

05.4;12

## Атмосферная деградация протонно-облученных текстурированных оксидных сверхпроводников

© М.У. Каланов, Э.М. Ибрагимова, Т.Х. Хайдаров,  
М.С. Пайзуллаханов, В.М. Рустамова

Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан, Ташкент  
E-mail: eibragim@suninp.tashkent.su

Поступило в Редакцию 21 мая 2001 г.

Приводятся результаты исследований атмосферной деградации структуры и сверхпроводящих свойств изотропной и текстурированной керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\delta = 0.07$ ), до и после облучения протонами (18 MeV) до флюенса  $6 \cdot 10^{14}$  p/cm<sup>2</sup> при длительном хранении в нормальных условиях. Показано, что протонное облучение до определенной дозы увеличивает стойкость структуры и свойств к атмосферной деградации, а текстурирование дополнительно подавляет деградацию керамики.

Известно, что структура иттрий-бариевой сверхпроводящей керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  не устойчива к воздействию атмосферного воздуха, тем более с повышенной влажностью и содержанием CO<sub>2</sub> [1–5]. Этот недостаток в значительной мере ухудшает перспективы более широкого практического применения  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [6]. В связи с этим были предприняты попытки предохранить иттриевую керамику от атмосферной деградации при помощи легирования благородными металлами [7], покрытия образца с двух сторон тонкой органической пленкой или эпоксидной смолой [4], а также подвергнуть радиационной обработке [8,9]. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования стабильности во времени структурных характеристик и сверхпроводящих свойств изотропной и текстурированной иттриевой керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  как исходных образцов, так и облученных протонами.

Изотропная керамика была получена в результате обычной твердофазной реакции на воздухе, а текстурированная — методом рекристаллизации [10]. Из свежееиспеченных в виде таблеток диаметром 12 mm

и толщиной 0.6 mm как изотропных, так и текстурированных, были выбраны образцы с одинаковыми кислородными индексами  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$  ( $\delta \approx 0.07$ ) и параметрами решетки  $a \approx 3.824$ ,  $b \approx 3.885$ ,  $c \approx 11.676$  Å. Плотность изотропных и текстурированных образцов составляла 4.9 и 5.2 g/cm<sup>3</sup> соответственно. Степень текстурированности определялась как  $F_t = (P_t - P_i)/(1 - P_i) = 0.64$ , где  $P_t$  и  $P_i$  — отношение суммы рефлексов (00L) к сумме всех структурных линий (HKL) для текстурированной и изотропной керамики соответственно [10]. Часть образцов была облучена протонами с энергией 18 MeV до флюенса  $6 \cdot 10^{14}$  p/cm<sup>2</sup> на ускорителе Н-150 (ИЯФ АН Республики Узбекистан) на воздухе при комнатной температуре. Структурные характеристики таблеток (параметры решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , отношение интенсивностей линий дублета (012) и (102) —  $I_{012}/I_{102}$ , объемное содержание кислорода ( $7 - \delta$ )) определялись с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-УМ1 ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.542$  Å). Электрофизические параметры (удельное сопротивление  $\rho$ , температура  $T_c$  и ширина  $\Delta T$  сверхпроводящего перехода) измерялись обычным четырехзондовым методом на постоянном токе 1 mA. Во время 3-месячного пассивного хранения образцов при 300 K и влажности  $\sim 50\%$  периодически (через каждую декаду) проводились структурные и электрические измерения. В таблице представлены результаты измерения структурных характеристик и сверхпроводящих свойств изотропных и текстурированных образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$  как необлученных, так и облученных протонами.

Сравнительный анализ рентгенограмм необлученных и облученных образцов не показал изменения формы, интенсивностей и угловых положений основных дифракционных максимумов типа (013), (103), (110), (006), (020), (200), (116), (123), (213), а также междублетных расстояний при  $2\theta = (46 \div 48)^\circ$  и  $(58 \div 60)^\circ$  (где  $\theta$  — угол рассеяния), характерных для орторомбической сверхпроводящей фазы иттриевой керамики. Из таблицы видно, что параметры решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , общее содержание кислорода ( $7 - \delta$ ) и степень текстурированности  $F_t$  образцов практически остаются неизменными не только после облучения, но и после длительного хранения образцов на воздухе при вышеуказанных условиях.

