

Электрофизические свойства и структура $YBa_2Cu_3O_y$, термически восстановленного после низкотемпературного распада

© И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, Е.П. Романов

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: bobylev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 22 сентября 2009 г.)

В окончательной редакции 25 ноября 2009 г.)

Исследованы электрофизические свойства и структура нестехиометрического ВТСП-соединения $YBa_2Cu_3O_y$, восстановленного при $t = 930\text{--}950^\circ\text{C}$ после низкотемпературного распада ($t = 200^\circ\text{C}$) на фазы, различающиеся по содержанию кислорода. Показано, что в отличие от термообработок при $t \leq 900^\circ\text{C}$ наблюдается практически полное восстановление сверхпроводящих свойств в течение 3–5 h, происходящее в ходе рекристаллизации зерна, что невозможно при более низких температурах. После относительно непродолжительного отжига при $t = 930\text{--}950^\circ\text{C}$ (1–2 h) в керамике еще сохраняется значительное количество дефектов структуры, вероятно, в катионных подрешетках, которые способны осуществлять пиннинг магнитных вихрей, что приводит к существенному повышению критической плотности тока в магнитных полях до 2 Т по сравнению с керамикой, полученной по стандартной технологии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 10-03-00041).

Особенностью нестехиометрического $YBa_2Cu_3O_y$ является его неустойчивость при температурах $< 400^\circ\text{C}$ относительно распада на две фазы, различающиеся содержанием кислорода ($y \sim 6.2$ и ~ 7) [1]. В ходе распада происходит выделение частиц размером 5–10 nm [2], т. е. формируется своего рода естественный нанокомпозит, образующийся в ходе фазового превращения. Согласно фазовой диаграмме [1], в зависимости от начального содержания кислорода при условии достижения равновесия выделяющиеся частицы либо обеднены кислородом ($y \sim 6.2$), либо обогащены им ($y \sim 7$). В процессе длительной термообработки ($\tau \geq 100$ h) при $t = 200^\circ\text{C}$ данное фазовое расслоение приводит к переходу матричной фазы в псевдокубическое состояние из-за разупорядочения кислорода и появления дефектов в катионных подрешетках вследствие возникающих в ходе распада напряжений вокруг выделившихся частиц [3,4]. При этом существенную роль играет характер газовой фазы. Кинетика распада различна в окислительной и нейтральной атмосферах [3]. Кроме того, формированию псевдокубической фазы способствует присутствие в атмосфере паров воды [5]. Эти структурные изменения сопровождаются ухудшением критических характеристик образцов с относительно высоким содержанием кислорода ($y \geq 6.8$), вплоть до полной потери сверхпроводимости [3].

В [6] показано, что, согласно рентгенографическим данным, имеет место аналогия между структурой и свойствами образцов, претерпевших низкотемпературный распад, и материалами, подвергнутыми облучению высокотемпературными частицами, а также со структурой керамики, синтезированной при $t < 900^\circ\text{C}$. Это может свидетельствовать об однотипности искажения равновесной структуры, возникающего в ходе всех этих процессов вследствие разупорядочения как в катионных,

так и в анионной подрешетках. Данное обстоятельство представляет интерес в связи с результатами работы [7], в которой было установлено, что дефекты структуры, возникающие в процессе облучения высокоэнергетическими частицами, являются эффективными центрами пиннинга, способствующими увеличению критической плотности тока.

В настоящей работе исследовано восстановление структуры и электрофизических свойств образцов с кислородным индексом $y \approx 6.8, 6.5$ и 6.3 после распада при $t = 200^\circ\text{C}$ в течение 100 h в проточной атмосфере аргона. Восстановление проводили при $t = 930$ и 950°C в течение 1–8 h, с последующим окислением в атмосфере кислорода при $t = 400^\circ\text{C}$ (24 h) с целью достижения кислородного индекса $y \sim 7$.

