

УДК 537.312.62

© 1991

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ $Y-Ba-Cu-O$

Т. С. Орлова, Н. Н. Песчанская, Л. К. Марков,  
Б. И. Смирнов, В. В. Шпейзман, Й. Енгерт,<sup>1</sup>  
Х.-Й. Кауфманн,<sup>1</sup> У. Шлефер,<sup>2</sup> Л. Шнайдер<sup>2</sup>

Исследованы микроструктура, спектры скоростей малых неупругих деформаций в интервале 77—300 К, характеристики сверхпроводящего перехода, вольт-амперные характеристики (ВАХ), а также влияние на них сжимающей нагрузки и слабых магнитных полей для керамик системы  $Y-Ba-Cu-O$ , приготовленных по разной технологии. Показано, что противоположные по знаку смещения ВАХ под действием нагрузки и магнитного поля по абсолютной величине оказываются обратными, т. е. чем больше первое смещение, тем меньше второе. Обсуждаются деформационные свойства, критическая температура и ток, а также изменения ВАХ при внешнем воздействии в связи со структурой.

В [1] было показано, что для сверхпроводящей керамики системы  $Y-Ba-Cu-O$  небольшие отклонения от стехиометрического состава  $Y:Ba:Cu=1:2:3$  существенно сказываются на величине критического тока  $j_c$ , ВАХ при температуре жидкого азота, ее смещении под действием нагрузки, а также на устойчивости сверхпроводящего состояния по отношению к повторяющимся токовым и температурным воздействиям. Менее чувствительной к составу оказалась температура сверхпроводящего перехода  $T_c$ . В [1] термомеханическая обработка порошка и образцов керамики различного состава была одинаковой, что, несмотря на несколько различный фазовый состав образцов, позволяло получать зерна сверхпроводящей фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  с  $x \approx 0.05$ , достаточно близкие по структуре и размерам.

В настоящей работе исследовались образцы керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , при получении которых исходное количество  $Y$ ,  $Ba$  и  $Cu$  строго соответствовало стехиометрическому, но условия изготовления керамик были различными, что позволяло получить образцы с различной величиной зерна и степенью пористости. Исследование влияния последних характеристик на свойства керамик являлось целью настоящей работы.

### 1. Экспериментальная методика

Для проведения экспериментов были приготовлены три серии образцов из одной и той же партии исходных продуктов  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  и  $CuO$ . В первой серии (А) смесь этих компонентов тщательно перемешивалась, спрессовывалась и спекалась при 1208 К на воздухе в течение 15 ч. Затем она охлаждалась в течение 14 ч со скоростью, постепенно уменьшающейся от 150 до 45 К/ч. Необходимое для получения сверхпроводящего

<sup>1</sup> Лаборатория физики низких температур АН ГДР, Берлин.

<sup>2</sup> Институт физики твердого тела и материаловедения АН ГДР, Дрезден.

состояния содержание кислорода достигалось отжигом в атмосфере чистого кислорода при 673 К в течение 10 ч.

Керамика серии В после прессования, спекания и охлаждения по описанному выше режиму размалывалась в роторной мельнице до среднего размера частиц 15 мкм, а затем снова прессовалась, спекалась и насыщалась кислородом по режиму керамики серии А. Наконец, керамика серии С отличалась от предыдущей лишь тем, что она размельчалась вторично, но уже в шаровой мельнице до среднего размера частиц 5 мкм. Следовательно, все три серии образцов были изготовлены из одних и тех же исходных порошков, но отличались числом и видом технологических операций при их изготовлении.

Все образцы были практически однофазными и соответствовали соединению 1—2—3. Лишь в некоторых образцах в незначительном количестве присутствовала фаза  $\text{CuO}$ .

На рис. 1 приведены распределения по размерам порошков исходных продуктов и соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

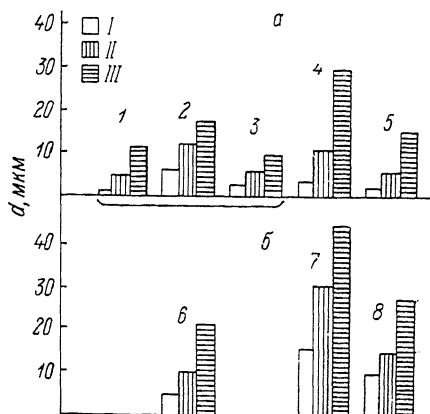


Рис. 1. Распределения по размерам порошков (а) и зерен (б) для керамик А (1—3, 6), В (4, 7), С (5, 8).

