

05;4
©1995ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ
СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ТЕКСТУРИРОВАННОЙ
КЕРАМИКИ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ *М.С.Пайзуллаханов, М.У.Каланов, В.М.Рустамова*

Известно, что керамические образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ являются чувствительными к воздействию температуры, воды и углекислого газа [1-3]. В [4] изучено влияние закалки и низкотемпературного отжига на электросопротивление (ρ) и T_c сверхпроводящей керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Обнаружено существенное изменение ρ , T_c и ΔT в интервале температур закалки $T_s = 550-800$ К. Роли текстурированности в процессах термической деградации должного внимания уделено не было. Поэтому исследование эффектов термической обработки в температурном интервале $20-700^\circ\text{C}$ текстурированной керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ представляется актуаль-

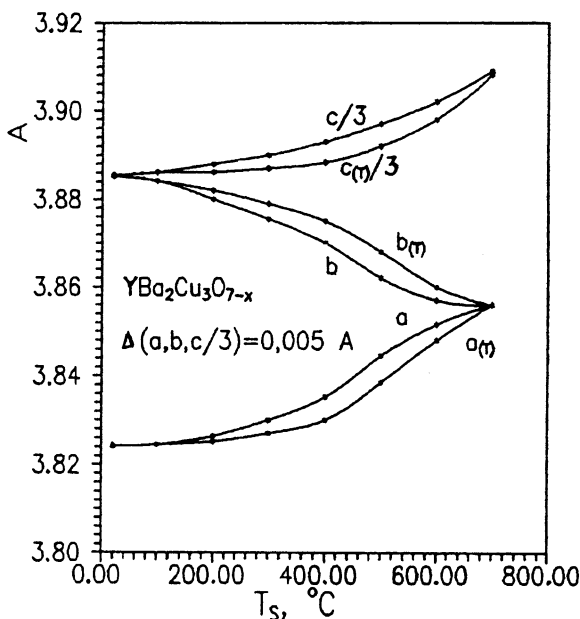


Рис. 1. Зависимости параметров решетки a , b , $c/3$ от температуры обработки T_s изотропных и текстурированных (с меткой "Т") образцов керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

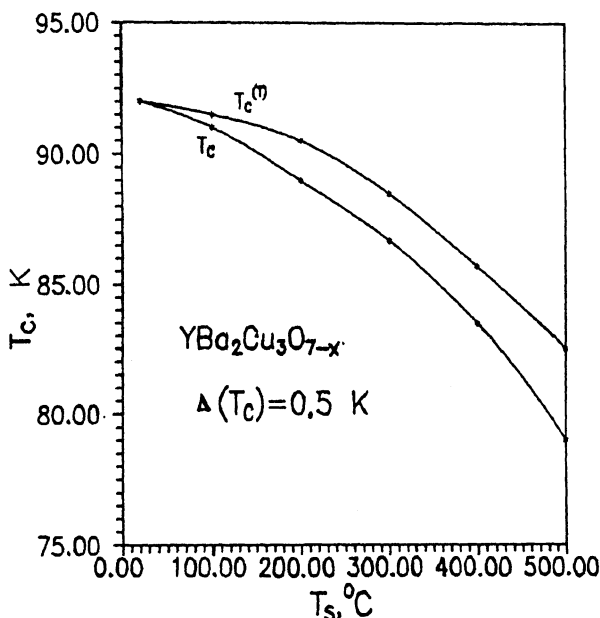


Рис. 2. Зависимости температуры сверхпроводящего перехода T_c от температуры обработки T_s изотропных и текстурированных (меткой "т") образцов керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

ным. Нами изготавливались изотропные и текстурированные образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [5]. Степень текстурированности составляла 0.60 [6]. Температура сверхпроводящего перехода для исходных образцов составляла 92 К при ширине 2 К, содержание кислорода ~ 6.92 . Образцы подвергались термообработке на воздухе в интервале температур 100–700 $^{\circ}\text{C}$ с шагом 100 $^{\circ}\text{C}$, включающей нагрев со скоростью 100 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры обработки, выдержку в течение 0.5 ч и закаливание в жидком азоте.

Фазовый состав, структурные и электрофизические параметры образцов (как исходных, так и обработанных) приведены в таблице. На рис. 1 и 4 показаны зависимости параметров решетки a , b , $c/3$, удельного сопротивления ρ от температуры обработки T_s для изотропных и текстурированных (с меткой "т") образцов. Зависимости температуры и ширины сверхпроводящего перехода (T_c и ΔT) от T_s приведены на рис. 2 и 3 соответственно.