Рентгеноструктурное исследование выполнено на дифрактометре типа ДРОН-3М в медном излучении. Измерения магнитной восприимчивости проводили на квантовом СКВИД-магнитометре типа MPMS-XL-5 фирмы Quantum Design на частоте 80 Hz при амплитуде переменного поля 4 Oe. Электросопротивление измеряли стандартным четырехконтактным методом, а критическую плотность тока — импульсным методом при $T = 77$ K. В качестве материала для исследования была использована однофазная керамика (по данным рентгеновского анализа), приготовленная с помощью стандартного твердофазного синтеза (максимальная температура синтеза 950°C). Содержание кислорода $y \approx 6.8, 6.5$ и 6.3 достигалось с помощью термообработки полученных образцов при $t = 500, 700$ и 900°C соответственно в течение 24 h [1]. Перед восстановительными отжигами образцы подвергались помолу и прессованию, так как в процессе распада под действием возникающих напряжений происходит разрыхление структуры керамики, вплоть до образования макротрещин [3], что затрудняет

спекание и формирование микроструктуры, характерной для температур 930–950°С.

Ранее нами было установлено, что в ходе отжига при $t \leq 900^\circ\text{C}$ с последующим окислением при $t = 400^\circ\text{C}$ образование характерной для $y \sim 7$ структуры не происходит [6,8]. По данным электронно-микроскопического исследования в зависимости от содержания кислорода и условий низкотемпературного отжига наблюдаются либо структура, возникшая в процессе распада (как правило, черно-белый контраст), либо переходная структура с еще не вполне сформировавшимися двойниками. На рентгенограммах также не разрешаются группы линий, расщепление которых связано с ромбическим искажением решетки 123 [6].

После отжига при $t = 930\text{--}950^\circ\text{C}$ с последующим окислением в атмосфере кислорода степень восстановления структуры и свойств значительно выше. Как видно из рис. 1, термообработка при $t = 930^\circ\text{C}$ в течение 1 h приводит к расщеплению рефлексов 200–020–006, однако линии уширены на 15–40% и сближены на $\sim 0.1^\circ$ по сравнению с керамикой с $y \sim 7$, не подвергавшейся распаду. Увеличение продолжительности отжига до 5–8 h приводит к сужению линий и восстановлению характерного ромбического искажения (рис. 1, показано стрелками). При этом ромбическое искажение увеличивается в основном за счет роста параметра b . В ходе отжига при $t = 950^\circ\text{C}$ процесс идет аналогичным образом, однако полное восстановление рентгенографической картины наблюдается уже после 5 h.

Согласно результатам измерений магнитной восприимчивости χ , отжиг при $t = 930^\circ\text{C}$ в течение 1 h с последующим окислением до $y \sim 7$ приводит к восстановлению сверхпроводимости во всем объеме образца, о чем свидетельствует величина диамагнитного отклика (рис. 2). Однако температура перехода несколько понижена ($T_c \sim 88\text{ K}$), а сам переход существенно более ши-

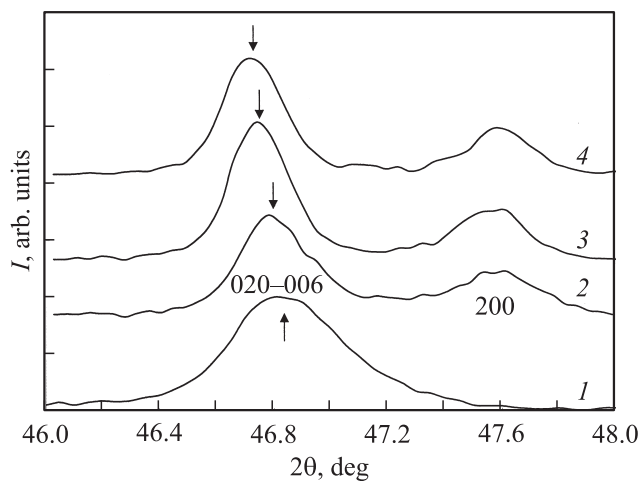


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ после распада и восстановления в различных режимах с последующим окислением. 1 — $t = 200^\circ\text{C}$, 100 h в атмосфере Ar; 2 — $t = 930^\circ\text{C}$, 1 h; 3 — $t = 930^\circ\text{C}$, 5 h; 4 — $t = 930^\circ\text{C}$, 8 h.