Однако среди структурных характеристик только отношение интенсивностей линии  $I_{012}/I_{102}$  изменяется с увеличением флюенса протонов и времени выдержки, так как этот дублет очень чувствителен к содержанию кислорода в межгранульных и приповерхностных слоях

Временное изменение структурных характеристик, сверхпроводящих свойств и удельного сопротивления сверхпроводящей иттриевой керамики при комнатной температуре

Образец	Флю- енс, $\text{p/cm}^2$	$a$ , $\text{Å}$	$b$ , $\text{Å}$	$c$ , $\text{Å}$	$7 - \delta$ , а.у.	$F_i$ , а.у.	Свежеиспеч. обр.				Выдержка 3 месяца			
							$T_c$ , К	$\Delta T$ , К	$\rho$ , $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$	$I_{012}/I_{102}$ а.у.	$T_c$ , К	$\Delta T$ , К	$\rho$ , $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$	$I_{012}/I_{102}$ а.у.
Изотропный	0	3.824	3.884	11.676	6.930	—	91	1.8	3.1	0.660	87.1	2.7	7.9	0.690
	$2 \times 10^{14}$	3.824	3.885	11.676	6.929	—	90.8	2.0	6.2	0.681	89.7	2.4	6.9	0.686
	$4 \times 10^{14}$	3.825	3.885	11.676	6.927	—	90.4	2.5	11.1	0.708	89.1	2.9	12.4	0.725
Текстурированный	0	3.826	3.891	11.677	6.929	0.64	91.5	1.7	2.1	0.654	90.3	2.0	3.3	0.669
	$2 \times 10^{14}$	3.826	3.891	11.677	6.929	0.64	91.4	1.8	2.4	0.655	90.9	1.9	2.5	0.661
	$4 \times 10^{14}$	3.826	3.891	11.677	6.928	0.64	91.2	1.9	3.0	0.662	90.8	2.0	3.1	0.668

Письма в ЖТФ, 2001, том 27, вып. 24

образцов [10–12]. Следует отметить, что изменение отношения  $I_{012}/I_{102}$  хорошо коррелирует с изменением удельного сопротивления образцов. Наиболее сильное возрастание удельного сопротивления при 300 К наблюдалось у необлученной керамики: за 3 месяца оно увеличилось на 155 и 60% у изотропной и текстурированной керамики соответственно. За этот же период отношение  $I_{012}/I_{102}$  у изотропной керамики возросло на 4.5%, а текстурированной на 2.5%. Температура сверхпроводящего перехода этих образцов упала на 3.9 и 1.2 К соответственно. Возрастание удельного сопротивления и отношения линии  $I_{012}/I_{102}$  у облученных дозой  $4 \cdot 10^{14}$  p/cm<sup>2</sup> изотропных образцов после 3-х месяцев хранения на воздухе достигало 11.7 и 2.7%, а у текстурированных 3.3 и 1% соответственно. Уменьшение температуры сверхпроводящего перехода не превышало 1.3 К для изотропных и 0.4 К для текстурированных облученных образцов. У образцов, облученных протонами до дозы  $6 \cdot 10^{14}$  p/cm<sup>2</sup>, обнаружено резкое возрастание отношения  $I_{012}/I_{102}$  (до 0.796) и снижение температуры сверхпроводящего перехода вплоть до 85 К, а также значительное увеличение параметров кристаллической решетки.

Наблюдавшееся различие во временной стабильности исходных и облученных протонами образцов  $YBa_2Cu_3O_{6.93}$  (как изотропных, так и текстурированных) можно объяснить в рамках модели гранулированной структуры оксидных сверхпроводников. Согласно модели, керамические сверхпроводники рассматриваются как система гранул, соединенных между собой межгранульными контактами, которые являются джозефсоновскими [13]. Состояния кислорода в межгранульных и в приповерхностных слоях из-за ненасыщенности валентных связей являются более активными по сравнению с его состояниями в регулярной части структуры гранулы, т.е. внутри ее [9–12]. Поскольку сверхпроводящие оксидные материалы принадлежат к широко известной группе материалов со структурой перовскита, которые характеризуются способностями обратимо поглощать и выделять кислород даже в нормальных условиях [6,14], можно ожидать, что преимущественно изменение фазового состояния образца происходит в межгранульных и приповерхностных слоях керамики из-за активного поведения кислорода [10–12]. Действительно, возрастание отношения  $I_{012}/I_{102}$  в облученных образцах свидетельствует об образовании в межгранульных и приповерхностных средах керамики слоя тетрагональной фазы в результате орто-тетра фазового перехода, вызванного радиационно-стимулированной десорбцией

