, № 4 (2003) P. 632-637

PACS 81.05JE; 71.20-B

ISSN 1729-4428

В.Х. Касіяненко, В.Д. Мартинюк

Особливості будови зони провідності у високотемпературних кераміках системи 1:2:3 легованої К і Zn

Вінницький державний технічний університет,
Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця, 21021

З метою розуміння співвідношення між барієвою і мідною стехіометрією, електронною структурою, об'ємним вмістом фаз і температурою переходу в надпровідний стан в системі 1:2:3, ми провели легування для x = 0,05 по калію і цинку. Результати отримані нами забезпечують оцінку T_c і дають можливість пов'язати її величину з електронною структурою. Наш аналіз свідчить про те, що можливе значення T_c залежить від структури f-станів в зоні провідності. Також виявлено вплив на температуру надпровідного переходу заміщення атомів в катіонній підрешітці, що зумовлено можливим впливом сегрегацій фаз окремих елементів на фазовий склад на межі зерна. Аналіз особливостей зонної структури, який проведений нами на основі теоретичних розрахунків, передбачає, що T_c залежить від густини електронних станів поблизу рівня Фермі $N(E_F)$. Співставляючи експериментальні і теоретичні результати, ми прийшли до висновку, що для отримання повного енергетичного спектра зони провідності необхідно врахувати вплив дискретно-електронних ефектів на вузлі в атомі Ba.

Ключові слова: надпровідність, кераміка, леговані домішки, кристаліти, спектр.

Стаття поступила до редакції 11.02.2003; прийнята до друку 23.08.2003.

I. Вступ

На протязі останніх десятьох років не падає інтерес до електронної будови високотемпературних надпровідників. Проведені дослідження методом резонансної фотоемісії [1-3] показали, що існує резонансне збільшення інтенсивності $5s^2\ 5p^6$ – електронних спектрів атома барію при енергії опромінюючих квантів 105 еВ. Потрібно відмітити, що положення і ширина рівнів атома барію в досліджуваних зразках $YBa_{2-x}Cu_{3-x}O_{7-\delta}$ (1:2:3) з металічною і напівпровідниковою залежністю опору від температури суттєво різні [1]. Результати отримані методом резонансної емісії, поставили питання про роль електронних станів атому барію у формуванні валентної зони і зони провідності в цих сполуках. Наявність згаданого вище резонансу зв'язано з електронними переходами $4d^{10}4f^0 \rightarrow 4d^94f^1$ в атомах барію. Автори роботи [4], що вивчали 4d-рентгеноелектронні спектри Ba в нормальному і надпровідниковому станах також виявили суттєві відмінності, які, напевно, обумовлені існуванням в системі (1:2:3) сильних електронних кореляцій.

Слід відмітити, що багаточисельні теоретичні дослідження зонної структури цих з'єднань не виявили яких-небудь особливостей в електронній будові, зв'язаних з електронними станами атомів барію і лантана. Однак у роботі [5] відмічалось, що особливістю цих атомів є наявність 4f-оболонки, яка тільки зароджується і приймає участь у формуванні зони провідності і може бути розташована поблизу рівня Фермі. Цей факт повинен проявлятися експериментально в 3d-рентгенівських спектрах атомів барію у вигляді суттєвого розширення спектра [6]. Але найбільший інтерес представляє безпосередня експериментальна перевірка наявності в зоні провідності вільних 4f-станів. Таким експериментом може бути дослідження $M_{IV,V}$ $N_{IV,V}$ рентгенівських спектрів поглинання Ba у відповідних сполуках, обумовлених електронними переходами $3d^{10}4f^0 \rightarrow 3d^94f^1$ і $4d^{10}4f^0 \rightarrow 4d^94f^1$. Таке дослідження виконано в даній роботі разом з інтерполяцією результатів квантово-механічними розрахунками в кластерному наближені методом X_a-розсіяних хвиль.

II. Методика приготування зразків

За короткий час після отримання кераміки 1:2:3 зроблені спроби вивчення надпровідних властивостей кераміки шляхом заміщення атомів в катіонній решітці, тобто Y, Ba, Cu на лужні і перехідні метали, а також елементи рідкоземельної групи. Дані подані в огляді [8], показують, що підняти температуру надпровідного переходу цим способом не вдається. Навпаки, в багатьох випадках спостерігалося погіршення характеристик

Таблиця.

