

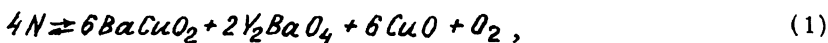
05.4

О СТАБИЛЬНОСТИ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ
ФАЗЫ $YBa_2Cu_3O_x$

Э.Н. С о б о л ь

Известно, [1, 2], что в системе $Y-Ba-Cu-O$ сверхпроводящая фаза стабильна в определенной области температур (T_n, T_k), т.е. распад этой фазы происходит как при нагреве, так и при охлаждении. Вопрос об устойчивости соединения $YBa_2Cu_3O_x$, обозначаемого ниже N , в процессе охлаждения до сих пор не рассматривался, хотя от его решения, очевидно, зависит возможность практического использования высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). В настоящей работе анализируется кинетика низкотемпературного распада сверхпроводящей фазы; предлагается механизм неустойчивого разложения и обсуждаются условия повышения стабильности ВТСП.

В соответствии с экспериментальными результатами [1] в системе $Y-Ba-Cu-O$ возможны четыре химические реакции распада соединения N с выделением кислорода:



Соответствующие изменения энтальпии ΔH и энтропии ΔS приведены в таблице.

№ реакции	1	2	3	4	5	6
ΔH , КДж (моль) ⁻¹	174,8	-3,6	-15,6	-6,4	-25,6	149,2
ΔS , Дж (моль К) ⁻¹	130,8	-3,5	-39,3	-25,0	-67,8	63,0

Реакцией (1) описывается разложение при нагреве, реакции (2)–(4) отвечают распаду в процессе охлаждения. В строке 5 таблицы стоят суммы термодинамических функций для реакций (2)–(4).

Строка 6 получена суммированием данных для реакций (1)–(4).

Согласно теории химического равновесия, давление кислорода на поверхности раздела фаз определяется соотношением

$$P_p = P_o \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad P_o = P_a \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right). \quad (5)$$

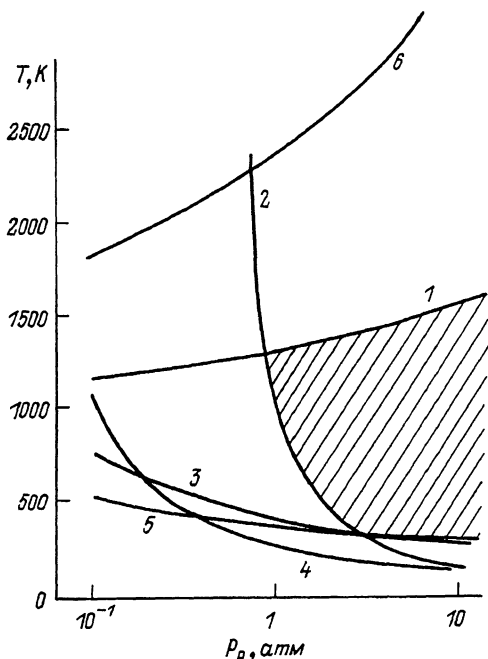


Рис. 1. Область термодинамической устойчивости $YBa_2Cu_3O_x$ (заштрихована). Номер кривой соответствует номеру столбца в таблице.

Здесь P_a — атмосферное давление. Зависимости $T(P_p)$ представлены на рис. 1. В заштрихованной области все четыре реакции приводят к синтезу N . Область „абсолютной“ устойчивости расширяется при увеличении внешнего давления P_p . Вне этой области по крайней мере одна реакция приводит к распаду. И хотя ниже кривой 6 выделяемому кислороду термодинамически выгодно вступить в химическую реакцию с образованием N , процесс синтеза не становится преобладающим, поскольку кислород в значительной степени успеваеt покинуть систему.

При рассмотрении кинетики распада будем считать, что он лимитируется массопереносом кислорода через пористые слои продуктов реакции [3, 4]. В изотермических условиях решение уравнения массопереноса [4] дает

$$k_p t (P_p - P_b) D = T s^2, \quad k_1 = 8M(RT)^{-1}. \quad (6)$$

Здесь t — время распада соединения N в слое толщиной s ; D — эффективный коэффициент массопереноса; M, γ — молекулярный вес и плотность керамики; R — газовая постоянная.