активного кислорода из плоскостей  $\text{CuO}_x$  [8–12]. Так как в процессе облучения радиационная стимулированная десорбция кислорода из керамики преобладает над процессом термической сорбции кислорода образцом из окружающей среды [9–11]. В итоге каждая сверхпроводящая гранула снаружи покрывается тонким слоем тетрагональной фазы. При этом внутри гранулы сохраняется исходная сверхпроводящая фаза, так как параметры решетки и объемное содержание кислорода ( $7 - \delta$ ) в процессе облучения не меняется. Поскольку тетрагональная модификация в нормальных условиях является более стабильной по сравнению с орто-фазой [1–3,6], она эффективно защищает образец от дальнейшей деградации при долговременной выдержке на воздухе. Действительно, увеличение отношения  $I_{012}/I_{102}$  облученных флюенсом  $4 \cdot 10^{14}$  р/см<sup>2</sup> образцов в процессе пассивного продолжительного хранения составило всего 2.7 и 1% для изотропной и текстурированной керамики соответственно. Значительная деградационная стойкость текстурированной керамики по сравнению с изотропной объясняется малой объемной долей поверхностного слоя и межгранульных границ из-за плотного и упорядоченного расположения гранул в текстурированных образцах [10,11]. При хранении необлученных образцов происходит не только образование пассивирующей тетрагональной фазы в межгранульных и приповерхностных слоях керамики, но и появляется примесная фаза типа  $\text{BaCO}_3$  (1–4%) в результате разложения 123-фазы [1–3,5,6]. Это говорит о том, что при выдержке на воздухе необлученных образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$  преобладает процесс сорбции кислорода и паров воды образцом извне [1–5], а не десорбция кислорода из межгранульных и приповерхностных слоев керамики за счет термодиффузии. Пары воды вызывают частичное разложение сверхпроводящей орто-фазы [5,6], преимущественно на поверхности и в межгранульных контактах.

Таким образом, протонное облучение до определенной дозы увеличивает стойкость структурных характеристик и сверхпроводящих свойств иттриевой керамики при длительном хранении в обычных условиях, благодаря образованию тонкого приповерхностного пассивирующего слоя тетра-фазы. Текстурирование керамики дополнительно подавляет процессы деградации.

## Список литературы

- [1] *Harris I.V., Nyang F.K.* // Solid Stat. Commun. 1988. V. 67. N 4. P. 359–362.
- [2] *Кравченко К.Ю., Марченко В.А.* // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 24. В. 24. С. 45–49.
- [3] *Гусев А.П., Камалова Л.Ф.* и др. // Изв. РАН. Серия физическая. 1996. Т. 60. № 2. С. 49–55.
- [4] *Vasquer R.P., Foote M.C., Munt B.D.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. N 17. P. 1801–1803.
- [5] *Горелов Б.М., Морозовская Д.В., Пашков В.М., Сидорчук В.А.* // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 9. С. 50–56.
- [6] *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников.* / Под ред. Гинзберга. Д.М. М.: МИР, 1990. 534 с.
- [7] *Sho Beiling, Liu Ansheng, Zhou Yigu et al.* // Mater. Res. Bull. 1989. V. 24. N 11. P. 1369–1373.
- [8] *Бойко Б.Б., Кориунов Ф.Б., Гатальский Г.В.* и др. // Вуспі Академии Наук Белорусской ССР. Сер. физ.-мат. 1990. № 1. С. 31–34.
- [9] *Аширов А.Г., Гасанов Э.М., Ибрагимова Э.М.* и др. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 7. С. 1454–1461.
- [10] *Пайзуллаханов М.С., Каланов М.У., Каримов М.* и др. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 11. С. 2548–2555.
- [11] *Каланов М.У., Пайзуллаханов М.С., Маминов Р.Х.* и др. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 1. С. 13–18.
- [12] *Выходец В.Б., Куренных Т.Е., Слободин Б.В.* и др. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 1. С. 42–48.
- [13] *Мейлихов Е.З.* // СФХТ. 1990. Т. 3. № 7. С. 1422–1431.
- [14] *Galasso P.S.* Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds. / New-York: Pergamon Press, 1969. 463 p.