

УДК 537.312.62

© 1992

ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАКАЛКИ НА T_c И СУБСТРУКТУРНАЯ ТЕРМОАКТИВНОСТЬ КЕРАМИКИ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

А. А. Мамалуй, Л. С. Палатник

Изучено влияние низкотемпературной и высокотемпературной закалки на T_c керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (I). Обнаружено повышение T_c на $\Delta T_c = 6 \div 8$ К после низкотемпературной закалки от $T_a = 140 \div 150$ К. Определены режимы термообработок, позволяющие выделить эффекты релаксации неравновесной решетки I после закалки и получить состояние I с повышенным значением $T_c^{\max} = 105$ К. Наблюдаемые эффекты обсуждены в рамках представлений о диффузионных процессах в кислородной подсистеме и формировании вакансионных сверхструктур.

Проблема устойчивости решетки ВТСП в области температур, предшествующих сверхпроводящему состоянию, характеризуется рядом особенностей по сравнению с традиционными сверхпроводниками. Для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ — это наличие более резко выраженных, чем в соединениях со структурой β -W, низкоразмерных мотивов в решетке (медь-кислородные плоскости и цепочки) и большое количество стехиометрических вакансий в кислородной подсистеме [1-3]. Кислородные вакансии могут находиться в разупорядоченном или упорядоченном состоянии (в виде сверхструктуры) [4, 5]. Наличие легко термоактивируемой кислородной подсистемы позволяет с помощью быстрого охлаждения (закалки) изменять ее субструктурное состояние, оказывающее существенное влияние на критические параметры ВТСП (например, на T_c [6]).

Настоящая работа посвящена исследованию влияния низкотемпературной закалки на температуру сверхпроводящего перехода T_c керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и изучению обратимых и необратимых субструктурных явлений, происходящих в области температур $T_c < T < 200$ К.

Изучение разнообразных субструктурных явлений представляется очень важным для коренного улучшения физико-механических и физико-химических свойств и критических характеристик массивных поликристаллических изделий из керамики ВТСП.

Образцы синтезировались по стандартной технологии [7] и после соответствующих термических процедур представляли собой поликристаллические объекты с орторомбической решеткой.

Размеры кристаллов $L \sim 1$ мкм, периоды орторомбической решетки: $a = 3.82_{\pm 1}$, $b = 3.89_{0 \pm 2}$, $c = 11.68_{5 \pm 4}$ Å. Объем элементарной ячейки ВТСП ≈ 173.5 Å³, что соответствует значениям $\delta \approx 0.1 \div 0.2$ [1, 2]. Критическая температура образцов в исходном (и) состоянии (до проведения экспериментов по низкотемпературной закалке $T_c^i = 89 \div 92.4$ К.

Из таблеток керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ механически вырезались образцы в форме прямоугольных пластин $15 \times 3 \times 0.5$ мм, к которым с помощью клеевой проводящей пасты на основе серебра крепились токовые и потенциальные подводы. Для стабильности качества электрических контактов при последующей термо-

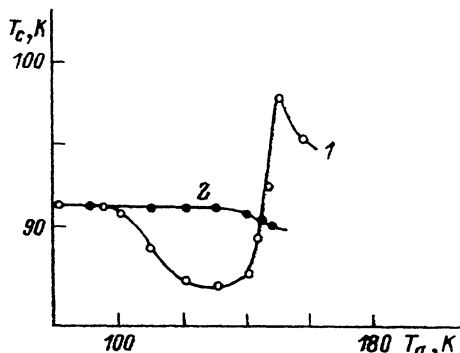
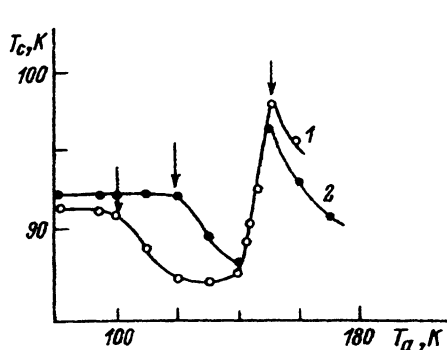


Рис. 1. Зависимости T_c от температуры заковки T_a исследуемой керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\Delta\tau = 10$ мин). $T_c^a = 91.2$ (1), 92.4 К (2).

Рис. 2. Зависимости T_c от температуры заковки при разных временах выдержки при температуре заковки T_a . $\Delta\tau = 10$ (1), 2 мин (2).

обработке образцы с контактами предварительно выдерживали при температуре T_0 , заметно превышающей максимальную температуру заковки T_q .