№	Зразок	Наявність на сколі на границях кристалів підвищеного вмісту легуючого елементу			Реальний склад зразка				
					Фази, їх об'ємний вміст				
		K	Zn	Zr	$YBa_2Cu_3O_7$	$YBa_2Cu_3O_7$	CuO	Леговані 1:2:3	Інші фази
1	$YBa_{2,95}K_{0,05}$ $Cu_{2,95}Zn_{0,05}O_7\,\delta$	+	+	-	-	-	-	$90 \div 95\%$ $Y_{75}Ba_{17,5}Cu_{26,7}$ $Zn_{0,4}O_{47,9}$	$5 \div 10\%$ $Ba_{19,4}Cu_{38,3}$ $Zn_{18}O_{40,5}$
2	$YBa_{2,95}\,Cu_{2,95}$	-	+	-	80%	10-20%	1%	-	-

надпровідних властивостей. Як правило, висновок про те, що отримана кераміка є власне саме 1:2:3, робився на основі рентгеноструктурного і рентгено-флуорисцентного методів аналізу. Відмічена невелика кількість інших фаз вважалась не впливаючим на температуру надпровідного переходу. В даному дослідженні була зроблена спроба вияснити вплив легуючих елементів на склад поверхневого шару кристалітів і міжкристалітних прошарків. З цією метою синтезувались кераміки складу (1:2:3), в які на стадії синтезу добавлялись K, Zn в межах 0,4%. Полікристалічні зразки готували по окремій технології. В якості вихідних брали $BaCO_3$, CuO, K_2CO_3, Y_2O_3, ZnO_2 марок ос.ч. і х.ч. Для порівняння отримували також кераміку 1:2:3 із реактивів ч. Після попередньої сушки реактивів і зважування необхідних кількостей проводили мокре змішування в халцедонових ступках з добавленням води (бідістілат), або спирту. Сухі змішані порошки протирали декілька разів через сито для підвищення однорідності. Першу термообробку проводили в агатових або платинових тиглях при 900^0C на протязі 5 годин в окиснювальній атмосфері, після чого проводили перетирання в халцедонових ступках через капронове сито.

Після цього проводили другу термообробку при температурі 850-900^0C на протязі 5 годин подрібненням шихти і перетиранням через капронове сито. Пресування проводили без добавлення зв'язки і випалювання кераміки при 900^0C на протязі 5 годин в окиснювальній атмосфері. Багатократне випалювання, подрібнення і протирання проводиться з метою підвищення однорідності розподілу елементів об'єму.

В усіх досліджуваних зразках відмічалось пониження надпровідного переходу. Методами растрової електронної мікроскопії і рентгено-спектрального мікроаналізу досліджувався як шліф, так і скол зразків з використанням в першому випадку методики статистичного мікроаналізу для виявлення можливих фаз. Виявлено, що в усіх зразках на межах кристалів, в міжкристалічному просторі, по межах сколів знаходяться локальні і протяжні ділянки з підвищеним вмістом легуючих елементів. Відзначено, що на ділянках з особливо великими по концентрації і площі сегрегаціями самі кристаліти були не розвинуті, їх форма і взаємне розташування відрізнялись від таких в кераміці (1:2:3).

Описана морфологія і характер розподілу легувального елементу є таким, які найбільш часто зустрічаються в досліджуваних зразках. Для двох зразків було проведено дослідження фазового складу методом статистичного мікроаналізу [9] (таблиця). Із таблиці випливає, що в досліджуваних зразках легуючі елементи розміщені у вигляді протяжних ділянок неправильної форми і змінної товщини.

Причин, які приводять до сегрегації фаз і окремих елементів на фазовий і елементарний склад на межі, може бути декілька:

кристалохімічні – забезпечують щільну упаковку атомів;

технологічні – нерівномірний розподіл компонентів, особливо малих концентрацій по об'єму.

Вибір легуючих добавок проводиться з врахуванням кристалохімічних особливостей і їх можливим впливом на електрофізичні властивості кераміки 1:2:3. Що торкається технологічних причин, то це потребує додаткових досліджень.