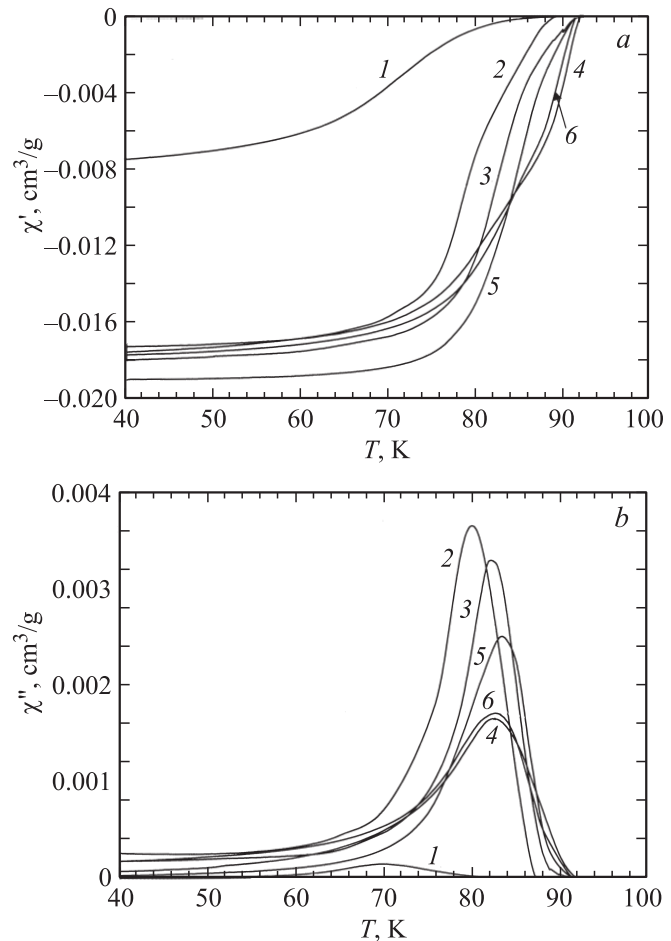


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ' (a) и χ'' (b) образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ после распада и восстановления в различных режимах с последующим окислением. 1 — $t = 200^\circ\text{C}$, 100 h в атмосфере Ar; 2 — $t = 930^\circ\text{C}$, 1 h; 3 — $t = 930^\circ\text{C}$, 2 h; 4 — $t = 930^\circ\text{C}$, 5 h; 5 — $t = 950^\circ\text{C}$, 1 h; 6 — керамика, полученная по стандартной технологии с $y = 6.96$.

рокий по сравнению с керамикой, полученной по стандартной технологии. Более широкий переход, а также пониженная T_c , по-видимому, связаны с сохранением еще достаточно большого количества структурных дефектов, образовавшихся в процессе распада. Существенно более высокий максимум на зависимости $\chi'' = f(T)$, вероятно, связан с меньшим размером зерна, так как основной вклад в его интенсивность определяется потерями на перемещение межзеренных границ при переходе их в сверхпроводящее состояние [9].

Увеличение продолжительности отжига при $t = 930^\circ\text{C}$ до 2 h приводит к сужению перехода и увеличению T_c . После отжига в течение 5 h критическая температура возрастает до $\sim 92\text{ K}$, а зависимости $\chi' = f(T)$ и $\chi'' = f(T)$ становятся практически идентичными соответствующим зависимостям, характерным для керамики, полученной по стандартной технологии (рис. 2, кривые 4 и 6). Таким образом, пятичасовой отжиг при $t = 930^\circ\text{C}$

практически полностью устраняет дефекты структуры, возникающие при низкотемпературном распаде.

Термообработка при $t = 950^\circ\text{C}$ в течение 1 h приводит к более полному восстановлению свойств по сравнению с аналогичной обработкой при $t = 930^\circ\text{C}$. Кроме того, в этом случае имеет место более высокий диамагнитный отклик, а также пониженные потери на перемагничивание границ при $T < 77\text{ K}$ по сравнению с керамикой, не претерпевшей распада (рис. 2, кривые 5). При этом зерно остается еще достаточно мелким, о чем свидетельствует существенно более высокий максимум на зависимости $\chi'' = f(T)$. Обращает на себя внимание довольно „вялое“ начало перехода в сверхпроводящее состояние, что может свидетельствовать о сохранении части дефектов структуры в теле зерна. Дальнейшее увеличение продолжительности отжига при $t = 950^\circ\text{C}$ полностью восстанавливает характер зависимостей $\chi' = f(T)$ и $\chi'' = f(T)$.