Принимая во внимание различные механизмы переноса кислорода в пористых слоях [3], запишем с учетом (5)

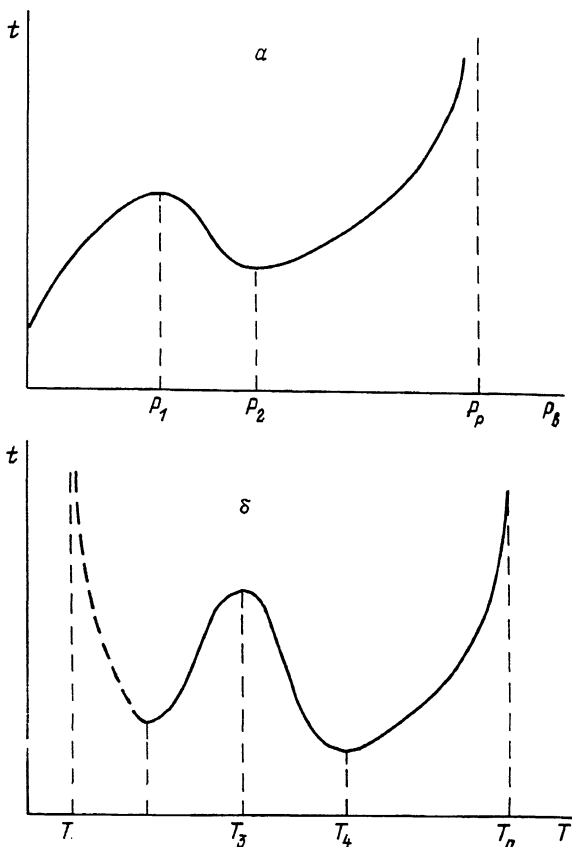


Рис. 2. Характер зависимостей стабильности сверхпроводящей фазы от внешнего давления (а) и от температуры (б).

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + A_1 \exp\left(\frac{U}{T}\right) + \quad (7)$$

$$+ \left[\frac{A_2}{\sqrt{T}} + \frac{A_3}{T^\alpha} (P_B + P_0 \exp(U/T)) \right]^{-1} + A_4 P_B,$$

Где D_0 , E , U , A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , α — постоянные [3, 4]. Подставив (7) в (6), получим зависимости величины t (как меры стабильности) от T и P_B . В силу изменения преобладающих механизмов массопереноса газов эти зависимости носят немономонный характер (рис. 2). Увеличение внешнего давления тормозит процесс разложения, который прекращается при $P_B \geq P_p$. Однако существует область давлений (P_1, P_2), в которой рост P_B облегчает распад, что связано с преобладающей ролью фильтрации кислорода, интенсивность которой растет с увеличением давления. Величина P_p воз-

растает при охлаждении. Так, для полного подавления распада требуется внешнее давление 8.2 атм при $T = 300$ К, а при $T = 200$ К $P_p = 1.4 \cdot 10^3$ атм. Функция $t(P_B)$ имеет максимум при $P_B = P_1$ и минимум при $P_B = P_2$. Для характерного размера пор 0.2 мкм при $T = 300$ К формула (6) дает $P_1 = 0.2$, $P_2 = 4$ атм. В соответствии с (6) температурная зависимость стабильности также может иметь два экстремума при T_3 и при T_4 , т.е. в определенных условиях небольшой нагрев ВТСП может привести к более интенсивному распаду, чем значительное повышение температуры. Оценка при $P_B = 0.1$ атм дает $T_3 \approx 600$ К. С повышением P_B величины T_3 , T_4 возрастают, и при $T_3 \rightarrow T_2$ зависимость $t(T)$ должна стать монотонной.

Наличие экстремума при $T = T_2$ не следует из формул (6), (7), которые перестают быть применимыми при достаточно малых T . Замедление распада при низких температурах может быть связано с неприменимостью законов Пуазейля и Дарси, а также с лимитирующей ролью процессов на границе раздела фаз. В последнем случае скорость движения фронта химической реакции определяется выражением [4]

$$v = v_0 \exp[-E/(RT)] \quad (8)$$

где v_0 - величина порядка скорости звука, E - энергия активации перестройки решетки, близкая к энергии активации твердотельной диффузии [5].

Потребовав условия, при котором характерное время распада слоя ВТСП толщиной S не превышало бы t_p , т.е. задав предельную скорость разложения $v_p \approx S/t_p$, получим из (8) предельную температуру

$$T_p = E [R \ln(v_0 v_p^{-1})]^{-1} \quad (9)$$

При $S = 10^{-5}$ см, $t_p = 10^5$ с, $v_0 = 3 \cdot 10^5$ см/с формула (9) дает $T_p = 87$ К для $E = 28.9$ кДж(моль) $^{-1}$ [6] и $T_p = 379$ К для $E = 126$ кДж(моль) $^{-1}$ [7].

В силу резкой зависимости $v(T)$ величину T_p можно рассматривать в качестве температуры стабилизации ВТСП процессами на межфазной границе (отклонение температуры от T_p на 10% меняет время распада на порядок). Значение T_p определяется величиной E (которая зависит от состава и структуры образца) и, как показали оценки (при небольших E), может лежать в области критических температур сверхпроводника. При $T > T_p$ стабильность системы определяется рассмотренной выше кинетикой переноса кислорода. При достаточно низких температурах на стабильность существенное влияние должны оказывать процессы конденсации и замерзания кислорода, выделяющегося в результате разложения ВТСП. При атмосферном давлении кислород конденсируется при $T_m = 90$ К и затвердевает при $T_s = 54$ К [8]. При разложении давление кислорода может существенно превышать P_α , что приводит к увеличению T_m и T_s . Например, при 10 атм $T_m = 120$ К.