Таким чином, при спробі зміни температури надпровідного переходу з допомогою заміщення атомів в катіонній підрешітці в кераміці 1:2:3

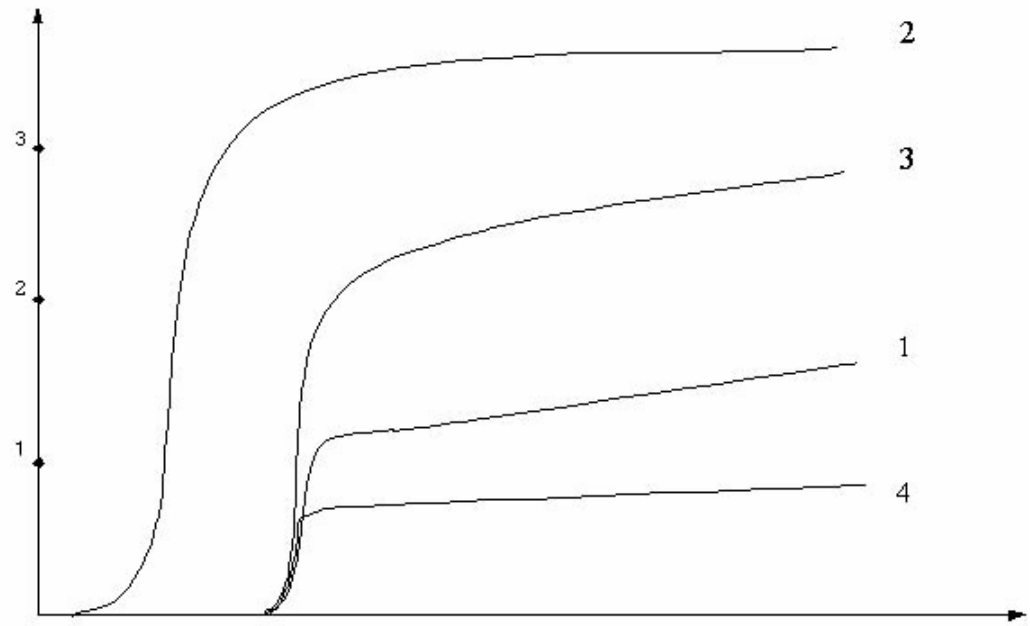

Рис. 1. Залежність електроопору від температури
1 – $YBa_2Cu_3O_7\,\delta$; 2 – $YBa_{1,95}K_{0,05}Cu_{2,95}O_7\,\delta$;
3 – $YBa_2Cu_{2,95}Zn_{0,05}O_7\,\delta$; 4 – $YBa_{1,95}K_{0,05}Cu_3O_7\,\delta$.

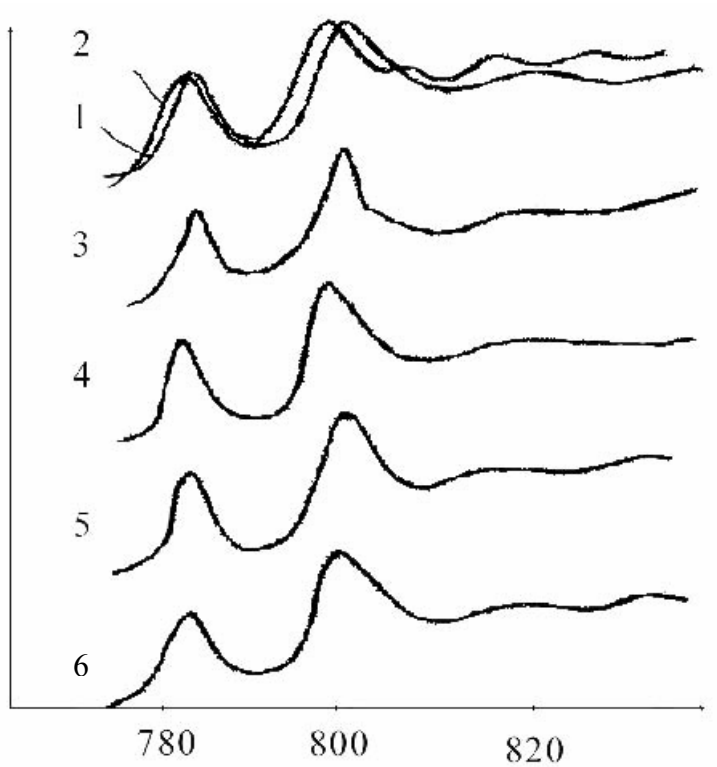

Рис. 2. Експериментальні $M_{IV,V}$ спектри квантового виходу барію:
1 – BaF; 2 – BaO; 3 – $YBa_2Cu_3O_7\,\delta$; 4 – $YBa_{1,95}K_{0,05}Cu_{2,95}Zn_{0,05}O_7\,\delta$;
5 – $YBa_{1,95}Cu_{2,95}Zn_{0,05}O_7\,\delta$; 6 – $YBa_{1,95}Cu_{2,95}O_7\,\delta$.

