

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМЕ Y-Ba-Cu-O.

К.М. ДЖАФАРОВ

Институт Физики АН Азербайджана

370143, г. Баку, пр. Г. Джавида, 33

Рентгендифрактометрическим методом исследованы фазообразования и фазовые переходы в сверхпроводящей $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, диффузионно-легированной примесями Ag и Zn.

Показано, что диффузионное введение серебра в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ (при 973K) стимулирует фазовый переход (ромбическая \rightarrow тетрагональная структура), вызванный уменьшением концентрации кислорода вследствие образования новой фазы Ag_2O .

Высокотемпературная сверхпроводимость реализуется в сложных металлооксидных системах, содержащих нестехиометрические оксиды переходных металлов, редкоземельных элементов, обусловленных возможностью перехода атомов этих металлов из одного зарядового состояния в другое, которое зависит от условий термообработки. С другой стороны, для стабилизации сверхпроводящих фаз и выявления механизма сверхпроводимости большое значение имеет исследование самодиффузии и диффузии примесей в сверхпроводящей оксидной керамике $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, их влияния на свойства и кристаллическую структуру [1-3].

В настоящей работе обобщены результаты исследований влияния диффузии Ag, Zn на кристаллическую структуру, фазообразование и фазовые переходы в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$.

Объектами исследования были керамические образцы в виде плоскопараллельных пластин с размерами $10 \times 5 \times 1$ мм, полученные стандартным твердофазным синтезом.

Эксперименты проводились на дифрактометре ДРОН-3М с высокотемпературной приставкой УВРТ-2000 в широком температурном интервале - от комнатной до 1000 К с использованием CuK_{α} -излучения ($\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$). Ошибка эксперимента составляла $\Delta\theta = 0,02^\circ$.

I. Эффект диффузии серебра.

Для рентгендифрактометрических исследований были изготовлены две группы образцов, диффузионно-легированных серебром при 773 К (в течение 12 ч.) и 973 К (в течение 4 ч.). Для этого на одну сторону образцов напылялось серебро и далее термообработка (отжиг) проводилась на воздухе. Одновременно в аналогичных условиях проводился отжиг контрольных образцов.

Анализ результатов расчета рентгеновских дифрактограмм $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ показывает, что, во-первых, исходные образцы являются многофазными: наряду с основной ромбической фазой $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ в них содержатся также следы ромбической Y_2BaCuO_5 , кубической Y_2O_3 и $BaCO_3$ [1]. Термообработка и диффузия серебра при 773 К, а также диффузия серебра при 973 К способствует увеличению числа отражений от Y_2BaCuO_5 и исчезновению отражений от Y_2O_3 и $BaCO_3$. Во-вторых, из сравнения рентгеновских данных для образцов $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, диффузионно-легированных при относительно высокой (973 К) и низкой (773 К) температурах, следует, что диффузия серебра при высокой температуре способствует образованию в матричной ромбической $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ фазе ($a = 3,82$; $b = 3,88$; $c = 11,68 \text{ \AA}$) новой тетрагональной фа-

зы $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($a = 3,85$; $b = 11,81 \text{ \AA}$). Наряду с этим, диффузия серебра сопровождается образованием оксида серебра (Ag_2O), что приводит к уменьшению содержания кислорода от $O_{8,97}$ до $O_{8,95}$ в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($y = 0,03$).

Наблюдаемый переход ромбическая \rightarrow тетрагональная $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ объясняется тем, что в процессе диффузии серебра, благодаря большому сродству атомов серебра к кислороду, часть атомов кислорода в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ вступает в химическую связь с Ag с образованием Ag_2O . В результате этого, уменьшение содержания кислорода, как показано в [4], должно сопровождаться переходом ромбической фазы в тетрагональную.

Коэффициенты теплового расширения по различным кристаллографическим направлениям обладают сильной анизотропией: $\alpha_{100} = 1,14 \cdot 10^{-5}$; $\alpha_{010} = 3,97 \cdot 10^{-5}$; $\alpha_{001} = 7,63 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [5].

