

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ $XBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($X=Y, Eu$) НА ИХ ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА

И. Г. Гусаковская, С. И. Пуримова, А. Е. Укше, В. В. Ткачев, Л. О. Атовмян

Методика эксперимента

С помощью калориметрического и резистивного методов были изучены образцы поликристаллических керамик $XBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, где $X=Y, Eu$. Для контроля чистоты фазы образцов нами сняты дебаэграммы при стандартных условиях в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ при комнатной температуре. Сравнение полученных распределений интенсивности с литературными данными [1] позволяет сделать вывод, что все образцы находятся в фазе орто-1, имеющей ряд характерных максимумов в области углов 2θ 23.47 и 58° . Посторонних максимумов, превышающих фон, не наблюдается.

Образцы исследованы на сканирующем микрокалориметре типа Кальве по методике, описанной в [2]. Один стандартный калориметрический цикл (СКЦ), включающий охлаждение и разогрев образца, осуществлялся в течение двух суток. Одновременно в калориметре на этих же образцах изучалась зависимость электрического сопротивления R керамик от температуры. Измерения проводились по четырехэлектродной схеме при токе 1 мА, контакты из индия нанесены на образцы ультразвуковой пайкой. Измерения сопротивления при разогреве образцов от 77 К проводились не только в калориметре, где скорость разогрева ~ 0.1 град/мин, но и в специальном криостате со средней скоростью 1 град/мин. Во время всего периода измерений образцы были плотно закрыты в калориметрической кювете. Дебаэграммы исходных образцов и образцов после проведения калориметрических и резистивных измерений идентичны.

Результаты эксперимента и их обсуждение

В [2] мы предположили, что установленная нами кинетическая природа несверхпроводящего фазового перехода при ~ 240 К в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ может быть причиной нестабильного возрастания температуры сверхпроводящего перехода от 90 до ~ 130 К, обнаруженного в ряде работ [3, 4] при температурном циклировании данной керамики. Целью данного исследования было установление этой связи как для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ образцов, так и для керамических материалов с ионами Eu^{+3} , поскольку наши калориметрические исследования (см. ниже) обнаружили в Eu керамике аналогичный несверхпроводящий кинетический фазовый переход.

С другой стороны, с помощью резистивных измерений можно выявить какие-либо иные температурные области, связанные с возможным изменением проводящих свойств изучаемых керамик, и установить стабильность этих свойств под влиянием температурной обработки керамик.

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. а) Образец 8. Калориметрическое изучение образца показало, что тепловые его свойства аналогичны свойствам ранее изученных образцов [2] — имеется эндотермический кинетический несверхпроводящий фазовый переход в области температур ~ 240 К, положение и величина теплового эффекта которого являются функцией предыстории керамики (скоростей охлаждения и разогрева, условий отжига и закалки). При параллельном исследовании зависимостей $R(T)$ (рис. 1, кривая 1) установлено, что температура СП перехода, равная 92 К, не связана со свойствами несверхпроводящего кинетического перехода (T_k СП определяется как температура, при которой $R=0$). Большое количество экспериментов по выявлению связи T_k СП с несверхпроводящим переходом было проведено не только на образце 8, но и на образцах, изученных в [2]. Во всех случаях такая связь отсутствует. В течение примерно месяца исследований каждого образца иттриевой керамики не замечено каких-либо изменений в величине T_k СП.

б) Образец 9. Образец охарактеризован повышенным содержанием кислорода в формульной единице $YBa_2Cu_3O_{6.94}$.

При калориметрическом анализе образца 9 на термограмме разогрева (скорость разогрева ~ 0.1 град/мин) в интервале температур 77—300 К отсутствует несверхпроводящий фазовый эндотермический переход, характерный для всех остальных изученных иттриевых керамик. Зависимость $R(T)$ этого образца также имеет резко отличный от остальных керамик характер (рис. 1, кривая 2): с понижением температуры от 300 К сопротивление монотонно растет

(полупроводниковый характер) до максимального значения при 91 К, а затем, хотя и незначительно по абсолютной величине, но круто понижается до 77 К, оставаясь при 77 К существенно выше значения R при 300 К. Полупроводниковые свойства иттриевой и европиевой керамики, не имеющих дефицита по кислороду ($7-\delta=6.92$), отмечены и в ряде литературных работ [5, 6], авторы которых связывают эти свойства с малыми примесями тетрагональной фазы, возникающей при неполном упорядочении редкоземельных и бариевых ионов. Эта фаза в [5, 6] была определена Ритвельдовским анализом.

