

КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В Y_2BaCuO_5 , ИНДУЦИРОВАННАЯ ВОДОРОДОМ

*А. Юкна, Б. Венгалис, Н. Шикторов,
В. Лисаускас, А. Вайленис, В. Ясутис*

В ходе отжига в водороде ($T_{отжг} = 100 \div 400^\circ C$) проводились рентгеноструктурные и оптические исследования керамических и тонкопленочных образцов диэлектрического соединения Y_2BaCuO_5 . Отжиг при температуре $T_{отжг} < 270^\circ C$ приводит к обратимому увеличению объема ромбической элементарной ячейки соединения, уменьшению веса образцов, изменению их цвета из зеленого в черный, а также к появлению дополнительной полосы поглощения света в ближней ИК области спектра при $h\nu \sim 0.5 \div 1.1$ эВ. Вышеуказанные изменения объяснены возникновением нестехиометрического по кислороду состояния в результате отжига соединения в водороде. Также обнаружено, что аналогичный отжиг в водороде при температурах $T_{отжг} > 270^\circ C$ приводит к разложению соединения на примесные фазы с выделением металлической меди.

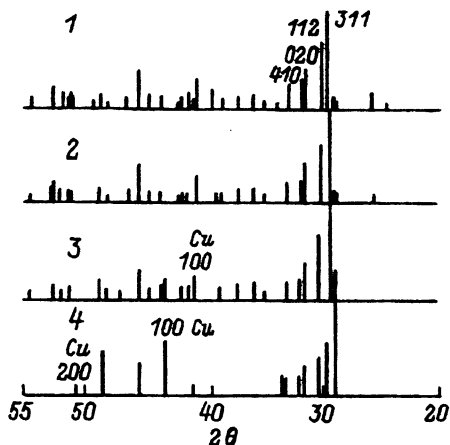
Диэлектрическое соединение Y_2BaCuO_5 [1] или так называемая „зеленая фаза“ имеет ромбическую решетку, содержащую тот же структурный элемент CuO_5 [2], как и в сверхпроводнике $YBa_2Cu_3O_7$. Однако в последнее время оно удачно используется в качестве материала подложки либо изолирующего слоя при нанесении пленок $YBa_2Cu_3O_7$ [3,4]. В связи с формированием устойчивой границы между выше указанными материалами [5] особый интерес представляет возможность обмена кислородом в сосуществующих фазах, в частности стехиометрия по кислороду материала подложки. До сих пор считалось, что состав Y_2BaCuO_5 по отношению к кислороду является строго фиксированным. Однако в образцах, закаленных после отжига при температуре $T = 130^\circ C$ в воздухе, была установлена черная кубическая нестехиометрическая по кислороду модификация, имеющая состав $Y_2BaCuO_{4.6}$ [6].

Авторами настоящей статьи было замечено, что структурные изменения, связанные с нестехиометрией по кислороду в этом соединении, могут быть вызваны отжигом образцов в атмосфере водорода. Известно, что аналогичный отжиг сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$ в атмосфере водорода при сравнительно низких температурах ($T < 220^\circ C$) также приводит к выходу из соединения кислорода [7]. В то же время такой же отжиг при более высоких температурах ($T > 220^\circ C$) приводит к разложению материала на Cu , BaO и Y_2Ba_3 [8].

В настоящей работе в ходе отжига Y_2BaCuO_5 в водороде наряду со структурными изменениями нами также обнаружены сильные изменения спектров поглощения света в видимой и ближней ИК областях спектра. Обсуждаются роль водорода при возникновении нестехиометрического

Рис. 1. Штрих-рентгенограммы керамики Y_2BaCuO_5 при $T = 20^\circ C$, полученные до (1) и после отжига (2-4) в течение 1 ч в атмосфере водорода при $T_{отжг} = 250$ (2), 330 (3) и $400^\circ C$ (4).

Цифрами обозначены индексы hkl рефлексов, по положению которых были вычислены параметры решетки a , b , c .



по кислороду состояния, а также природа изменений оптических спектров этого соединения.

