

## КАТИОННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ВИСМУТА НА ИНДИИ В СИСТЕМЕ $\text{Ba}(\text{Bi},\text{Pb})\text{O}_3$

*И.В.Голосовский, С.В.Шарьгин, Ю.К.Антонов, А.И.Головашкин,  
С.Р.Октябрьский, И.П.Ревокатова, Сальвадор Гали<sup>1</sup>,  
Александро Карденас<sup>1</sup>*

Предложена и реализована методика изоморфного замещения висмута на индий в системе  $\text{Ba}(\text{Bi},\text{Pb})\text{O}_3$ . Методами электронной, нейтронной и рентгеновской дифракции определены состав и структура нового соединения  $\text{Ba}(\text{Pb},\text{Bi},\text{In})\text{O}_3$ , в котором висмут частично замещен на индий.

Несмотря на то что до самого последнего времени обнаруживают новые системы высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) и рекордное значение критической температуры  $T_c$  постоянно повышается [1-5], механизм сверхпроводимости этих материалов остается невыясненным. В настоящее время реализуются разнообразные подходы к решению этой проблемы, однако до сих пор все наиболее высокотемпературные сверхпроводники принадлежат к группе оксидов меди с перовскитоподобной кристаллической решеткой. Поэтому исследования перовскитоподобных металлооксидных соединений на другой элементной основе, в которой отсутствуют атомы меди, привлекают большое внимание.

В структуре перовскита, исходя из валентностей элементов и их ионных радиусов, одним из наиболее подходящих кандидатов на изоморфное замещение меди является индий. Используя подход, основанный на анализе упаковок фрагментов известных кристаллических структур [6] и общие принципы строения ВТСП, представляется интересным вопрос: возможно ли существование структурных рядов на основе индия, аналогичных купратным?

Не содержащие меди сверхпроводящие соединения со структурой перовскита известны уже давно. Наиболее интересна система  $\text{BaBiO}_3$ , в которой при частичном замещении висмута на свинец достигнута  $T_c = 12 \text{ K}$  [7], а при частичном замещении бария на калий или рубидий  $T_c = 30 \div 34 \text{ K}$  [8]. В качестве первого шага создания содержащих индий перовскитоподобных структур мы попытались выполнить изоморфную замену на индий атомов в В-позиции, используя фрагментарный подход и условие электронейтральности. Учитывая, что атомный и ионный радиусы индия существенно меньше радиусов висмута, в качестве

<sup>1</sup> Геологический факультет Университета Барселоны, Испания.

исходного соединения мы выбрали не  $\text{BaBiO}_3$ , а систему  $\text{Ba}(\text{Bi,Pb})\text{O}_3$ , в которой свинец играл стабилизирующую роль.

Соединение  $\text{Ba}(\text{Pb,Bi,In})\text{O}_x$ , в котором часть висмута изоморфно замещена на индий, было приготовлено по стандартной керамической технологии из оксидов исходных элементов. Полученные образцы отжигались в течение 12 h при температуре 850 °C на воздухе.

Для надежного доказательства того, что индий встроен в решетку, был проведен комплексный электроно-, нейтроно- и рентгенографический анализ состава и структуры полученного соединения. Для электронографических исследований керамика измельчалась в агатовой ступке, а затем капля суспензии полученного порошка в спирте наносилась на тонкую углеродную пленку, поддерживаемую медной сеткой. Картины электронной дифракции от более чем 10 микрокристаллов со средним размером около 200 nm получены на просвечивающем электронном микроскопе «Philips CM-30». Их анализ показывает, что наблюдаемые рефлексы индицируются в примитивной кубической решетке с параметром ячейки около 4.2 Å. Кроме того, модуляция интенсивности рефлексов 001 характерна для структуры перовскита. Хорошо известно, что многие перовскиты претерпевают при понижении температуры переходы в тетрагональную и ромбическую фазы. Однако таких искажений не обнаружено.

