

## Диаграмма состояния $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_6$ - $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ в области температур 200-400°C

И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, С.В. Сударева, Т.П. Криницина,  
Ю.В. Блинова, Е.П. Романов  
Институт физики металлов УрО РАН, г.Екатеринбург

Особенностью ВТСП - соединения  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , помимо широкой области нестехиометрии по кислороду ( $0 \leq \delta \leq 1$ ), является его неустойчивость по отношению к спиноподобному распаду при температурах  $< 400^\circ\text{C}$  на фазы с низким и высоким содержанием кислорода. В ряде работ распад был предсказан теоретически и построены соответствующие участки диаграммы состояния  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_6$  -  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ , однако экспериментальная диаграмма состояния в области температур 200-400°C отсутствует. Целью данной работы являлось построение ее методами рентгенографии и электронной просвечивающей микроскопии.

Материалом для исследования являлась рентгеновски однофазная керамика, полученная с помощью стандартного твердофазного синтеза. По окончании синтеза образцы отжигались при температурах 950-400°C в течение 20-24 часов в атмосфере воздуха или кислорода с целью установления в них кислородного индекса в максимально широком диапазоне:  $6,15 \leq y \leq 6,96$ . Контроль за содержанием кислорода осуществлялся методами иодометрического титрования и гравиметрии. Максимальная продолжительность отжига на распад составляла 100 часов при  $t=200^\circ\text{C}$  и 50 часов при более высоких температурах.

Нами было установлено, что при отжигах при температуре 200°C в течение 100 часов в атмосфере воздуха содержание кислорода в образцах не изменялось, однако при температурах  $> 250^\circ\text{C}$  наблюдалось поглощение кислорода в образцах с пониженным его содержанием. Поэтому при этих температурах отжижки проводились в проточной атмосфере аргона, в которой сохранялось постоянство состава образцов при кислородном индексе  $< 6,85$ .

Рентгенографически распад исследовали по изменению профиля дублета дифракционных линий 200-020-006. Как было ранее экспериментально установлено, распад приводит к расширению и сближению этих линий, вплоть до слияния их в широкий симметричный пик. Электронно-микроскопически, распад проявляется в исчезновении двойниковой структуры кристаллитов, если фаза была в исходном состоянии орторомбической, а также в появлении твидовой структуры, создаваемой волнами атомных смещений типа  $[110]$ ,  $[1\bar{1}0]$ . Кроме того, наблюдается выделение частиц размером 5-10 нм.

На рис.1 приведена полученная диаграмма состояния  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_6$  -  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ , из которой видно, что данное соединение структурно неустойчиво по

отношению к спиноподобному распаду в широкой области содержания кислорода. Даже небольшие отклонения от предельного содержания кислорода (кислородный индекс  $6,96+0,02$ ) приводят к неустойчивости структуры относительно распада при  $t=200^\circ\text{C}$ . Критическая точка области расслаивания находится при  $t \sim 330^\circ\text{C}$ . Наиболее быстро и глубоко распад протекает в области средних содержаний кислорода ( $\delta \sim 0,5$ ). Рентгенографически установлено, что независимо от начального содержания кислорода после отжига при  $t=200^\circ\text{C}$  дублеты линий 200-006 (тетра-фаза) и 200-020-006 (орто-фаза) сливаются в широкий симметричный пик в одной и той же области углов ( $2\theta \sim 46,8^\circ$  в медном излучении). После отжигов при более высоких температурах распад проявляется в расширении и слиянии только линий 200 или 200-020.

Из теоретически рассчитанных диаграмм наиболее близка к экспериментальной, в плане определения температурной области расслоения, диаграмма опубликованная в [1] (на рис.1 изображена пунктиром). Однако в отличие от нее нами установлено, что область расслаивания, разделена на два поля. При  $t \leq 250^\circ\text{C}$  распад происходит на тетрагональную и орторомбическую фазы. При более высоких температурах распад происходит на две ортофазы, что качественно совпадает с результатами теоретических расчетов [2].

В частности, после отжига при  $t=300^\circ\text{C}$  продолжительностью 10-25 часов изначально тетрагональных образцов с низким содержанием кислорода наблюдается переход тетра-орто, проявляющийся в расщеплении линии 200. Увеличение продолжительности отжига приводит к их слиянию уже вследствие распада, приводящего к понижению орторомбичности матрицы. Тетра-орто переход подтверждается также и электронно-микроскопическим исследованием. В образцах с кислородным индексом 6,22 после отжигов при  $t=300^\circ\text{C}$ , наряду с выделением частиц второй фазы имеет место двойникование матричной фазы, свидетельствующее о ее переходе в орторомбическое состояние.

В плане разработки технологии получения изделий для практического применения, полученные результаты указывают на важность соблюдения условий достижения минимального отклонения кислородного индекса от 7 и равномерного распределения кислорода по всему объему образца в материалах на основе фазы 123. Это необходимо для предотвращения естественного старения, ухудшающего критические параметры.

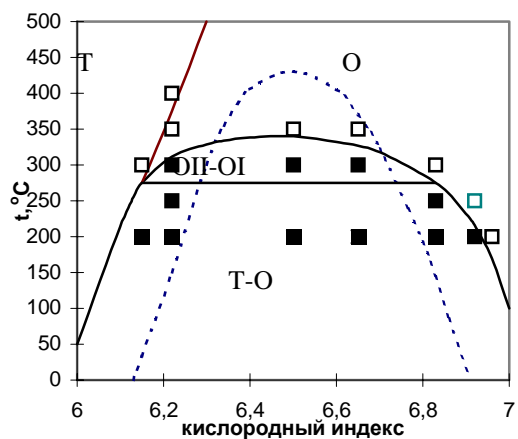


Рис.1 Диаграмма состояния  
 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ .

Черные точки соответствуют области распада, светлые точки - распад отсутствует. Пунктирная линия - расчетная область распада по данным [1].

1. S.Semenovskaya, A.G.Khachaturyan, Phys. Rev. B, 1992, v.46, p.6511.

2. A.G.Khachaturyan, J.W.Morris, Phys. Rev. Letters, 1988, v.61, p.215.