

ПЕРЕХОД СТЕКЛО — КРИСТАЛЛ В КЕРАМИКЕ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Тураев Э.Ю., Зоиров. Н

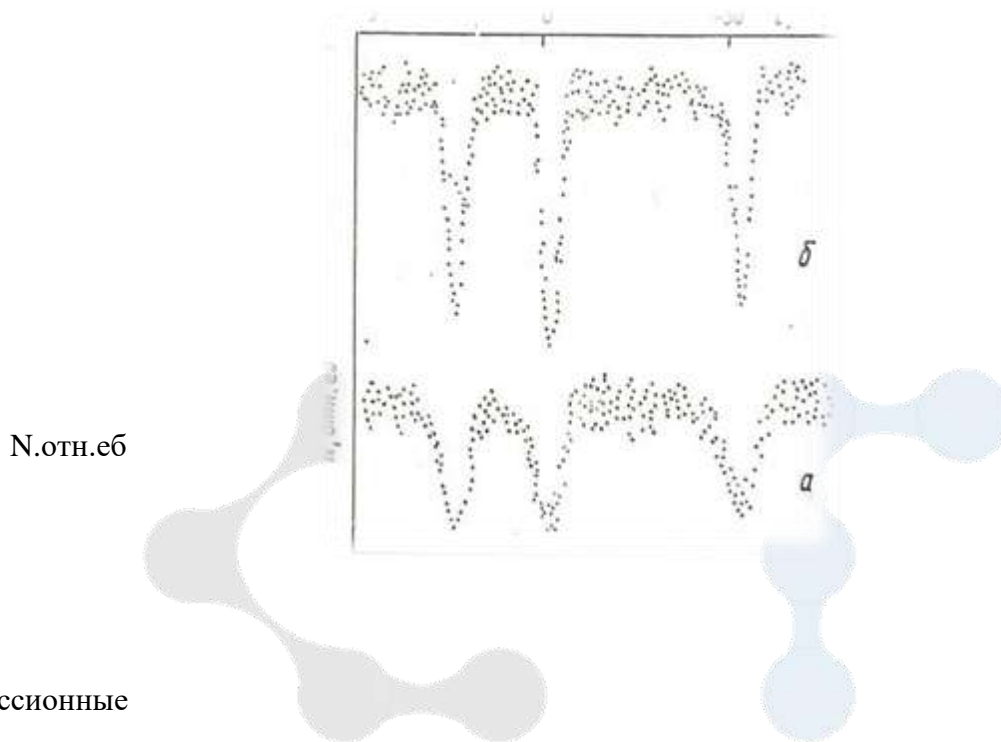
Высокотемпературные сверхпроводники $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ могут быть получены путем кристаллизации стеклообразного материала, однако отсутствует соответствие составов исходного стекла и кристалла [1]. Одна из причин такого несоответствия — различие структур аморфных 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 [2]. Однако для систем типа $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ применение традиционного варианта мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах ^{57}Fe вряд ли возможно, поскольку нельзя а priori ожидать замещения примесными атомами определенных узлов кристаллической решетки или структурной сетки стекла. Поэтому мы воспользовались эмиссионным вариантом мессбауэровской 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 [3]. 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 [1], 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 в 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 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_x$ (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 — 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.

50

0

-50



Мессбауэровский спектр $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ стеклообразной (а) и кристаллической (б) Вi-керамик. (Показано положение компонент квадрупольных триплетов)

мессбауэровские спектры $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ снимали при 4,2К с поглотителем ^{67}ZnS . Результаты обработки типичных спектров $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ (рисунок) представлены ниже:

Состояние

Состояние	e^2Qq , МГц	N	Γ , мкм/с
Стекло	$13,0 \pm 0,6$	$< 0,2$	$5,2 \pm 0,3$
Кристалл	$12,8 \pm 0,5$	$< 0,2$	$9,0 \pm 0,3$

Примечание. e^2Qq — постоянная квадрупольного взаимодействия, N — параметр асимметрии, Γ — ширина спектральной линии.

По данным [4], диффузионное легирование металлооксидов меди изотопом ^{67}Cu гарантирует вхождение атомов ^{67}Cu в нормальные узлы решетки. Исходя из этого мы также считаем, что параметры эмиссионных мессбауэровских спектров $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ стеклообразных и кристаллических Вi-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 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$. Этот вывод согласуется также со структурными данными работы [5], согласно которым, атомы меди в решетке 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 Си(1) и Си(2), заселенные как 1:2 [6, 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

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [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. 1990. Т. 16. С. 310.
 [3] Мастеров В. Ф., Насредин Ф. С., Серегин П. П. //Сверхпроводимость. Сер. ФХТ. 1990/Т. 3. С. 449.
 [4]Мастеров В. Ф. Насредин 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. [6]. Garrilo-Cabrero W . Gopel W. //Physica C. 1989. Vol. 161. P. 373

The Glass – CRYSTAL TRANSITION IN THE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ CERAMICS

The ^{67}Cu (^{67}Zn) emission Mossbauer spectroscopy allows to show that the glass – crystall transition for the nominal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ composition is not accompanied by the change in the copper atoms local surrounding: the used conditions result in the heterogeneous system realization (both of the glass and the crystal) where the most part of the copper atoms is found within the structural units typical for the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ compounds.