Закалка осуществлялась от области температур $T_a = 100 \div 200$ и $T_q = 500 \div 800$ К (области существования орторомбической фазы) до температур жидкого азота внутри разгерметизированной измерительной ячейки [8]. Конструкция ячейки позволяла измерять температурную зависимость электросопротивления в области сверхпроводящего перехода закаленных образцов без промежуточного разогрева после заковки. Уровень термостабилизации в процессе измерений составлял $\Delta T \sim 10^{-3}$ К. Температура измерялась стандартным платиновым термометром электросопротивления с точностью 10^{-4} К. Измерения электросопротивления осуществлялись на постоянном токе по компенсационной схеме четырехзондовым способом с помощью потенциометра Р-363. Измерительный ток составлял 2 мА.

При низкотемпературной закалке от $100-200$ К каждый закалочный термодикл осуществлялся в изохронном режиме: после измерения значений T_c образец нагревался до температуры T_a , выдерживался в течение промежутка времени $\Delta\tau$ и затем снова охлаждался до азотной температуры. После каждого закалочного термодикла повторялось измерение T_c . Значение T_a последовательно повышалось в каждом последующем цикле. Величина $\Delta\tau$ оставалась неизменной для каждой серии.

При высокотемпературной закалке от температуры T_q в диапазоне $500-800$ К образцы предварительно отжигались при той же температуре T_q перед каждой закалкой. После отжига образцы медленно охлаждались со скоростью $\approx 10^{-1}$ К/с. При высокотемпературной закалке скорость охлаждения составляла $\approx 8 \times 10^2$ К/с, а при низкотемпературной ≈ 10 К/с. Реализуемая скорость охлаждения при высокотемпературной закалке практически исключала возможность возникновения заметных термических напряжений в закаленном состоянии исследуемых образцов толщиной 0.5 мм.

Для корректного изучения влияния заковки на исследуемые свойства объектов ВТСП при низких температурах необходимо проводить экспериментальные серии на одном и том же образце, многократно и обратимо изменяя его субструктурное состояние с помощью термообработки. На рис. 1 представлены зависимости T_c керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ от температуры заковки при фиксированном значении времени выдержки $\Delta\tau = 10$ мин. На кривых 1 и 2, которые отличаются исходными значениями $T_c^a = 91.2 \pm 0.1$ и 92.4 ± 0.1 К в незакаленном состоянии, четко наблюдается увеличение значений T_c до 96.5 и 98 К при температурах заковки $T_a = 140 \div 150$ К. Температура начальной стадии изменений T_c (уменьшение,

предшествующее последующему росту) понижается с уменьшением значения исходной T_c^* .

На рис. 2 представлены зависимости T_c от температуры закалки T_a при различных временах выдержки: $\Delta t = 10$ (кривая 1) и 2 мин (кривая 2). Как видно из рис. 2, при выдержках $\Delta t = 10$ мин наблюдаются весьма существенные изменения T_c : сначала уменьшение до $T_c = 87.8$ К при $T_a = 130$ К, затем резкое повышение до $T_c = 98$ К при $T_a = 150$ К. Выдержки $\Delta t = 2$ мин при тех же температурах T_a закалки оказались явно недостаточными для значительных изменений T_c . При $\Delta t = 2$ мин начальный этап — слабое уменьшение T_c — обнаруживается при $T_a = 140$ К (т. е. «с опозданием» примерно на 40 К). Следует отметить, что обнаруженный эффект резкого повышения T_c до 98 К после низкотемпературной закалки ($T_a = 150$ К, $\Delta t = 10$ мин) оказывается неустойчивым. После отжига в течение 10 мин при температуре 100 К наступает явление «возврата» — релаксация метастабильного состояния: снижение T_c от 96—98 К до исходного значения T_c^* .

Подобные термически активируемые процессы закалочного прироста T_c , а затем «возврата» к исходным значениям T_c^* наблюдались нами еще в работе [6]. При фиксации высокотемпературного термодинамически равновесного субструктурного состояния в области температур 500—800 К с помощью закалки до 77 К наблюдалось повышение T_c , нелинейно изменяющееся с температурой T_q закалки. При отогреве до 100—110 К осуществлялись термически активируемые процессы «возврата» закалочного прироста T_c и электросопротивления. Обнаруженные в данной работе изменения T_c имеют аналогичный, но более резко выраженный характер. В связи с этим возникает потребность изучения возможности отделения эффектов релаксации после высокотемпературной закалки от эффектов низкотемпературной закалки. Особый интерес представляла возможность обнаружения режимов высокотемпературной и низкотемпературной закалок, при которых эффекты повышения T_c могли бы суммироваться.

