

- [2] Журавлев А.Б., Плявенек А.Г., Портной Е.Л., Серегин В.Ф., Стельмах Н.М., Якубович С.Д. - ФТП, 1988, т. 22, в. 7, с. 1208-1213.
- [3] Журавлев А.Б., Марушак В.А., Портной Е.Л., Стельмах Н.М., Титков А.Н. - ФТП, 1988, т. 22, в. 2, с. 352-354.
- [4] G h e o r g h i n A., T h e y e M.-L. - Phil. Mag. B., 1988, v. 44, N 2, p. 285-306.
- [5] Аврутин Е.А., Портной М.Е. - ФТП, 1988, т. 22, в. 8, с. 1524-1528.

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе, АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
19 августа 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 20 26 октября 1988 г.

СИНТЕЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ $Y-Ba-Cu-O$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ CO_2 -ЛАЗЕРА

С.А. М у л е н к о

В последнее время появилось достаточно много работ по синтезу высокотемпературной сверхпроводящей керамики типа $Y-Ba-Cu-O$, полученной на основе смеси порошков Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO или Y_2O_3 , BaO , CuO методом твердофазного синтеза при температурах 700-1100 °С в течение нескольких десятков часов. Впервые синтез керамики типа $Y-Ba-Cu-O$ со сверхпроводящими свойствами в интервале температур (80-93) К был осуществлен авторами в работе [1]. В указанной работе твердофазный синтез высокотемпературной сверхпроводящей керамики осуществлялся при нагреве образцов, полученных пресованием из смеси порошков Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO . Синтез проводился в процессе термического разогрева спрессованных таблеток в печи при атмосферном давлении.

Однако такой способ синтеза высокотемпературной сверхпроводящей керамики является весьма малопродуктивным, ввиду больших затрат времени на процесс синтеза, а также малоэкономичным, так как нагрев образца в печи является гетерогенным процессом.

Для проведения гомогенных процессов, в частности синтеза керамики, весьма перспективно применять лазерное излучение [2]. В настоящей работе для твердофазного синтеза высокотемпературной сверхпроводящей керамики $Y-Ba-Cu-O$ на основе порошков Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO и Y_2O_3 , BaO , CuO применялся CO_2 -

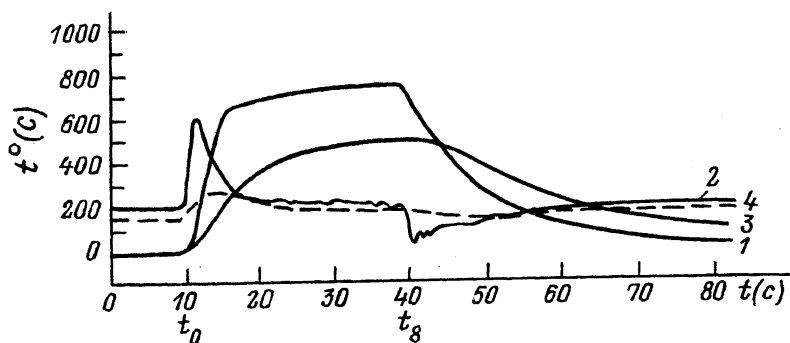


Рис. 1. Осциллограммы изменения температуры образцов и производных температуры по времени при воздействии на них непрерывного излучения CO_2 -лазера. 1, 2 — температура образца и ее производная по времени для образца массой 240 мг; 3, 4 — температура образца и ее производная по времени для образца массой 480 мг; t_0 — время соответствующее началу воздействия лазерного излучения на образец; t_8 — время соответствующее окончанию воздействия лазерного излучения на образец.

лазер в режиме непрерывной генерации со средней мощностью излучения ~ 40 Вт. Для приготовления смеси порошков предварительно производился весовой расчет каждого компонента смеси согласно стехиометрического состава: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ [1] при суммарной массе смеси 480 мг и 240 мг. Приготовленная смесь веществ гомогенизировалась путем тщательного механического перемешивания и перетирания. Далее смесь порошков опресовывалась в виде дисков диаметром 8 мм и толщиной 2 и 1 мм соответственно. Опресованные образцы-диски подвергались воздействию излучения непрерывного CO_2 лазера. Температура, при которой осуществлялся твердофазный синтез высокотемпературной сверхпроводящей керамики Y-Ba-Cu-O , составляла ~ 500 °C и ~ 800 °C соответственно для образцов массой 480 мг и 240 мг со скоростями разогрева ~ 50 град./с и ~ 150 град./с. Такие температурные режимы достигались при плотности мощности лазерного излучения на поверхности образца ~ 80 Вт/см². Измерение температуры и скорости разогрева образца при лазерном воздействии осуществлялось с помощью термопары из хромель-алюмели, сигнал с которой подавался на шлейфовый осциллограф. На рис. 1 представлены осциллограммы измерения температуры образцов и производных температуры по времени при воздействии на них непрерывного излучения CO_2 лазера. Время однократной экспозиции плоскости диска лазерным излучением составляло ~ 30 с, а общее время при двухсторонней экспозиции было