Измерения магнитной восприимчивости хорошо согласуются с результатами резистивных измерений, которые также указывают на то, что отжиг при $t = 930^\circ\text{C}$ в течение 1–2 h не полностью устраняет дефектность структуры, возникающую в процессе распада. Об этом свидетельствуют несколько пониженные значения T_c ($R = 0$) (соответственно 87 и 89 K), а также уширенный переход в сверхпроводящее состояние ($\Delta T \approx 4\text{ K}$). Следует отметить, что понижены не только значения T_c ($R = 0$), но и температуры начала перехода. Последнее, по-видимому, также свидетельствует о повышенной дефектности в объеме зерна, в то время как значения T_c ($R = 0$) характеризуют состояние межзеренных границ. Тем не менее значения критической плотности тока в нулевом поле в обоих случаях близки к соответствующим значениям для керамики, полученной по стандартной технологии ($\approx 300\text{ A/cm}^2$).

В [10] установлено, что при $t \geq 920^\circ\text{C}$ имеет место сильная рекристаллизация зерна. Из полученных в настоящей работе результатов следует, что полное восстановление структуры и свойств $YBa_2Cu_3O_y$ происходит в этой же области температур. Данное обстоятельство позволяет предположить, что рекристаллизация играет важную роль в этом процессе. На это также указывают и ранее полученные результаты [6,8], согласно которым при $t = 900^\circ\text{C}$ наблюдается лишь частичное восстановление структуры и свойств, несмотря на то, что при данной температуре подвижность катионов является достаточно высокой. Таким образом, можно сделать вывод, что для полного восстановления требуются более высокие температуры, так как в пределах зерна, претерпевшего распад, равновесная для $t \leq 900^\circ\text{C}$ структура не достигается, и, следовательно, требуются условия, при которых за счет зерен, содержащих большое количество дефектов и обладающих соответственно более высокой свободной энергией образования, сформировались новые зерна с уже равновесной структурой.

Причина необратимости свойств и структуры при $t \leq 900^\circ\text{C}$, вероятно, заключается в том, что помимо

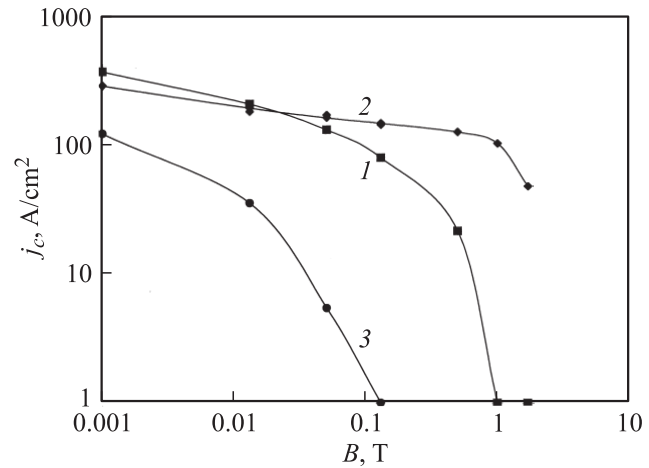


Рис. 3. Полевые зависимости критической плотности тока. 1 — керамика, полученная по стандартной технологии (12 wt.% Ag); 2 — та же керамика после распада в атмосфере Ar при $t = 200^\circ\text{C}$ (100 h) и восстановления при $t = 930^\circ\text{C}$ (2 h) с последующим окислением; 3 — керамика, полученная по стандартной технологии без добавления Ag.