Параллельно с помощью рентгеновского микроанализатора «ЛИНК АН-1000» измерялся катионный состав. Измерения для тонких пластин велись «на просвет» одновременно с электронной дифракцией при энергии электронного пучка 300 keV, для более толстых — на «отражение» при энергии электронного пучка 20 keV.

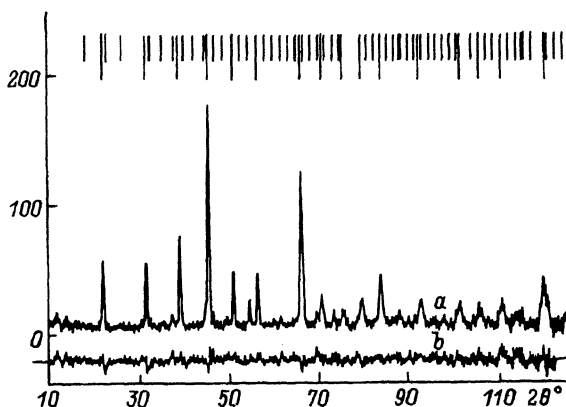
Элементный состав рассчитывался по стандартным программам RTS-2 и ZAF-4. Полученные концентрации катионов, усредненные по пяти микрокристаллам, приведены в таблице (третий столбец).

Нейтроннографические измерения порошковых образцов проводились на многосчетчиковом дифрактометре ПИЯФ [9] на длине волны падающих нейтронов 1.647 Å. Рентгенограмма измерена на дифрактометре «Simens» геологического факультета Университета Барселоны с использованием медного излучения. На измеренных дифрактограммах (см. рисунок) видны линии примесной фазы, которая была идентифицирована как  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Кроме этой фазы, присутствуют очень слабые дополнительные рефлексы, идентифицировать которые не удалось.

Кристаллическая структура уточнялась методом профильного анализа с помощью программы DBW3.2S в рамках пространственной группы  $R\bar{3}m$ . Одновременное варьирование заселенностей позиций в перовскитной системе показывает отсутствие вакансий по кислороду.

Катионное распределение на формульную единицу

|    | Дифракция | Эмиссионный анализ |
|----|-----------|--------------------|
| Ba | 0.44(1)   | 0.44(4)            |
| Pb | 0.34(1)   | 0.29(2)            |
| Bi | 0.17(1)   | 0.10(3)            |
| In | 0.05(1)   | 0.17(3)            |



Нейтроннограмма  $(\text{Ba}_{0.88}\text{Pb}_{0.12})(\text{Bi}_{0.34}\text{Pb}_{0.56}\text{In}_{0.10})\text{O}_3$  (а) и разность между измеренной и рассчитанной нейтроннограммами (б).

Длинными штрихами показано положение рефлексов основной фазы, короткими — примесной.

Поэтому на заключительном этапе одновременно уточнялись кристаллические параметры двух фаз, факторы заселенностей  $A$  и  $B$  позиций основной фазы и масштабные коэффициенты. О качестве сходимости можно судить по  $R_F$ -факторам

$$R_F = \frac{\sum_i (|F_i^{obs}| - |F_i^{calc}|)}{\sum_i |F_i^{obs}|}, \quad (1)$$

где  $F_i^{obs}$  и  $F_i^{calc}$  — наблюдаемые и рассчитанные структурные факторы. Для нейтронов  $R_F = 0.05$ , для рентгеновского излучения  $R_F = 0.03$ . В результате получены следующие параметры элементарных ячеек: для основной фазы со структурой перовскита  $a = 4.2488(3) \text{ \AA}$ , для  $\text{In}_2\text{O}_3$   $a = 10.116(1) \text{ \AA}$ . Причем на две формульные единицы основной фазы  $\text{ABO}_3$  приходится одна формульная единица примесной фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Наблюдаемая форма рефлексов на нейтроннограммах заметно отличается от гауссовой, поэтому в процессе подгонки использовалась форма линии, описываемая псевдогауссианом. Это обстоятельство может быть следствием неполного упорядочения в исследуемом соединении.