~1 мин и ~2 мин. При более длительном воздействии лазерным излучением с указанными параметрами на керамические образцы данной массы, наблюдалось плавление поверхности образца, что приводило к потере им сверхпроводящих свойств.

Синтезированные керамические образцы под действием непрерывного излучения CO_2 -лазера испытывались на наличие в них сверхпроводящей фазы. Для этой цели проводилось измерение электрического сопротивления образцов в диапазоне температур (238–9) К. При измерении электрического сопротивления образцов применялась четырехточечная схема подключения. Указанный диапазон температур достигался в криостате с использованием жидкого азота и гелия. На рис. 2 представлены температурные зависимости относительных значений электрических сопротивлений образцов в диапазоне температур (238–9) К. Из этих зависимостей видно, что с увеличением времени лазерного воздействия на образец от 30 с до 1 мин для каждой плоскости диска, наблюдается смещение начала падения относительного электрического сопротивления образца в область более высоких температур: от 44 К до 86 К. Такой характер поведения относительного значения электрического сопротивления образца указывает на наличие сверхпроводящей фазы в керамике $Y\text{-Ba-Cu-O}$. Для всех образцов при понижении температуры от 238 К до соответствующей точки максимума значения электрического сопротивления $R_m(T)$ наблюдается температурный ход зависимости электрического сопротивления, характерный для полупроводниковой фазы. Такой температурный ход электрического сопротивления образцов из керамики типа $Y\text{-Ba-Cu-O}$ обусловлен существованием в них как сверхпроводящей, так и полупроводниковой фазы, а возможно и металлической. Наличие весьма размытого сверхпроводящего перехода указывает на существование в образцах полупроводниковой фазы в значительных количествах. При понижении температуры образца до 9 К не наблюдается полного отсутствия электрического сопротивления: остаточное сопротивление составляло несколько десятых ома, а в некоторых образцах и несколько ом. Основная часть сверхпроводящей фазы керамики типа $Y\text{-Ba-Cu-O}$ при воздействии лазерного излучения на образец синтезируется на его поверхности, так как за относительно небольшие времена экспозиции (0.5–1.0 мин) молекулярный кислород, содержащийся в атмосфере, участвует в химической реакции, в основном только в поверхностной части образца с формированием стехиометрического состава керамики: $Y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$ ($\delta \approx 2.1$). Как показано в работе [3], была проведена идентификация сверхпроводящей фазы $Y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$ ($\delta \approx 2.1$) по данным рентгеноструктурного анализа. Кроме того, керамика типа $Y\text{-Ba-Cu-O}$ содержит и полупроводниковую фазу $Y_2\text{BaCuO}_5$. Таким образом, результаты эксперимента в настоящей работе достаточно обоснованно объясняются тем, что в образцах наряду со сверхпроводящей фазой в керамике типа $Y\text{-Ba-Cu-O}$, ввиду быстрого процесса лазерного синтеза, образуется и полупроводниковая фаза из-за дефицита молекулярного кислорода, вступающего в реакцию не во всем объеме образца. Доста-