Отсутствие $R=0$ до 77 К в зависимости $R(T)$ для образца 9 и вытравливание его из магнитного поля при 77 К позволяют сделать вывод, что эта керамика представляет собой систему сверхпроводящих кристаллитов фазы орто-1 со значительным межзеренным сопротивлением.

$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Исходная европиевая керамика является сверхпроводником при $T \leq 87$ К. При разогреве образца керамики в калориметре от 77 до 300 К в области 267 К едва заметен небольшой эндотермический переход, лежащий практически в пределах «шума» калориметра. Отжиги и закалки образца вблизи этого перехода не изменяют величины T_k СП исходной керамики. Однако мы обнаружили, что закалка образца до 77 К от температур, указанных на рис. 2 (кривая 2) стрелками, меняет величину T_k СП исходного образца весьма заметно — от 78 до 95 К (на рис. 2 кривая 1 — зависимость $R(T)$ образца, кривая 2 — зависимость от температуры эдс на контактах, кривая 3 — изменение скорости разогрева с температурой). Из рис. 2 видно, что максимумы кривых 2 и 3 разделены интервалом температур $\sim 30^\circ$. Поэтому температурная зависимость контактной эдс обусловлена, видимо, изменением характера проводящих свойств керамики. Как показали наши измерения, градиент темпера-

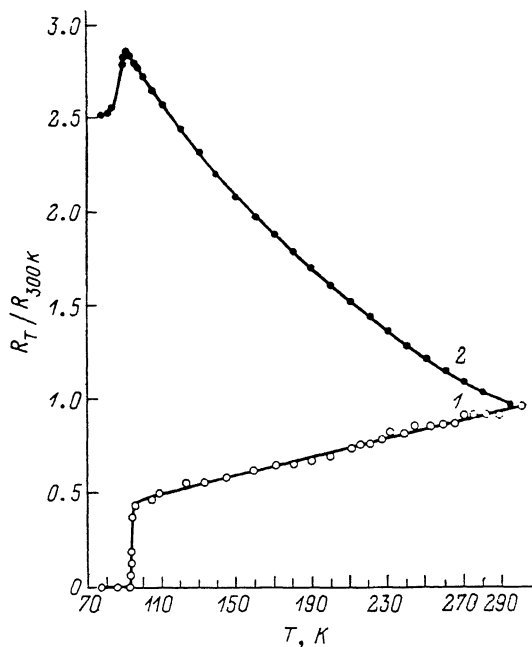


Рис. 1. Зависимость сопротивления от температуры в образцах керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

1 — образец 8, 2 — образец 9.

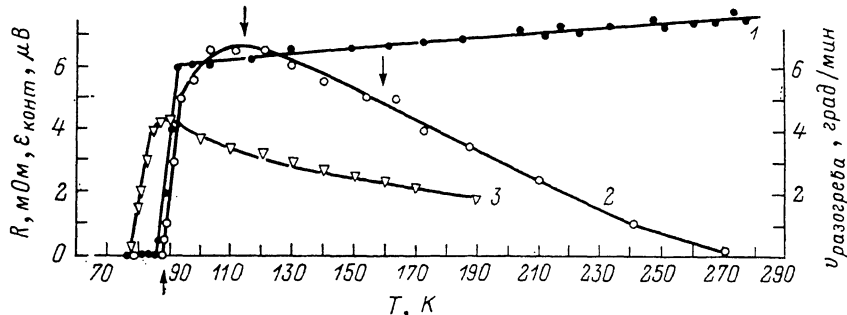


Рис. 2. Зависимости от температуры проводящих свойств керамики $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

1 — R образца, 2 — термоэдс, 3 — скорости разогрева.

туры по образцу, зависящий от скорости разогрева, влияет только на абсолютную величину контактной эдс; при варьировании скорости разогрева сохраняются как характер температурной зависимости эдс, так и температура максимума.