Проведенное экспериментальное исследование влияния низкотемпературной закалки на T_c образцов исследуемой керамики после закалки от высоких температур при вариации температур закалки позволило определить условия, при которых проявляются два типа кривых (рис. 3). На рис. 3 (кривая 1) представлен образец, в котором удалось достигнуть максимального значения $T_c = 105$ К после высокотемпературной закалки ($T_q = 670$ К) и последующей низкотемпературной закалки ($T_a = 150$ К, $\Delta t = 10$ мин). Однако в области $T_a = 150 \div 170$ К вместо повышения наблюдается даже заметное понижение T_c против исходного значения T_c^* . Кривой 2 представлен другой тип изменений T_c после высокотемпературной закалки $T_q = 630$ К и последующей низкотемпературной закалки при тех же, что и для кривой 1, значениях T_a и $\Delta t = 10$ мин. В этом случае эффект повышения T_c менее значительный, чем на кривой 1. Однако снижения T_c (против исходного T_c^*) не обнаружено в том же диапазоне T_a (от 90 до 170 К). Как видно, общий эффект изменения (повышения) T_c зависит и от высокотемпературной T_q , и от низкотемпературной T_a закалки.

На рис. 4 представлена серия кривых резистивных переходов в сверхпроводящее состояние образцов исследуемой керамики после высокотемпературной закалки ($T_q = 670$ К) и последующей выдержки ($\Delta t = 10$ мин) и низкотемпературной закалки при температурах T_a от 100 до 200 К. Как видно, наиболее высокие значения T_c и наименьшая ширина перехода ΔT_c достигаются в диапазоне закалочных температур $T_a = 130 \div 150$ К. Вне этого диапазона ниже 120 К эффект повышения T_c заметно ослабевает, а выше 170 К исходное значение T_c^* даже снижается. Максимальное значение T_c для приведенного образца составляет 102.5 К. Отметим, что кривой с максимальным значением T_c соответствует минимальное значение электросопротивления в нормальном состоянии образца. Обнаруженные

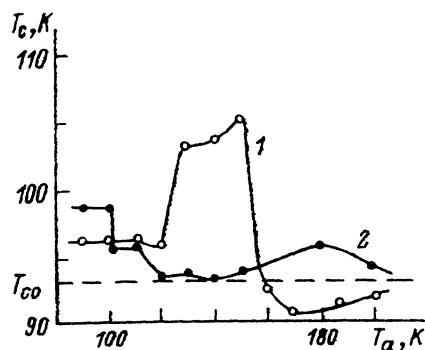


Рис. 3. Характерные кривые зависимости T_c от температуры T_α низкотемпературной закалки образцов, подвергнутых предварительно высокотемпературной закалке, от различных температур. $T_q = 670$ (1), 630 K (2).

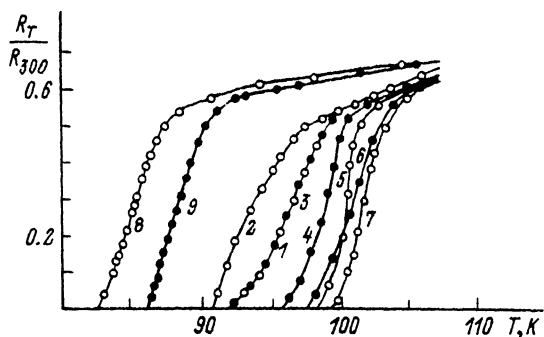


Рис. 4. Характерные кривые резистивных переходов в сверхпроводящее состояние образца, подвергнутого предварительной высокотемпературной закалке ($T_q = 670$ K) и последующей низкотемпературной закалке ($T_c^{II} = 92.4$ K).

1 — после высокотемпературной закалки; 2—9 — после низкотемпературных закалок от $T_q = 100-200$ K; $T_c = 102.5$ K. 1 — 670, 2 — 100, 3 — 110, 4 — 120, 5 — 130, 6 — 140, 7 — 150, 8 — 176, 9 — 200 K.

нами обратимые и необратимые эффекты увеличения или уменьшения критической температуры T_c сверхпроводящего перехода, а также явления «возврата» T_c к исходному значению T_c^I , процессы частичного или полного субструктурного старения и т. п. в керамиках $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в зависимости от температуры T_α и времени выдержки Δt низкотемпературной закалки ($T_\alpha = 100-200$ K) можно трактовать на основе предлагаемой ниже субструктурной модели керамики ВТСП. Довольно обширный диапазон значений δ (от 0.1 до 0.4 и больший) в соединениях ВТСП типа $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, фигурирующих в экспериментальных работах многих авторов [1-3, 8-11], позволяет предположить, что не все кислородные вакансии \square принимают непосредственное активное участие в формировании ВТСП свойств в подобных соединениях. Величину δ следует рассматривать как сумму

$$\delta = \alpha + \beta + \gamma,$$

где α — концентрация кислородных вакансий \square в «главной» подрешетке I монокристалла ВТСП (в линейной или плоской), содержащей атомы Cu, O и \square , ответственной за сверхпроводящие свойства; β — концентрация вакансий во второй «вспомогательной» подрешетке II монокристалла ВТСП, применяющей в определенных условиях активное участие в снабжении подрешетки I «недостающими» ей атомами O или вакансиями \square путем взаимного их обмена за счет микродиффузионных процессов на малых расстояниях R , не превышающих размеры элементарной ячейки ВТСП. Иными словами, подрешетка II монокристалла ВТСП может выполнять функцию «насоса», нагнетающего в подрешетку I или высасывающего из нее атомы O или вакансии \square . Наряду с этим подрешетка II может способствовать процессу упорядочения (или разупорядочения) вакансионной подрешетки I; γ — концентрация вакансий \square , расположенных в исследуемых образцах вне объемов сверхпроводящих монокристаллов, а именно на границах между зернами, кристаллитами, ОКР, доменами, на двойниковых границах, дислокациях и т. п.