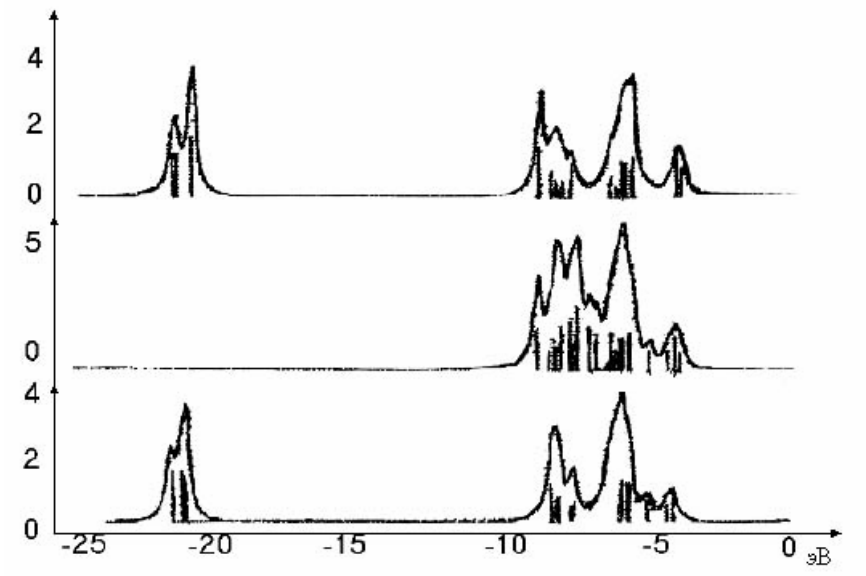

Рис. 3. Повна і локальна густина електронних станів у кластері $[BaCu_4O_8]^{-0,6}$ в збудженому стані Ba: $3d^94f^1$.

необхідно враховувати можливий вплив сегрегацій фаз і окремих елементів на фазовий і елементний склад на межі зерна.

III. Експериментальна і розрахункова методика

Вимірювання залежностей опору від температури рис. 1 проводилось чотирьохзондовим методом на парах в середовищі He. Термометром служив термоопір. Перед експериментом поверхня керамічного зразка зачищалась і на неї наносились чотири контакти із індію.

Виміри спектрів квантового виходу і емісії проводились на рентгенівському спектрометрі-монохроматорі РСМ-500 з дифракційною решіткою (600 ліній/мм, радіус кривизни для N-спектрів = 2 м, для M-спектрів = 6 м). Режим роботи рентгенівської трубки з вольфрамовим анодом складав для $M_{IV,V}$ і $N_{IV,V}$-спектрів квантового виходу 5 кВ, 100 мА. $N_{IV,V}$-спектри емісії барію в досліджуваних сполуках отримані при режимі на трубці 3 кВ, 10 мА. Ширина щілин спектрометра складала 20 мкм при отриманні $M_{IV,V}$ - спектрів, що дозволило мати енергетичне розділення порядку 2 еВ. У випадку $N_{IV,V}$-спектрів ширина щілин складала 100 мкм, що давало розділення 0,8 еВ. Для отримання спектрів квантового виходу досліджувана речовина втиралась в фотокатод, попередньо подрібнюючись до порошку. Детектором електронів використовувався вторинний електронний помножувач відкритого типу, фотокатод якого є першим діодом помножувача.

Для інтерпритації отриманих у роботі $M_{IV,V}$ і $N_{IV,V}$-спектрів поглинання атомів барію проведені розрахунки електроної будови кластерів $(BaCu_4O_8)^{-6,0}$ якими моделювались сполуки $YBa_2Cu_3O_7$. Використовувався стандартний метод $X\alpha$ з обмінно-кореляційним потенціалом у наближенні Хедіна-Лундквіста.

IV. Результати і обговорення

На рис. 2 наведені $M_{IV,V}$-спектри квантового виходу атома барію для сполук BaF_2 і BaO (1:2:3) з домішками Zn і K, які відображають структуру 4f-вільних станів атома барію. Якщо у випадку атома лантану вплив основної вакансії був такий великий, що енергія 4f-стану була розміщена над рівнем Фермі, то у випадку атома барію релаксаційні ефекти не такі великі.