Из таблицы видно, что фазовый состав образцов как изотропных, так и текстурированных, почти не меняется после термической обработки вплоть до 700 $^{\circ}\text{C}$. Объемная доля всех примесных фаз (как результат термодегградации) в изотропных образцах в совокупности не превыша-

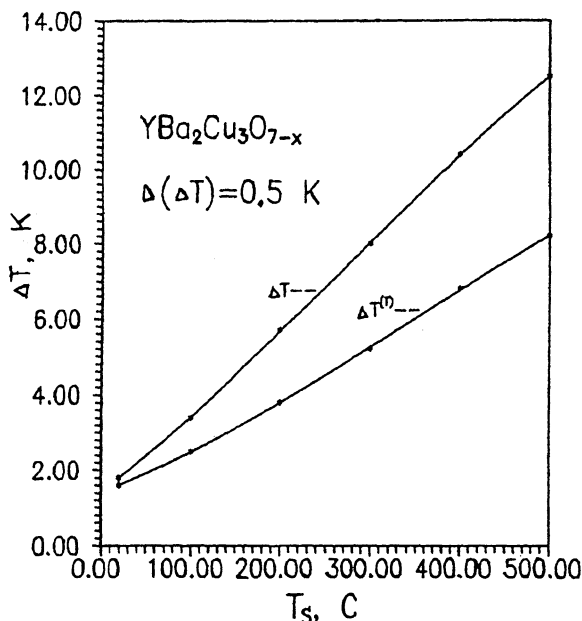


Рис. 3. Зависимости ширины сверхпроводящего перехода ΔT от температуры обработки T_s изотропных и текстурированных (с меткой "т") образцов керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

ет 6% (для текстурированных — 2.5%) даже после термической обработки при 700°C . С увеличением T_s наблюдается рост значений отношения интенсивностей дублетов и (I_{012}/I_{102}), характеризующего изменение содержания кислорода на приповерхностных слоях и межзеренных зонах объема. Увеличение же x по мере роста T_s свидетельствует об уменьшении содержания кислорода в элементарной ячейке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Особенно большое увеличение x наблюдается при температуре 400°C и выше на изотропных образцах.

На зависимостях параметров решетки a , b , $c/3$ от T_s наблюдается немонотонное изменение их по мере роста температуры обработки (рис. 1). Их характер различен на двух температурных интервалах, а именно слабый на I и сильный на II. Протяженность I интервала в зависимости от типа образцов составляет $20\text{--}200^\circ\text{C}$ (для изотропных) и $20\text{--}400^\circ\text{C}$ (для текстурированных). Уменьшение содержания кислорода (см. таблицу) приводит к изменениям параметров решетки, в особенности параметра $c/3$. По мере дальнейшего роста температуры обработки ($T_s \rightarrow 700^\circ\text{C}$, второй температурный интервал) наблюдаются сильные изменения содержания кислорода, параметров решетки a , b , $c/3$. При температуре $T_s = 700^\circ\text{C}$ наблюдается $x = 0.45$ и $a \sim b$ сви-

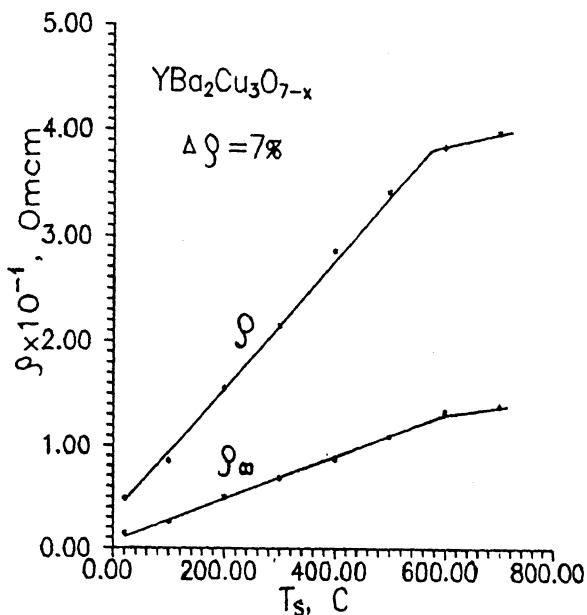


Рис. 4. Зависимости удельного электросопротивления ρ от температуры обработки T_s изотропных и текстурированных (с меткой "т") образцов керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

детельствующие о переходе системы из орторомбической симметрии в тетрагональную.