После прогрева керамики до ~ 115 К (вторая стрелка на рис. 2) и закалки от 115 до 77 К при повторном разогреве T_k СП существенно понижается по сравнению с исходным состоянием — от 87 для исходного до 78 К для закаленного. Аналогичным образом проведенные закалки при 77 К от ~ 91 (первая стрелка) и от ~ 150 К (третья стрелка) приводят в обоих

случаях к повышению температуры СП перехода: в результате этих двух термообработок T_k СП=95 К. Сдвиг T_k СП к 95 К происходит и в том случае, если образец длительно (~ 1.5 ч) отжигается в области 150—160 К, а затем закаливается до 77 К. Повторные эксперименты по закалке керамики от указанных стрелками трех областей температур приводят к качественно тем же результатам: понижению T_k СП при закалке в области 115—125 К и повышению T_k СП при закалке в областях ~ 90 и ~ 150 К, однако количественные изменения в T_k СП уже существенно меньше (порядка 1—3°); все вариации T_k СП при повторных экспериментах лежат в пределах 92—95 К. Это состояние керамики в течение дальнейших исследований является неизменным.

На основании этих экспериментов можно сделать два предположения. 1. После синтеза исходная керамика $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ находится, видимо, в метастабильном состоянии, имеющем пониженную T_k СП=87 К. Переход в устойчивое состояние с характерной для данной керамики в фазе орто-1 величиной T_k СП=92 К достигается отжигами и закалками в указанных выше областях температур. 2. Релаксация системы к устойчивому состоянию с T_k СП=92 К связана, по всей видимости, с определенными структурными изменениями при 90 и 150 К, происходящими достаточно медленно: в противном случае при скоростях закалки, достигаемых в эксперименте (40 град/мин), мы вряд ли могли бы наблюдать сдвиги T_k СП.

Авторы благодарны Н. С. Сидорову за синтез иттриевой керамики, М. Д. Нерсисяну за синтез европиевой керамики, А. М. Кокотину за нанесение контактов из индия.

Список литературы

- [1] *Kini A. M., Geiser U., Kao H.-C. I., Carlson K. D. et al. // Inorganic Chem. 1987. Vol. 26. N 12. P. 1834—1836.*
- [2] *Гусаковская И. Г., Пирумова С. И., Ованесян Н. С. Препринт ОИХВ АН СССР. № 7-14517. Черноголовка, 1988.*
- [3] *Bhargava R. N., Herko S. P., Osborne W. N. // Amer. Phys. Soc. 1987. Vol. 59. N 13. P. 1468.*
- [4] *Toulouse J., Wang X. M., Hong D. J. L. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. N 10. P. 7077—7079.*
- [5] *Asano H., Yokoyama Y., Nishino M. et al. // Modern Phys. Lett. B. 1988. Vol. 2. N 2. P. 583—588.*
- [6] *Iqbal Z., Reidinger F., Bose A. et al. // Nature. 1988. Vol. 331. P. 328.*

Отделение института
химической физики АН СССР
Черноголовка

Поступило в Редакцию
7 июля 1988 г.
В окончательной редакции
1 декабря 1988 г.

ОПТИЧЕСКАЯ РЕВЕРСИВНАЯ ПОБИТОВАЯ ЗАПИСЬ ИНФОРМАЦИИ НА ПЛЕНКАХ VO_2

Д. З. Гарбузов, С. В. Зайцев, В. Б. Пташник, И. С. Тарасов, Ф. А. Чудновский

Оптическая запись изображений и цифровой информации с высокой плотностью размещения, оптические способы обработки информации в последнее время получили широкое развитие благодаря созданию новых малогабаритных источников излучения и оптических регистрирующих материалов [1]. Разнообразие параметров излучающих лазеров, с одной стороны, и физических свойств фоторегистрирующих сред, с другой стороны, сделало актуальной задачей объединение излучателя и среды в систему.

В настоящей работе анализируются возможности системы, излучатель которой представляет собой полупроводниковый гетеролазер, в качестве регистрирующей среды выступает пленка из диоксида ванадия. Физический процесс, положенный в основу записи, — явление фазового перехода полупроводник—металл в пленке VO_2 при температуре $\sim 65^\circ\text{C}$. Индуцированный теплом сфокусированного луча лазера фазовый переход меняет физические характеристики пленки, в частности коэффициент отражения R . Благодаря наличию гистерезиса в зависимости R от температуры записанная информация может удерживаться неогра-