При рентгеновской дифракции факторы заселенности  $A$  и  $B$  позиций тяжелыми атомами сильно коррелируют с масштабным множителем, поскольку рассеяние на кислороде дает малый вклад в общий структурный фактор. Достоверным здесь можно считать только отношение факторов заселенности позиции  $A$  и  $B$  позиций  $k = n_x^B/n_x^A$ . Поэтому для определения парциальной заселенностей  $A$  использовались только нейтронные данные, полагая отсутствие вакансий. Первоначально мы исходили из того, что в позиции  $A$  находятся только ионы Ва. Однако полученный фактор заселенности  $n_n^A = 0.367(4)$  для нейтронов заметно превышает ожидаемое значение 0.333. Это означает, что в позиции  $A$  присутствуют ионы Рb и (или) Вi. Исходя из валентности и ионного радиуса, этим ионом может быть только  $\text{Pb}^{2+}$ . Тогда из определения

структурного фактора рассеяния и условия отсутствия вакансий в позиции  $A$  можно записать

$$b_{\text{Ba}}x_{\text{Ba}}^A + b_{\text{Pb}}x_{\text{Pb}}^A = b_{\text{Ba}}n_n^A/0.333, \quad (2)$$

$$x_{\text{Ba}}^A + x_{\text{Pb}}^A = 1. \quad (3)$$

Здесь  $b_{\text{Ba}}$ ,  $b_{\text{Pb}}$  — длины рассеяния нейтронов для Ba и Pb;  $x_{\text{Ba}}^A$  и  $x_{\text{Pb}}^A$  — парциальные заселенности. Совместное решение этих уравнений приводит к следующим значениям заселенностей позиции  $A$  ионами  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ :  $x_{\text{Ba}}^A = 0.88(1)$  и  $x_{\text{Pb}}^A = 0.12(1)$ .

Исходя из ионных радиусов, в  $B$ -позиции могут находиться только ионы Bi, Pb и In. Для определения соответствующих парциальных заселенностей мы использовали следующие уравнения:

$$b_{\text{Bi}}x_{\text{Bi}}^B + b_{\text{Pb}}x_{\text{Pb}}^B + b_{\text{In}}x_{\text{In}}^B = b_{\text{Bi}}n_n^B/0.333, \quad (4)$$

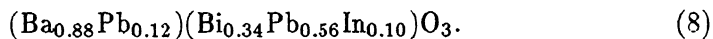
$$z_{\text{Bi}}x_{\text{Bi}}^B + z_{\text{Pb}}x_{\text{Pb}}^B + z_{\text{In}}x_{\text{In}}^B = z_{\text{Bi}}n_x^A k/0.333, \quad (5)$$

$$x_{\text{Bi}}^B + x_{\text{Pb}}^B + x_{\text{In}}^B = 1, \quad (6)$$

$$v_{\text{Bi}}x_{\text{Bi}} + 4x_{\text{Pb}}^B + 3x_{\text{In}}^B = 4, \quad (7)$$

где  $b_{\text{Bi}}$ ,  $b_{\text{Pb}}$ ,  $b_{\text{In}}$  — длины рассеяния нейтронов;  $z_{\text{Bi}}$ ,  $z_{\text{Pb}}$ ,  $z_{\text{In}}$  — заряды ионов (мы пренебрегали различием форм-факторов);  $x_{\text{Bi}}^B$ ,  $x_{\text{Pb}}^B$ ,  $x_{\text{In}}^B$  — парциальные заселенности, а  $n_n^B$  и  $n_x^A$  — заселенности позиций  $B$  и  $A$  из нейтроно- и рентгенографических измерений соответственно. Поскольку висмут может иметь разную валентность, эта величина рассматривалась как независимый параметр  $v_{\text{Bi}}$ . Уравнения (4) и (5) следуют из определения структурного фактора рассеяния, уравнение (6) соответствует отсутствию вакансий, уравнение (7) отвечает условию электронейтральности.