Як випливає із рис. 2 стани 4f-симетрії знаходяться в безпосередній близькості від рівня Фермі. Необхідно відмітити відмінність у спектрах квантового виходу в BaF_2 і BaO. Не дивлячись на те, що атом барію знаходиться в цих сполуках в одному і тому ж зарядовому стані, енергетичне положення вільної 4f-оболонки різне. Відрізняється структура 4f-станів у зоні провідності системи 1:2:3 (крива 3) і кераміки, легованої атомами K (крива 4). Цікаво відмітити, що T_c у кераміці $Y_{7,5}Ba_{17,5}Cu_{26,7}Zn_{0,4}O_{47,9}$ значно падає. Очевидно, можна зробити припущення про існування кореляції між значенням T_c і структурою f-станів у зоні провідності.

Проведений у даній роботі розрахунок електронної структури кластера $[BaCu_4O_8]^{-6,0}$, яким моделювалась частина елементарної комірки, не дозволив отримати доброго погодження з експериментальними даними. На рис. 3 наведені результати розрахунку електронної структури такого кластера в збудженому стані ($Ba:3d^94f^1$), моделюючому експериментальний $M_{IV,V}$-спектр квантового виходу атома барію. Розрахована енергія 4f-стану знаходиться дещо далі від рівня Фермі, ніж

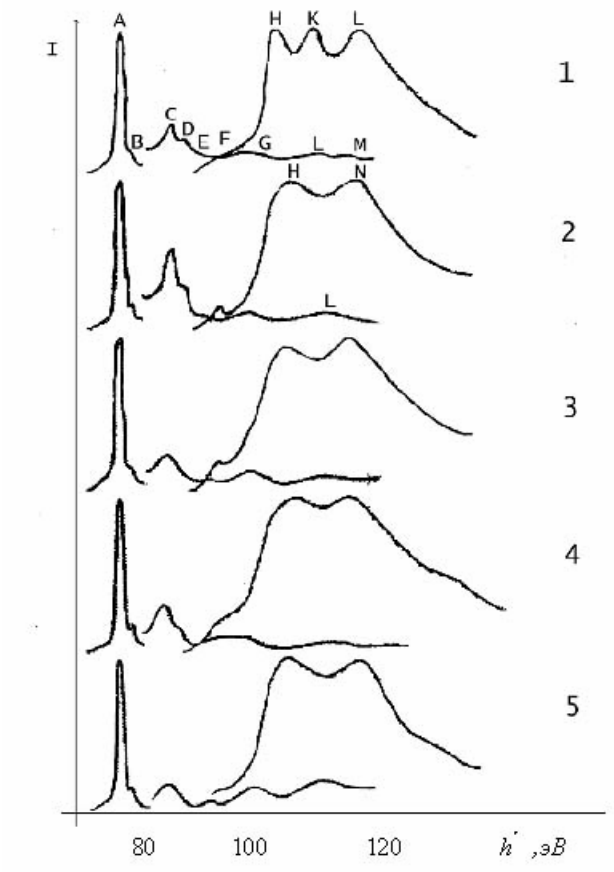

Рис. 4. Експериментальні $N_{IV,V}$ – спектри емісії квантового виходу барію:
1 – BaO; 2 – $YBa_2Cu_3O_7\,\delta$; 3 – $YBa_{1,7}K_{0,3}Cu_{2,9}Co_{0,05}O_7\,\delta$;
4 – $YBa_{1,7}K_{0,3}Cu_{2,9}Zn_{0,1}O_7\,\delta$; 5 – $YBa_{1,95}K_{0,5}Cu_{2,95}Zn_{0,05}O_7\,\delta$.

відповідний максимум в експериментальному спектрі.

Структуру вільних f-станів можна отримати, дослідивши $N_{IV,V}$-спектри квантового виходу атома барію. На рис. 4 показані такі спектри (разом з $N_{IV,V}$-емісійними рентгенівськими спектрами) керамічних зразків. Максимум Г на кривій спектра поглинання відповідає енергії 4f-станів у конфігурації $4d^94f^1$ в атомі барію. Отже, у цьому випадку стани f-симетрії знаходяться вище рівня Фермі (12 еВ). Таким чином, аналіз $M_{IV,V}$ і $N_{IV,V}$-спектрів атома барію показує, що 4f-атомоподібний рівень надзвичайно чутливий до змін потенціалу на атомі барію. У випадку сильних змін у потенціалі (вакансія в 3d-оболонці, яка приводить практично до ефективної зміни заряду ядра) 4f-стан знаходиться на рівні Фермі. У випадку не таких сильних збурювань атома (вакансія в 4d-оболонці) 4f-стан знаходиться більш, ніж на 10 еВ вище рівня Фермі. Слід відмітити, що в обох випадках число заповнень 4f-рівня дорівнює одиниці. При зменшенні ефективного числа заповнення 4f-станів ми наближаємось до випадку основного стану системи.