Из рис. 2 и 3 видно, что с ростом T_s наблюдается немонотонное уменьшение T_c и почти линейный рост ΔT . Рост ΔT хорошо описывается выражением $\Delta T = k\Delta T_0$, где ΔT_0 , ΔT — ширины сверхпроводящего перехода до и после термической обработки при T_s , k — коэффициент пропорциональности, равный $0.016 \cdot \text{град}^{-1}$ для изотропных и $0.007 \cdot \text{град}^{-1}$ для текстурированных образцов. Что касается $\rho(T_s)$, то она линейна в интервале $100-600^\circ\text{C}$ и имеет плато в области $600-700^\circ\text{C}$ для обоих типов образцов (рис. 4). Линейный рост ρ описывается уравнением $\rho = k\rho_0$, где ρ_0 и ρ — удельные сопротивления в нормальном состоянии до и после термической обработки при T_s , k — коэффициент пропорциональности, равный $4.24 \cdot 10^{-2} \cdot \text{град}^{-1}$ для изотропных и $1.16 \cdot 10^{-2} \cdot \text{град}^{-1}$ для текстурированных образцов. Увеличение ρ по мере роста T_s может быть связано с уменьшением подвижности носителей тока, обусловленным дополнительным рассеянием на новообразованных термообработкой центрах.

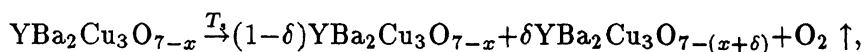
Полученные результаты могут быть объяснены в рамках следующего предположения. В течение кратковре-

Структурные и сверхпроводящие параметры образцов
 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, обработанных при различных температурах

N	Типы образцов							
	Изотропные				Текстурированные			
	$T_s, ^\circ C$	Состав	$\frac{I_{012}}{I_{102}}$	x	$T_s, ^\circ C$	Состав	$\frac{I_{012}}{I_{102}}$	x
1	20	1-2-3	0.64	0.06	20	1-2-3	0.62	0.06
2	100	1-2-3	0.70	0.07	100	1-2-3	0.63	0.06
3	200	1-2-3	0.72	0.09	200	1-2-3	0.65	0.07
4	300	1-2-3	0.78	0.11	300	1-2-3	0.70	0.08
		BaCO ₃ 0.5*, 02*						
5	400	1-2-3	0.87	0.16	400	1-2-3	0.76	0.09
		BaCO ₃ 0.5*, 02*						
		CuO*						
6	500	1-2-3	0.94	0.22	500	1-2-3	0.82	0.15
		BaCO ₃ CuO, CuO*				BaCO ₃ *		
		0.5*, 02*						
7	600	1-2-3	1.22	0.32	600	1-2-3	0.96	0.26
		BaCO ₃ CuO				BaCO ₃ CuO		
		0.5*, 02*				05*, 02*		
8	700	1-2-3	1.56	0.46	700	1-2-3	1.38	0.44
		BaCO ₃ CuO				BaCO ₃ CuO		
		05,02				0.5*, 02*		

Примечание. Символ (*) означает малое содержание указанных фаз, что определялось по следам таких фаз на рентгенограмме. 05 соответствует фазе Y_2BaCuO_5 , а 02 — $BaCuO_2$.

менной (0.5 ч) высокотемпературной обработки в керамических образцах $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ протекает квазихимический процесс, описываемый уравнением



где δ — параметр квазихимического процесса, который характеризует относительную долю образовавшейся фазы. Поскольку в приповерхностном слое и на границах гранул

ионы кислорода находятся в слабосвязанном состоянии, вероятность указанного процесса в этих областях достаточно большая. В результате термостимулированная десорбция кислорода приводит к образованию фазы с уменьшенным содержанием кислорода, преимущественно на приповерхности и границах гранул.

В текстурированных образцах, в отличие от изотропных, преимущественная ориентация кристаллитов укрепляет связь между ними и приводит к увеличению плотности материала с прочными межзеренными границами. Концентрация пор в текстурированных образцах гораздо меньше, чем в изотропных. В силу этого степень деградации текстурированных образцов в первом температурном интервале намного понижена по сравнению с изотропными. Во второй стадии темп деградации независимо от микроструктуры сильно возрастает, охватывая все больший объем сверхпроводящих зерен, и при $T_s = 700^\circ\text{C}$ зерна уже не являются сверхпроводящими.

Список литературы

- [1] Nakada J., Sato S. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 5. P. L697-L698.
- [2] Yan M.F., Barns R.L. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 7. P. 532-534.
- [3] Dominec J., Smreka L. // Solid State Comm. 1988. V. 65. N 5.
- [4] Мамалуй А.А., Полатник Л.С. // ФТТ. 1990. Т. 32. В. 10.
- [5] Пайзуллаханов М.С., Каланов М.У. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 4.
- [6] Takenaka T., Noda H. // Jap. J. of Appl. Phys. 1988. V. 27. N 7. P. L1209-L1212.

Институт ядерной физики АН РУз
Ташкент

Поступило в Редакцию
26 сентября 1994 г.