расслоения по кислороду в процессе низкотемпературного распада возникают серьезные нарушения на атомном уровне, такие как взаимозамещения катионов [11] и дефекты упаковки [4]. Частичное восстановление структуры после термообработки при $t \leq 900^\circ\text{C}$, выражающееся в некотором увеличении ромбического искажения, может свидетельствовать о том, что, наряду с указанными выше дефектами, имеют место смещения катионов из своих положений равновесия, устранение которых не требует рекристаллизации зерна. Поэтому при $t \leq 900^\circ\text{C}$ возможно частичное упорядочение кислорода, о чем и свидетельствует повышение ромбического искажения по сравнению с состоянием, возникшим после распада.

В [6] сделано предположение, что образующиеся в ходе низкотемпературного распада дефекты структуры, в первую очередь те, что возникают в катионных подрешетках, могут служить центрами пиннинга и способствовать повышению критической плотности тока в высоких магнитных полях при условии, что их количество оптимально. Для проверки этого предположения нами были выполнены измерения критической плотности тока j_c в полях до $\sim 2\text{ T}$. На рис. 3 представлены зависимости $j_c = f(B)$ для двух образцов, содержащих 12 wt.% серебра, один из которых получен по стандартной керамической технологии, а второй был отожжен при $t = 200^\circ\text{C}$ в течение 100 h в атмосфере аргона. После этого он был обработан при $t = 930^\circ\text{C}$ в течение 2 h и окислен до $y \sim 7$. Серебро ($\sim 1\ \mu\text{m}$) вводили с целью улучшения межзеренной связанности [12], а также в качестве частиц несверхпроводящей фазы, которые также могут способствовать пиннингу магнитных вихрей и приводить к повышению значений j_c . Для сравнения

на рис. 3 также приведена полевая зависимость для керамики, не содержащей серебра.

Как видно из рис. 3, контрольный образец теряет сверхпроводящие свойства в поле ~ 1 Т (кривая 1), в то время как керамика, претерпевшая распад, сохраняет сверхпроводимость в поле ≥ 2 Т, несколько снижая j_c по мере увеличения B . Это свидетельствует о том, что сохранение части дефектов структуры, возникших в ходе распада, действительно может быть использовано для получения материалов типа 123 с повышенной токонесущей способностью в высоких магнитных полях.

Авторы выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН А.В. Королеву за проведение измерений магнитной восприимчивости, а также В.А. Сазоновой и М.В. Чунтоновой за проведение рентгенографических измерений исследованных образцов.

Список литературы

- [1] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, С.В. Сударева, Т.П. Криницина, Л.Н. Кузьминых, Ю.В. Блинова, Е.П. Романов. ФММ **102**, 550 (2006).
- [2] С.В. Сударева, Е.И. Кузнецова, Т.П. Криницина, И.Б. Бобылев, В.Н. Морычева, Л.В. Жердева, Е.П. Романов. ФММ **75**, 125 (1993).
- [3] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, С.В. Сударева, Е.П. Романов. ФММ **103**, 420 (2007).
- [4] С.В. Сударева, Е.П. Романов, Т.П. Криницина, Е.И. Кузнецова, Ю.В. Блинова, И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, А.М. Бурханов. ФММ **106**, 378 (2008).
- [5] Z. Rupeng, M.J. Gorige, S. Muhra, P.S. Turner. Phil. Mag. A **66**, 491 (1992).
- [6] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, Е.П. Романов. ФММ **106**, 388 (2008).
- [7] W. Schindler, B. Roas, G. Saemann-Ischenko, L. Schultz, H. Gerstenberg. Physica C **169**, 117 (1990).
- [8] И.Б. Бобылев, Е.И. Кузнецова, Т.П. Криницина, Н.А. Зюзева, С.В. Сударева, Е.П. Романов. ФММ **107**, 549 (2009).
- [9] Е.З. Мейлихов. СФХТ **2**, 5 (1989).
- [10] S.M. Johnson, M.I. Gusman, D.J. Rowcliffe. Adv. Ceram. Mater. **2**, 337 (1987).
- [11] Ю.В. Блинова, С.Г. Титова, С.В. Сударева, Е.П. Романов. ФГТ **51**, 1041 (2009).
- [12] G. Kozlowski, I. Maartense, R. Spyker, R. Leese, C.E. Oberly. Physica C **173**, 195 (1991).