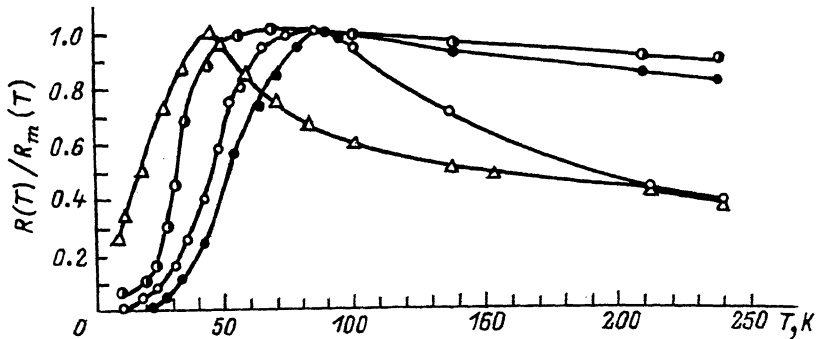
$\Delta 1, \circ 2, \circ 3, \bullet 4$ 

Рис. 2. Температурные зависимости относительных значений электрических сопротивлений образцов в диапазоне температур: (238–9) К. 1, 4 – образец получен из смеси порошков Y_2O_3 , BaO , CuO при времени экспозиции каждой из плоскостей диска лазерным излучением соответственно 30 с и 1 мин; 2, 3 – образец получен из смеси порошков Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO при времени экспозиции каждой из плоскостей диска лазерным излучением соответственно 30 с и 1 мин.

точно заметить [4], что обычный твердофазный синтез высокотемпературной сверхпроводящей керамики типа $Y-Ba-Cu-O$ осуществляется в потоке кислорода в течение 16 часов с предварительным нагреванием при температуре $\sim 700^\circ C$ в течение 14 часов с последующим охлаждением образцов до $200^\circ C$.

В заключение следует отметить, что твердофазный синтез высокотемпературной сверхпроводящей керамики типа $Y-Ba-Cu-O$ под действием непрерывного излучения CO_2 лазера по сравнению с обычным синтезом, проводимым гетерогенным термическим разогревом, обладает несомненным преимуществом ввиду существенно более коротких времен синтеза. Следовательно, лазерный синтез керамики на основе металлооксидов может быть применен для скоростного получения высокотемпературной сверхпроводящей фазы на поверхности материалов. При разрешении вопроса, связанного с более интенсивным участием молекулярного кислорода в реакциях твердофазного синтеза во всем объеме образца, может быть решена задача по твердофазному скоростному лазерному синтезу сверхпроводящей фазы во всем объеме образца, а не только на его поверхности.

Л и т е р а т у р а

- [1] Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L.,

- Huang Z.J., Wang Y.Q., Chu C.W. - Phys. Rev. Lett., 1987, v. 58, N 9, p. 908-910.
- [2] Стейнфелд Дж. Индуцируемые лазером химические процессы. М.: Мир, 1984. 306 с.
- [3] Cava R.J., Batlogg B., Van Dover R.B., Murphy D.W., Sunshine S., Siegrist T., Remeika J.P., Rietman E.A., Zahurak Z., and Espinosa G.P. - Phys. Rev. Lett., 1987, v. 58, N 16, p. 1676-1679.
- [4] Thomas G.A., Ng H.K., Millis A.J., Bhatt R.N., Cava R.J., Rietman E.A., Johnson D.W., Espinosa G.P., and Vandenberg J.M. - Phys. Rev. B, 1987, v. 36, N 1, p. 846-849.

Институт металлофизики
АН УССР, Киев

Поступило в Редакцию
23 мая 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 20 26 октября 1988 г.

ФОТОАКУСТИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ В ГИРОТРОПНЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Г.С. Митюрич, В.П. Зеленый

Воздействие модулированного по амплитуде оптического излучения на пьезоэлектрическую керамику приводило, как показано в [1], к индуцированию в последней низкочастотного звукового сигнала; при этом исследуемый образец являлся одновременно и детектором фотоакустического (ФА) сигнала.

Известно [2], что пьезоэлектрические свойства обнаруживают исключительно нецентросимметричные кристаллы, многие из которых обладают естественной или вынужденной (эффект Фарадея) гиротропией [3].

В настоящем сообщении исследованы особенности ФА преобразования в естественно гиротропных пьезоэлектрических кристаллах различных классов симметрии.

Рассмотрение основано на использовании соотношений типа Дюгамеля - Неймана [4]

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= c_{ijkl}^E \epsilon_{kl} - e_{ijm}^T E_m - \lambda_{ij}^E \theta, \\ D_i &= e_{ijk}^T \epsilon_{jk} + \epsilon_{ij}^S E_j + p_i^S \theta, \end{aligned} \quad (1)$$

где c_{ijkl}^E , e_{ijm}^T - тензоры коэффициентов упругости и пьезоэлектрических констант, p_i^S - пьезоэлектрические коэффициенты, λ_{ij}^E , ϵ_{ij}^S -