Совместное решение системы (4)–(7), очевидно, зависит от валентности Bi. Мы варьировали этот параметр, причем в качестве критерия принималось наилучшее согласие между рассчитанным катионным распределением и полученным в результате анализа рентгеновских эмиссионных линий. Оказывается, что катионное распределение, полученное двумя методами, согласуется наилучшим образом, если принять формальную валентность Bi, равную 4.3(1) (см. таблицу). Расхождение в содержании In, полученное разными методами, как нам представляется, связано с большой долей примесной фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$ , которая искажает данные рентгеновского микроанализа. Таким образом, получается следующая формула исследуемого соединения:



Полученное значение  $v_{\text{Bi}} = 4.3$  означает формальное введение диспропорционирования валентности Bi. В [10] для объяснения непроводящего состояния в системе  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  при  $x < 0.3$  была предложена модель электронной структуры, согласно которой ионы Bi равновероятно занимают два разных положения. Причем для одного положения

одна из связей  $\text{Bi-O}$  содержит синглетную электронную пару, что приводит к уменьшению размера окружающего этот ион (формально  $\text{Bi}^{5+}$ ) кислородного октаэдра. В рамках вышеприведенного расчета  $\nu_{\text{Bi}} = 4.3$  соответствует тому, что индий заместил примерно половину (46%) ионов  $\text{Bi}^{5+}$ , находящихся в кислородном октаэдре с меньшим размером. При этом считалось, что свинец замещает висмут равномерно.

В модели [10] противофазное упорядочение дырок (волна зарядовой плотности) на связях  $\text{Bi-O}$  приводит к удвоению периода решетки и появлению диэлектрической щели  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  при малых концентрациях калия. По-видимому, отсутствие сверхпроводимости в нашем случае также может быть связано с наличием волны зарядовой плотности в системе.

В заключение отметим, что в работе впервые показана возможность изоморфной замены висмута на индий в структуре перовскита. Следующей задачей является увеличение концентрации носителей тока, что может быть осуществлено за счет либо увеличения доли Рb, либо введения дополнительного донора носителей.

Авторы выражают благодарность В.П.Плахтию за полезные дискуссии, а также П.Карнаевой, Е.А.Бабачеву и А.Г.Сафроновой за помощь в работе.

#### Список литературы

- [1] Putilin S.N., Antipov E.V., Chmaissem O., Marezio M. // Nature. 1993. V. 362. P. 226.
- [2] Schilling A., Cantoni M., Guo J.D., Ott H.R. // Nature. 1993. V. 363. P. 56.
- [3] Gao L., Huang Z.J., Meng R.L. et al. // Physica C. 1993. V. 213. P. 261.
- [4] Chu C.W., Gao L., Chen F. et al. // Nature. 1993. V. 365. P. 323.
- [5] Nunez-Regueiro M., Tholence J.-L., Antipov E.V. et al. // Science. 1993. V. 262. P. 97.
- [6] Звягин Б.Б., Романов Е.Г. // Сб. «Структурная кристаллография». М.: Наука, 1991. С. 114.
- [7] Sleight A.W., Gillson J.L., Bierstedt P.E. // Sol. Stat. Comm. 1975. V. 17. P. 27.
- [8] Escribe-Filippini C., Marcus J., Affronte M. et al. // Physica C. 1993. V. 210. P. 133.
- [9] Голосовский И.В., Харченков В.П., Касман Я.А., Петрова В.И., Плахтий В.П., Приемышев В.П., Трунов В.А., Тюкавин В.А., Федорова Э.И. // Препринт 374 ЛИЯФ. 1988.
- [10] Аншукова Н.В., Головашкин А.И., Иванова Л.И., Русаков А.П. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 4. С. 644-648.

Петербургский институт ядерной физики  
им. Б.П.Константинова РАН

Поступило в Редакцию  
19 мая 1994 г.