Таким образом, диффузионное легирование серебром $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ стимулирует фазовый переход (ромбическая \rightarrow тетрагональная) и приводит к сильной анизотропии коэффициента теплового расширения по различным кристаллографическим направлениям.

II. Эффект диффузии цинка.

Для рентгендифрактометрических исследований были приготовлены, как и в случае с Ag, две группы образцов: контрольные и диффузионно-легированные цинком. Все образцы подвергались отжигу при 573, 673 и 773 К.

Все дифракционные отражения, зафиксированные от контрольных образцов, однозначно индицируются на основе параметров решетки ромбической $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($a = 3,83$; $b = 3,89$; $c = 11,66 \text{ \AA}$). На дифрактограммах образца, отожженного при 773 К, зафиксированы рефлексы, принадлежащие тетрагональной фазе $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, относительное количество которой по сравнению с ромбической фазой незначительно.

На дифракционных картинах от образцов $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, диффузионно-легированных цинком, кроме отражений от матричной ромбической фазы, появляются, независимо от температуры отжига, отражения, принадлежащие тетрагональной $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, ромбической Y_2BaCuO_5 фазам и чистому Zn, а также от ZnO [2].

Следует отметить, что образование ZnO не сопровождается, как и в случае с $YBa_2Cu_3O_{7-y} + Ag$, уменьшением содержания кислорода в матричной фазе $YBa_2Cu_3O_{7-y}$.

Измерениями температурной зависимости параметров решетки образцов $YBa_2Cu_3O_{7-y} + Zn$ и $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($298 +$

1073 K) установлено, что при ~ 983 K наблюдается фазовый переход ромбическая → тетрагональная [6].

Таким образом, при диффузионном легировании $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в матричном кристалле, наряду с основной сверхпроводящей ромбической фазой, возникают мета-

стабильно существующая при комнатной температуре несверхпроводящая тетрагональная фаза, относительное количество которой увеличивается с температурой отжига (573-773 K), а также фазы ZnO и Y_2BaCuO_5 .

[1] Т.Д. Джафаров, Ю.Г. Асадов, К.М. Джафаров и др. Препринт № 336 ИФАН Азерб.ССР, 1989, Баку, с. 29.
 [2] Ю.Г. Асадов, К.М. Джафаров, А.И. Байрамов и др. Препринт № 360 ИФАН Азерб.ССР, 1990, Баку, с.29.
 [3] Т.Д. Джафаров, Ю.Г. Асадов, А.И. Байрамов и др. Препринт № 466 ИФАН Азерб.ССР, 1992, Баку, с. 17.

[4] Y.Nakazawa, M.Ishikawa Physica C, 1989, v.158, p.381.
 [5] Ю.Г. Асадов, С.Ф. Гафаров, К.М. Джафаров, Т.Д. Джафаров. Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1991, т.4, № 6, с. 1170.
 [6] Ю.Г. Асадов, А.И. Байрамов, Т.Д. Джафаров, К.М. Джафаров. Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1992, т.5, № 9, с. 1732.

Q.M. Cəfərov

Y-Ba-Cu-O SISTEMINDƏ FAZA ƏMƏLƏGƏLMƏ VƏ FAZA KEÇİDLƏRİ

Rentgendifraktometrik metod ilə Ag və Zn atomları ilə aşqarlanmış $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ifratkeçiricisində fazaəmələgəlmə və faza keçidləri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, gümüşlə aşqarlanma $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ifratkeçiricisində faza keçidini (rombuk → tetraqonal) stimullaşdırır və bu da yeni Ag_2O fazasının yaranması ilə keramikada oksigen konsentrasiyasının azalması ilə əlaqədardır.

K.M. Jafarov

PHASE FORMATIONS AND PHASE TRANSITIONS IN Y-Ba-Cu-O SYSTEM

It was carried out the X-ray investigation of the phase formations and phase transitions in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ doped Ag and Zn. It is established that X-ray data indicated silver diffusion in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (at 973 K) to stimulate phase transition (orthorhombic → tetragonal structure) due to a decrease in oxygen concentration as a result of the formation of a new Ag_2O phase.

Дата поступления: 15.12.97.

Редактор: Р.Б. Шафизаде