

ПЕРЕХОД СТЕКЛО – КРИСТАЛЛ В КЕРАМИКЕ



Жумаева Лобар Шокировна

Термиз Давлат университети магистранти

e-mail:jumayevalobar1403@gmail.com

Тураев Эргаш Юлдашевич

Термиз Давлат университети профессори

e-mail:turaeve@tersu.uz

Аннотация. В этой статье высокотемпературные сверхпроводники $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ могут быть получены путем кристаллизации стеклообразного материала, однако отсутствует соответствие составов исходного стекла и кристалла.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводники, аморф, кристаллизации, мессбауэровской спектроскопии, изотопе, керамической технологии.

Keywords: high-temperature superconductors, amorphous, crystallization, Mossbauer spectroscopy, isotope, ceramic technology.

Высокотемпературные сверхпроводники $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ могут быть получены путем кристаллизации стеклообразного материала, однако отсутствует соответствие составов исходного стекла и кристалла

Одна из причин такого несоответствия – различие структур аморфных и кристаллических модификаций Bi -керамик. Учитывая сложность их химического состава, трудно надеяться на успешное сопоставление структур стекла и кристалла методами дифракции рентгеновских лучей.

В этом отношении перспективен метод мессбауэровской спектроскопии, использованный нами для выяснения влияния перехода стекло- кристалл на структуру ближнего порядка в силикатных системах варианта мессбауэровской спектроскопии на примесными атомах ^{57}Fe вряд ли возможно, поскольку нельзя

а priori ожидать замещения примесными атомы определенных узлов кристаллической решетки или структурной сетки стекла. Поэтому мы воспользовались эмиссионным вариантом мессбаужровских спектроскопии на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn): дочерние атомы $^{67}\text{Zn}^{2+}$ после распада материнских атомов ^{67}Cu находятся в медных узлах, параметры мессбауэровских спектров несут информацию о природе локального окружения атомов меди. В качестве объекта исследования выбрали керамику номинального состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x(2223)$.

Образцы состава 2223 синтезировали по керамической технологии, затем керамику плавил в платиновом тигле и расплав закачивали между двумя медными блоками при 200°C . На поверхность стекла наносили раствор $^{67}\text{CuCl}_2$ и проводили диффузионный отжиг при 400°C в течение 20 мин. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, аналогичная процедура для контрольных образцов не привела к кристаллизации, материал оставался полупроводниковом состоянии вплоть до 4,2 К. Для получения кристаллического материала после диффузионного отжига проводили отжиг при 870°C в течение 4 ч, что позволило добиться практически полной кристаллизации стекла, причем основную долю материала составила фаза $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x(2212)$. Температура перехода в сверхпроводящее состояние для кристаллических образцов – 80 К.

Для стеклообразных и кристаллических образцов мессбауэровские спектры представляли собой квадрупольные триплеты, отвечающие единственному состоянию центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$. Переход стекло – кристалл не сопровождался заметным изменением величины постоянной квадрупольного взаимодействия e^2Q_q и параметра асимметрии N тензора градиента электрического поля (ГЭП) (здесь eQ -квадрупольный момент ядра ^{67}Zn ; eQ_q -главная компонента тензора ГЭП на ядре ^{67}Zn), хотя для стеклообразных образцов наблюдалось заметное уширение спектров (см. данные выше), что не является неожиданным: уширение мессбауэровских спектров характерно для стеклообразных материалов и объясняется отсутствием в них дальнего порядка.

Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) снимали при 4,2 К с поглотителем ниже:

Состояние

Стекло	e^2Q_q , МГц	N	Γ , мкм/с
Кристалл	$13,0 \pm 0,6$	$< 0,2$	$5,2 \pm 0,3$

$$12,8 \pm 0,5 \quad < 0,2 \quad 9,0 \pm 0,3$$

Примечание. e^2Q_q - постоянная квадрупольного взаимодействия, N – параметр асимметрии, Γ - ширина спектральной линии.

По данным, диффузионное легирование металлоксидов меди изотопом ^{67}Cu гарантирует вхождение атомов ^{67}Cu в нормальные узлы решетки. Исходя из этого мы также считаем, что параметры эмиссионных мессбауэровских спектров ^{67}Cu (^{67}Zn) стеклообразных и кристаллических Bi - керамик отвечают центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в нормальных медных узлах.

В частности, исходя из результатов рентгеноструктурного анализа спектры кристаллических образцов следует отнести к центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах меди решетки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Этот вывод согласуется также со структурными данными работы, согласно которым, атомы меди в решетки 2212 занимают единственную кристаллографическую позицию. По-видимому, и в структуре стекла локальное окружение атомов меди близко к таковому в решетке керамики 2212. Действительно, хотя номинальный состав стеклообразного материала отвечал $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, мессбауэровские спектры стекол отвечали единственному состоянию центров ^{67}Zn , тогда как в структуре керамики 2223 атомы меди занимали две структурно неэквивалентные позиции $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$, заселенные как 1:2, и в экспериментальном спектре следовало ожидать наложения двух квадрупольных триплетов. В пользу сделанного вывода свидетельствует и близость величин e^2Q_q для кристаллических и стеклообразных образцов.

Таким образом, номинальный состав 2223 синтезированных стекла и кристалла не отвечает реальному фазовому составу материала: использованный режим получения приводит к реализации гетерогенной системы (и стекла, и кристалла), в которой большая часть атомов меди находится в составе структурных единиц, характерных для соединения

REFERENCES

1. Donglu Shi, Ming Tong, Borley M.S.e.a.// Phys.Rev.B.1989.Vol.40.P.2247.
2. Халилев В.Д. Тураев Э.Ю. Серегин П.П. и др // Физика и химия стекла.1910.Т.16.С.310.
3. Мастеров В.Ф, Насрединов Ф.С, Серегин П.П.//Сверхпроводимость.Сер.ФХТ. 1990/Т.3.С.449.
4. Мастеров В.Ф, Насрединов Ф.С, Саидов Ч.С. и др.//ФТТ.1992.Т.33.Вып.10
5. Yvon K Francois M//Z. Phys.B.1989.Vol.76.P.413. Garrilo-Cabrero W.Gopel W.//Physica C.1989.Vol. 161.P.37



Research Science and
Innovation House