1. Приготовление образцов

Для исследований были приготовлены как объемные керамические, так и тонкопленочные поликристаллические образцы Y_2BaCuO_5 . Керамика Y_2BaCuO_5 изготавливалась обычным способом из смеси порошков Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO . Синтез соединения проводился в атмосфере кислорода при температуре, $1100^\circ C$ в течение 10 ч. Полученная таким образом керамика растиралась и повторно прессовалась в таблетки диаметром 10 и толщиной 1.5 мм под давлением 10 т/см^2 . Далее проводился гомогенизирующий отжиг в течение 20 ч при температуре $1100^\circ C$. Рентгеновские рефлексы полученной таким образом ярко-зеленой керамики (рис. 1) были идентифицированы с учетом ромбической решетки, пространственной группы $R\bar{3}m$. Постоянные решетки $a = 12.154 \text{ \AA}$, $b = 7/119 \text{ \AA}$, $c = 5.641 \text{ \AA}$, вычисленные по положению рефлексов 311, 112, 410, и 020, соответствовали данным других авторов [9].

Тонкие пленки Y_2BaCuO_5 напылялись методом ВЧ магнетронного напыления на монокристаллические полированные подложки MgO (100), которые устанавливались в вакуумной камере перпендикулярно плоскости мишени. Мишенью служила уплотненная керамика Y_2BaCuO_5 , изготовленная горячим прессованием, в виде диска диаметром 100 мм. Напыление пленок осуществлялось на неподогреваемые подложки в атмосфере аргона при давлении в камере $P = 3 \cdot 10^{-2}$ Торр, и мощности ВЧ генератора 100 Вт. Синтезирующий отжиг производился в кислородной атмосфере при температуре $950^\circ C$ в течение 1 ч, после чего температура отжигаемых пленок медленно понижалась до комнатной.

Для исследований отбирались пленки, в которых количество примесных фаз не превышало 1%. Все они оказались текстурированными (a -ось — перпендикулярно плоскости подложки, b - и c -оси — произвольно), а параметры их ромбической решетки были близки к соответствующим значениям, полученным для керамических образцов. Толщину пленки

Результаты рентгеноструктурных исследований при
 $T = 20^\circ\text{C}$ керамики и тонких пленок соединения $\text{Y}_2\text{BaCuO}_{5-x}$

No п/п	$T_{\text{отжг}}$ в H_2 , $^\circ\text{C}$	Параметры решетки, Å			Объем решетки, Å^3	Номер кривой на рис.3
		a	b	c		
1	—	12.154	7.119	5.641	488.08 кер.	1
	—	12.157	7.121	5.653	489.38 пл.	
2	100	12.154	7.118	5.641	488.01 кер.	2
3	200	12.160	7.122	5.641	488.53 кер.	
4	250	12.169	7.131	5.651	490.38 кер.	
		12.177	7.134	5.655	491.25 пл.	
5	270	12.170	7.135	5.651	490.69 кер.	
		12.180	7.141	5.658	492.12 пл.	
6	300	12.173	7.142	5.652	491.38 кер.	

нок ($d = 0.5 \div 2.0$ мкм) определяли при помощи оптического и электронного микроскопов.

2. Результаты рентгеноструктурных исследований

На рис. 1 (диаграмма 2) показана штрих-рентгенограмма для керамического образца, отожженного в течение 1 ч при температуре 250°C в атмосфере водорода. По сравнению с исходным спектром (диаграмма 1) обращают на себя внимание, во-первых, сдвиг большинства рентгеновских рефлексов в сторону меньших значений 2θ и, во-вторых, отсутствие рефлексов примесных фаз. Указанный сдвиг соответствует увеличению постоянных a , b и c . Интересно, что с повышением температуры отжига вплоть до 300°C параметры a , b и c увеличивались (см. таблицу). Необходимо отметить, что найденные изменения постоянной решетки соединения были обратимыми. Так, отжиг в атмосфере воздуха либо кислорода при сравнительно низких температурах ($400 - 500^\circ\text{C}$) приводил параметры решетки к исходным значениям. При этом восстанавливался и исходно зеленый цвет образцов. В то же время аналогичный отжиг в вакууме не способствовал каким-либо изменениям в рентгенограммах.

В ходе отжига в атмосфере водорода замечено уменьшение веса образцов. Отжигу при $T = 300^\circ\text{C}$ соответствовала потеря в весе 0.5%. Если изменение массы связывать с выходом кислорода из соединения, то это будет соответствовать составу $\text{Y}_2\text{BaCuO}_{4.85}$. В случае, когда температура отжига в водороде превышала 350° , в рентгенограммах отожженных образцов появлялись следы рефлексов примесных фаз, включая в себя рефлексы 100 и 200 металлической меди (рентгенограмма 4 на рис. 1). В этом случае о появлении свободной меди свидетельствовало также и изменение цвета отожженных образцов: из ярко-зеленого в красно-коричневый. В то же время сильные сдвиги рентгеновских рефлексов (диаграммы 4 на рис. 1, 2), имеющих место непосредственно перед появлением примесных фаз, однозначно объяснить не удалось. Они могут быть связаны как с очень сильным скачкообразным растяжением решетки в результате ухода кислорода из соединения, так и с возможным