Конденсация кислорода значительно замедляет массоперенос и выделение его из системы. Поэтому повышение стабильности ВТСП при низких температурах (штрихи на рис. 2, б). может быть связано с конденсацией газа и зависит от тепловой стабильности системы.

Нагрев переводит кислород в газообразное состояние и резко ускоряет процесс распада. Поскольку при разложении N выделяется тепло, способствующее газификации кислорода, распад может носить неустойчивый характер. Для стабилизации N важно обеспечить хороший теплоотвод и поддерживать оптимальный [с учетом экстремумов функций $t(T)$ и $t(p)$] режим хранения и работы. Уменьшение размера пор r ВТСП должно увеличивать стабильность, так как поры, во-первых, облегчают массоперенос (ускоряют распад) и, во-вторых, теплоизолируют отдельные области, что способствует развитию рассмотренной выше газотермической неустойчивости. Увеличение критического тока в ВТСП при уменьшении r и снижении стабильности при общем увеличении пористости керамики наблюдалось в экспериментах [9]. Уменьшением количества дефектов структуры ВТСП, увеличением энергии активации диффузии и улучшением условий теплоотвода может быть объяснена также более высокая стабильность тонких пленок $YBa_2Cu_3O_x$ по сравнению с массивными образцами и пленками, имеющими крупнокристаллическую структуру [10].

В заключение выскажем предположение, что проявление неустойчивости, связанной с газификацией конденсированного кислорода, может быть одной из причин относительно невысокой стабильности ВТСП с температурой перехода $T_c > 90$ К. Можно ожидать, что увеличение дисперсности структуры, создание когерентных межфазных границ, а также оптимизация внешних условий (температуры и давления) будут способствовать повышению стабильности таких систем.

Автор выражает признательность В.Н. Баграташвили и А.Н. Жерихину за постоянное внимание к работе и плодотворное обсуждение результатов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] F i t z n e r K., C h a n g Y.A. // High-Temperature Superconductors II. Pittsburgh, USA, 1988. P. 285-288.
- [2] C h e n L. // Sol. St. Ionics. 1988. V. 28-30. P. 1745-1749.
- [3] С о б о л ь Э.Н. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. В. 1. С. 40-44.
- [4] С о б о л ь Э.Н. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 8. С. 80-84.
- [5] К р и с т и а н Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806 с.
- [6] P a r k J.H., K o s t i c P., S i n g h J.P. // Mater Lett. 1988. V. 6. N 11-12. P. 393-397.

- [7] О с ь к и н а Т.Е., Т р е т ь я к о в Ю.Д., С о л д а т о в Е.А. // Сверхпроводимость. Физика, Химия, Техника, 1989. Т. 2. В. 3. С. 24-29.
- [8] С а м с о н о в Г.В. Физико-химические свойства элементов. Киев: Наукова думка, 1965. 807 с.
- [9] С h e n g C.W., R o s e-I n n e s A.C. // Supercond. Sci. Technol. 1988. V. 1. N 3. P. 113-117.
- [10] Г а с п а р о в В.А., Д и т е А.Ф., О в ч и н н и - к о в И.М. и др. // Сверхпроводимость. Физика, Химия, Техника. 1989. Т. 2. В. 2. С. 13-19.

Поступило в Редакцию
15 апреля 1989 г.

В окончательной редакции
21 июля 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 20

26 октября 1989 г.

06.3

ФОТОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ
В ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ $Bi_{12}SiO_{20}$

Т.В. П а н ч е н к о, Ю.Г. О с е ц к и й

Фоточувствительные электрооптические кристаллы $Bi_{12}SiO_{20}$ (BSO) эффективно используются в качестве реверсивных сред в устройствах голографии [1]. Согласно [2], запись и хранение информации обеспечивают фотохромный эффект (ФХЭ). При комнатной температуре ФХЭ чистых кристаллов BSO очень слаб. В [3] показано, что легирование кристаллов BSO ионами Mn и Cr усиливает ФХЭ, однако в [4] они не был обнаружен. Очевидно, условия существования ФХЭ зависят не только от вида примеси, но и от степени легирования, однако возможность оптимизации характеристик ФХЭ кристаллов BSO путем легирования различными ионами переходных металлов не изучалась.

В данной работе представлены сравнительные характеристики ФХЭ кристаллов BSO , легированных ионами Mn , Cr и Fe ($BSO : Mn$, $BSO : Cr$, $BSO : Fe$ соответственно).

Кристаллы выращивались методом Чохральского. Оптически однородные, не содержащие видимых включений и напряженных областей при контроле поляризационно-оптическим методом под микроскопом кристаллы $BSO : Mn$, $BSO : Cr$ и $BSO : Fe$ были получены при содержании примеси в шихте в количестве $3 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-1}$, $6 \cdot 10^{-4}$ – $2,7 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-1}$ мас% соответственно. Технология выращивания всех кристаллов идентична описанной в [5]. Следует