При цьому енергія сильно залежить від потенціалу на атомі і ефективного числа заповнення цих станів. Тому стає проблемним одночасний підхід до теоретичного опису енергетичного спектра зони провідності в рамках наближення методу функціоналу густини. Очевидно, тільки врахування багатоелектронних ефектів на вузлі атомів Ba (наприклад, конфігураційна взаємодія) дозволить коректно отримати енергетичний спектр зони провідності в основному стані.

[1] M. Onellion, Y. Chand, D.M. Niles, Joynt Robert, G. Margaritondo, N.G. Stoffel, J.M. Tarascon. Photoemission reshances of the high–temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_{7+x}$ // *Phys. Rev. B.*, **14**, pp. 7167-7171 (1989).

[2] Ming Tang, Y. Chang, M. Onellion, J. Scuntjents D.C. Larbalestiar, G. Margaritondo. Chemical and electronic structure of high-temperature superconductors: $YBa_2Cu_3O_{7+x}$ and $Lf_{2-x}Sr_xCuO_4$ // *Phys. Rev. B.,* **4**(37), pp. 1611-1615 (1988).

[3] A.J. Lowe, D. Greig, M.A. Howsov, M.J. Walker, D. Hormsen, F.V. Quinn, J.A.D. Metthew. A photo-emission comparison if superconducting and semiconducting $YBa_2Cu_3O_x$ // *J. Phys. C. Solid State Phus.*, **2(**21), pp. 342-347 (1998).

[4] P. Thiry, G. Rossi, Y. Petroff, A. Revcolevschi, J. Jegoudez. Observation of Strong Electron Correlation in $YBa_{2-x}Cu_{3-x}O_{7-\delta}$ bg hv-Depend photoelectron Spectroscopy // *Europhys. Lett.,* **1(**5), pp. 55-60 (1998).

[5] Frank Herman. Electronic structure of oxygen-deficient high-T_c superconductors. $YBa_2Cu_3O_x$ ($6 \leq x \leq 8$) // *Physical Rewiene B.*, **13**(36), pp. 6904-6914 1995.

[6] А.Н. Тимошенко, Н.Н. Кравченко, А.И. Сенкевич. Электронное строение сверхпроводящих керамик и возможный критерий высокотемпературной сверхпроводимости в системе Y-Ba-Cu-O // *Металлофизика,* **4(**10), сс. 14-18 (1988).

[7] S. Sugai. Effects of oxygen deficiency on the infrared srpectra in $YBa_{2-x}Cu_{3-x}O_{7-\delta}$ // *Physical Review b.,* **11**(37), pp. 7133-7136 (1997).

[8] Под. Ред. Ю.Д. Третьякова. *Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников.* Итоги науки и техники, сер. Химия твёрдого тела, Прогресс, Т. 6, М. сс. 114-119 (1988).

V. Kasiyanenko, V. Martyniuk

Features of a Structure of a Zone of Conductivity in High-temperature Ceramics of System 1:2:3 alloying K and Zn

Vinnytsya State Technical University
95, Hmelnytsk Road, Vinnytsya, 21021, Ukraine

With the purpose of understanding of a parity between baric and copper stehiometry, electronic structure, the volumetric maintenance of phases and temperature of transition in a semi-conductor condition in system 1:2:3, we have lead alloying for x = 25 on potassium and zinc. The results received by us, provide an estimation Tc and enable to connect its size with electronic structure. Our analysis testifies that possible value Tc depends from structure f-conditions in a zone of conductivity. Also influence on temperature of semi-conductor transition of replacement in cation to a sublattice is revealed which is caused by possible influence segregation phases of separate elements on phase structure on border of a grain is revealed. The analysis of features of zoned structure which is carried out by us on the basis of theoretical calculations, provides, that Tc depends on density of electronic conditions near to level Fermy $N(E_F)$. Comparing experimental and theoretical results, we came to a conclusion, that for reception of a full power spectrum of a zone of conductivity it is necessary to take into account influence of discrete - electronic effects on unit in atom of Ba.