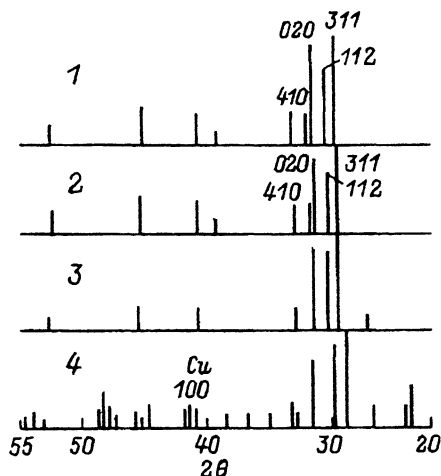


Рис. 2. Штрих-рентгенограммы поликристаллических пленок Y_2BaCuO_5 при $T = 20^\circ C$, полученные до (1) и после (2-4) отжига в течение 1 ч в атмосфере водорода при $T_{отжг} = 250$ (2), 270 (3) и $300^\circ C$ (4).

изменением межплоскостных расстояний, обусловленных присутствием в решетке ионов водорода.

Аналогичные изменения рентгеновских спектров в ходе отжига в атмосфере водорода наблюдались и для пленочных образцов (рис. 2).

3. Результаты оптических измерений

Оптические измерения проводились для пленочных образцов Y_2BaCuO_5 в диапазоне длин волн $\lambda = 0.35 \div 60$ мкм. Приемниками излучения в зависимости от длины волн служили фотоэлектронные умножители ФЗУ-39А и ФЗУ-62, а также фотосопротивление PbS типа ФСВ-16АН и микросхема с пироэлектрическим элементом. В расчетах коэффициента поглощения света α учитывался и коэффициент отражения R , который в исследуемой области спектра слабо зависел от λ . В случае малых значений коэффициента поглощения света принимались во внимание поправки на многократные отражения в пленках.

На рис. 3 (кривая 1) представлен исходный спектр поглощения света пленками Y_2BaCuO_5 . С ростом энергии кванта обращают на себя внимание сравнительно небольшое значение коэффициента поглощения в ИК области, резкий рост α (начиная с энергии кванта 0.8 эВ), характерная полоса поглощения в области 1.8 эВ и дальнейшее увеличение α (начиная с энергии 2.4 эВ).

На рис. 3 (кривые 2-4) показаны также аналогичные зависимости $\alpha(h\nu)$, измеренные при комнатной температуре, о ходе отжига пленочных образцов в атмосфере водорода. Отжиг проводился в течение 1 ч при температурах 250, 270 и 300° соответственно. Из всех этих зависимостей следует, что отжиг в водороде приводит к увеличению коэффициента поглощения во всем исследуемом диапазоне. Наибольшее увеличение α наблюдается в ИК области спектра и, в частности, в районе 0.5-1.4 эВ, где выявлялась дополнительная полоса поглощения света. Одновременно с появлением этой новой полосы наблюдался незначительный сдвиг в коротковолновую сторону основной полосы в области $h\nu \sim 1.8$ эВ.

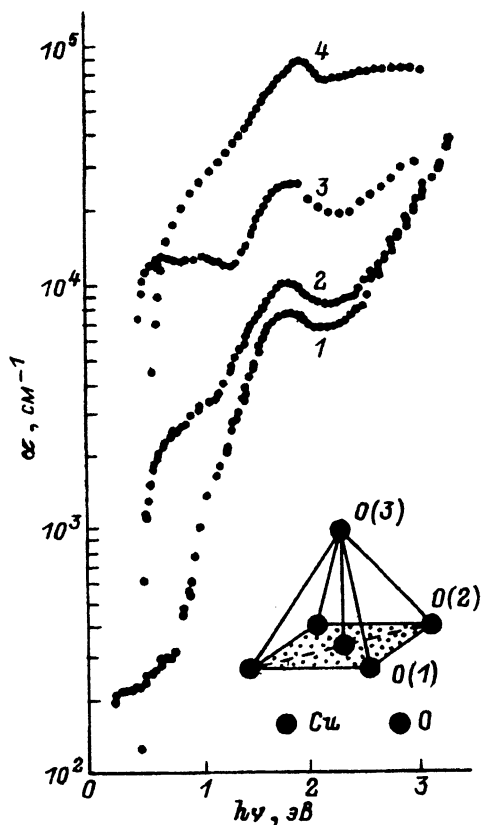


Рис. 3. Спектры поглощения света $\alpha(h\nu)$ при $T = 20^\circ\text{C}$, полученные для тонких пленок Y_2BaCuO_5 до (1) и после отжига в течение 1 ч в атмосфере водорода (2-4).