Таким образом, в интервале $T = 4-1300$ K в зависимости от температуры T система $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (или другие известные соединения ВТСП) может находиться в четырех субструктурных состояниях.

1) ВТСП состоянии, $T < T_c$. Положения атомов кислорода (вакансий \square) практически сохраняются строго зафиксированными в подрешетках I, II и на «границах» ($\alpha = \text{const}$, $\beta = \text{const}$, $\gamma = \text{const}$, $\delta = \text{const}$).

2) Закрытая (изолированная) система, $T_c < T \leq 300$ К. В ней возможны микродиффузионные процессы перемещения (обмена) атомов O (вакансий \square) на малых расстояниях $R < C$ — в пределах одной или нескольких элементарных ячеек монокристалла ВТСП ($\alpha \neq \text{const}$, $\beta \neq \text{const}$, $\alpha + \beta = \text{const}$, $\gamma = \text{const}$, $\delta = \alpha + \beta + \gamma = \text{const}$).

3) Полуоткрытая система, $300 \text{ К} \leq T \leq 700 \text{ К}$. Приток атомов O или вакансий \square в основную подрешетку I на расстояниях R : $C \ll R \ll L$ (где L — размеры образцов) может осуществляться не только с помощью подрешетки II, но и за счет границ между соседними монокристаллами ВТСП (между зернами, кристаллитами и т. п.), расположенными внутри всего объема образца ($\alpha \neq \text{const}$, $\beta \neq \text{const}$, $\gamma \neq \text{const}$, $\alpha + \beta + \gamma = \delta = \text{const}$).

4) Система открытая, $T \geq 700$ К. Приток атомов O или вакансий \square в подрешетки I и II на расстояниях R : $C \ll R \leq L$ может осуществляться за счет макродиффузионных процессов взаимодействия образца через его поверхность с внешней средой (газ, форвакуум и проч.), включая существенные изменения структуры и фазового состава образца: превращение тетрагональной решетки в ромбическую и т. п. ($\alpha \neq \text{const}$, $\beta \neq \text{const}$, $\gamma \neq \text{const}$, $\delta = \alpha + \beta + \gamma = \text{const}$). Отметим, что указанные численные интервалы температур характерных субструктурных состояний $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ следует считать условными. Они зависят как от химического состава ВТСП, так и от метода их синтеза.

В заключение выражаем благодарность П. В. Биляю и В. В. Прыткину за помощь в экспериментальной работе.

Работа выполнена в рамках программы ГКНТ «Высокотемпературная сверхпроводимость», проект № 308.

Список литературы

- [1] Гинзберг Д. М., Саламон М. Б., Малоземофф А. П. и др. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М.: Мир, 1990. 544 с.
- [2] Рао Ч. Н. Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск: Наука, 1990. 520 с.
- [3] Швейкин Г. Г., Губанов В. А., Фотиев А. А., Базунов Г. В., Евдокимов А. А. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М.: Наука, 1990. 240 с.
- [4] Reyes-Gasga J., Krekels T., Van Tendeloo G., Van Landuyt J., Bruggink W. H., Werveij M., Amelinks S. // Sol. State. Comm. 1989. V. 71. N 4. P. 269—273.
- [5] Van Tendeloo G., Krekels T., Van Landuyt J. et al. // Physica C. 1989. V. 162—163. P. 945—946.
- [6] Мамалуй А. А., Палатник Л. С., Биляй П. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 2933—2937.
- [7] Грабой И. Э., Кауль А. Р. // Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников. Сер. химия твердого тела. 1988. С. 1—87.
- [8] Мамалуй А. А., Медяник А. Н. // ПТЭ. 1981. № 5. С. 217—219.
- [9] Головашкин А. И., Иваненко О. М., Лейтус Г. И. и др. // Письма в ЖЭТФ. Т. 46. № 8. С. 327—325.
- [10] Сухаревский Б. Я., Цыбульский Е. О. и др. // ФНТ. 1988. Т. 14. № 10. С. 1108—1112.

Харьковский политехнический институт

Поступило в Редакцию
5 августа 1991 г.

В окончательной редакции
14 апреля 1992 г.