Температуры отжига и номера кривых соответствуют рис. 2.

4. Обсуждение полученных результатов

С целью лучшего понимания роли водорода при отжиге соединения Y_2BaCuO_5 обратим внимание на многочисленные электрические и структурные исследования [7,10-12], выполненные для родственного сверхпроводящего соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. Было установлено, что свойства этого соединения, подвергнутого отжигу в атмосфере водорода, зависят от температуры отжига $T_{\text{отжг}}$. В результате такого отжига водород проникает как в ромбическую, так и в тетрагональную решетку соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, занимая кислородные вакансии в плоскостях Cu-O_x , а затем и междоузлия в плоскостях иттрия [7]. Есть мнения, что при низких значениях $T_{\text{отжг}}$ ($< 250^\circ\text{C}$) водород прилипает к атомам кислорода, которые образуют Cu-O цепочки [12]. При этом критическая температура сверхпроводящего перехода T_c , а также параметры решетки остаются неизменными. Другими авторами установлено, что O-H связи не образуются [7]. В то же время повышение $T_{\text{отжг}}$ до 250°C приводит к выводу кислорода из цепочек, уменьшению T_c , увеличению параметров a , b и c [7] и, наконец, к разложению материала с появлением свободной меди и окислов Y_2O_3 и BaO [8].

Учитывая вышесказанное, далее проследим обнаруженные нами закономерности для изучаемого соединения. Расширение в ходе отжига параметров решетки Y_2BaCuO_5 сопровождается уменьшением веса образцов. Отсюда следует вывод о том, что отжиг в атмосфере водорода при $T_{отжг} = 200 \div 270^\circ C$ способствует выходу кислорода из Y_2BaCuO_5 . Появление же свободной меди при $T_{отжг} > 350^\circ C$ указывает на то, что кислород в первую очередь уходит из структурного элемента $Cu-O_5$, представляющего собой незначительную искаженную квадратную пирамиду с ионами кислорода в углах и ионом Cu^{2+} в основании (см. вставку на рис. 3).

На рис. 3 видны неэквивалентные позиции для ионов O^{2-} в вершине ($O(3)$) и на основании ($O(1), O(2)$). Интересно отметить, что энергия Маделунга (энергия взаимодействия валентного электрона рассматриваемого иона с ионами ближайшего окружения) для $O(3)$ превышает соответствующие значения для $O(1)$ и $O(2)$ на 2 эВ [13]. Следовательно, ионная связь $Cu-O(3)$ должна быть сильнее связей $Cu-O(1), Cu-O(2)$. Поэтому кислородная вакансия скорее всего будет образована на основании вышеуказанного структурного элемента, но не в его вершине.

Если обратиться к спектрам поглощения света соединений (рис. 3), то во всех случаях видна широкая полоса поглощения в районе энергии 1.8 эВ. Ответственность за эту полосу, по всей видимости, несут связи $Cu-O$ и, в частности, электронные переходы с переносом заряда из $2p$ состояния кислорода в $3d$ состояния меди [14]. Действительно, аналогичная полоса наблюдается в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($y = 0 \div 1$) и в целом ряде других сложных окислов на основе меди [15]. Для объяснения этой полосы в Y_2BaCuO_5 ранее [13] мы привлекали $d-d$ переходы между расщепленными кристаллическими полями d уровнями меди. Однако более поздние расчеты [16] показали, что по энергиям такие переходы должны быть сдвинуты в ближнюю ИК область (0.2–1.0 эВ). Кроме того, известно, что $d-d$ переходы запрещены в квадратном окружении меди [16]. Если далее предположить, что отжиг Y_2BaCuO_5 в водороде способствует уходу кислорода из основания „пирамиды“ (снятие запрета для $d-d$ переходов), то вероятность этих переходов в нестехиометрических по кислороду образцах должна быть больше по сравнению со стехиометрическими. Подтверждением данного предположения является усиливающаяся с отжигом в водороде полоса поглощения, обнаруженная в длинноволновой области спектра (0.7–1.4 эВ, кривые 2, 3). Коэффициент поглощения света в этой области спектра составляет $\sim 10^3$ см $^{-1}$, что типично для $d-d$ переходов [16].

Кроме появления (по мере отжига H_2) полосы поглощения света в ближней ИК области, дополнительно можно отметить незначительное передвижение основной полосы поглощения при энергии кванта 1.8 эВ в сторону больших энергий и увеличение ее интенсивности. Упомянутый энергетический сдвиг может быть связан с увеличением постоянных решетки Y_2BaCuO_5 (см. таблицу № 3), в то время как увеличение интенсивности может быть связано с сильным искажением кристаллического поля вблизи иона Cu , снимающего запреты для процессов с переносом заряда.

Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют делать вывод о том, что отжиг соединения Y_2BaCuO_5 — так называемой „зеленой фазы“ — в атмосфере водорода при температуре $T_{отжг} < 270^\circ C$ приводит к частичному выводу из соединения кислорода, а при $T_{отжг} > 300^\circ C$ —

к разложению материала с выделением свободной меди. О нестехиометрическом по кислороду состоянии соединения свидетельствует как увеличение параметров ромбической решетки, так и уменьшение веса отжигаемых образцов.

Расчеты энергии Маделунга для различных ионов O^{2-} позволяют предположить, что кислородные вакансии размещаются преимущественно в основании структурной пирамиды $Cu-O_5$. В пользу этого свидетельствует появление дополнительной полосы поглощения света при энергиях кванта 0.7–1.2 эВ. Эта полоса обусловлена электронными $d-d$ переходами между расщепленными уровнями Cu^{2+} , которые в случае квадратного окружения меди являются запрещенными.

Список литературы

- [1] Huhag C.Y., Dries L.J. // *Mod. Phys. Lett. B*. 1991. V. 5. N. 18. P. 1225–1229.
- [2] Hazen R.M., Finger L.W., Angel R.J., Prewitt C.T., Ross N.L., Mao H.K., Hadidiacos C.G., Hor P.H., Meng R.L., Chu C.W. // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 35. N 13. P. 7238–7241.
- [3] Грехов И.В., Делимова Л.А., Линийчук И.А., Семчинова О.К., Третьякова В.В. // *СФХТ*. 1990. Т. 3. № 8. С. 139–142.
- [4] Венгалис Б., Григенайте Г., Буткуте Р., Шикторов Н., Ясутис В. // *Лит. физический сборник*. 1990. Т. 30. № 3. С. 331–335.
- [5] Венгалис В., Юкна А., Буткуте Р., Шикторов Н. // *Литовский физический сборник*. 1990. Т. 30. № 4. С. 502–506.
- [6] Дубровина Н.И., Захаров Р.Г., Костицин Е.Г., Антонов А.В., Балакирев В.Ф., Валотин Н.А. // *СФХТ*. 1990. Т. 3. № 6. Ч. 2. С. 1256–1263.
- [7] Шалкова Е.К., Байков Ю.М., Ушакова Т.А. // *СФХТ*. 1992. Т. 5. № 1. С. 24–45.
- [8] Viegars M.P.A., Leeum D.M. De, Mutzaers C.A.H.A. // *J. Mater. Res.* 1987. V. 2. N 6. P. 743–749.
- [9] Izakovich E.N., Zheltova N.A., Korolev Yu.M., Sokolovskaya Zh.D., Spector V.N., Khidekel M.L. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1989. V. 116. P. K13–K18.
- [10] Felner I., Brosh B., Goren S.D., Korn C., Volterra V. // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 43. N 13. P. 10368–10371.
- [11] Dawson W.K., Boekema C., Lichti R.L., Cooke D.W. // *Physica C*. 1991. V. 185–189. P. 1221–1222.
- [12] Байков Ю.М., Егоров Е.А., Жиженков В.В., Козлова И.Р., Чудновский Ф.А., Шалкова Е.К. // *СФХТ*. 1990. Т. 3. № 1. С. 104–113.
- [13] Анисимов Ф., Венгалис Б., Дагис Р., Юкна А. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 4. С. 1144–1147.
- [14] Adler P., Breitschwerdt A., Habermeier H.-U., Mertens G., Simon A. // *J. Solid State Chem.* 1990. V. 87. P. 141–151.
- [15] Свиридов В.Т., Свиридова Р.Л., Смирнов Ю.Ф. *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах*. М.: Наука, 1976. 267 с.
- [16] Tokura Y., Koshihara S., Arima T. // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 41. N 16. P. 11657–11660.

Институт физики полупроводников
Вильнюс

Поступило в Редакцию
20 июля 1992 г.