1 —  $\text{CuO}$ , 2 —  $\text{BaCO}_3$ , 3 —  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 4—8 —  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . I — 10, II — 50, III — 90%.

перед спеканием при получении керамик типа В и С. Там же показаны распределения зерен по размерам для А, В и С, которые были определены по фотографиям микроструктуры, полученным на шлифах с помощью оптического микроскопа.

Типичные картины микроструктуры образцов всех трех серий представлены на рис. 2. Для образцов типа А характерна большая пористость (соответственно этому низкая плотность; табл. 1), границы зерен разрешаются с трудом, зерна почти равноосны, лишь иногда встречаются вытянутые в одном направлении зерна, средний размер зерна 10 мкм.

Образцы типа В имеют меньшую пористость и большую плотность, границы зерен выявляются отчетливо, зерна резко неравноосны — один из размеров превышает другой в 4—5 раз, преобладают крупные зерна с наибольшими размерами 30—40 мкм, однако встречаются и более мелкозернистые участки с размерами зерен 15—20 мкм. В крупных зернах можно разглядеть структуры, подобные двойниковым.

Структура образцов типа С внешне напоминает предыдущую, но с малым числом пор (эти образцы имеют максимальную плотность; табл. 1) и более мелким зерном, чем В. Распределение зерен по размерам узкое, средний их размер 15 мкм. Зерна в основном вытянутые с четкими прямыми границами. Таким образом, зерна в образцах типа С по размерам занимают промежуточное положение между А и В.

Таблица 1

Характеристики исследуемых образцов разных серий

	Средний размер частиц до спекания, мкм	Средний размер зерна, мкм	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Модуль упругости, ГПа	Критическая температура, К	
					$T_{c0}$	$T_{c1/2}$
А	4; 6; 5*	10	4.79	76.5	89	90
В	15	30	5.64	92.0	85.5	87.5
С	5	15	5.95	100.3	86	86.5

\* Приведены средние размеры частиц  $\text{CuO}$ ,  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  соответственно.

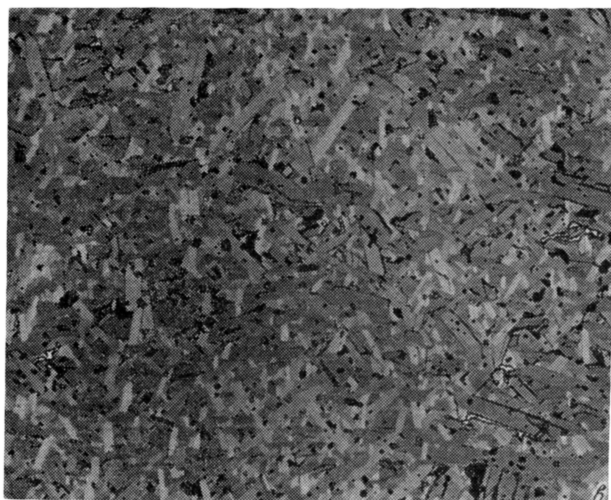
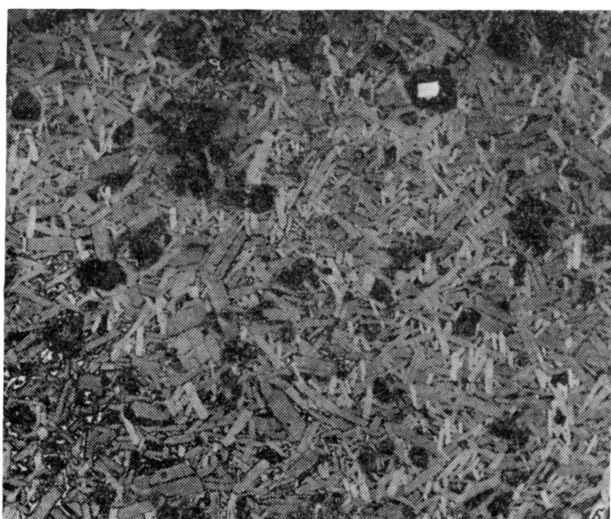
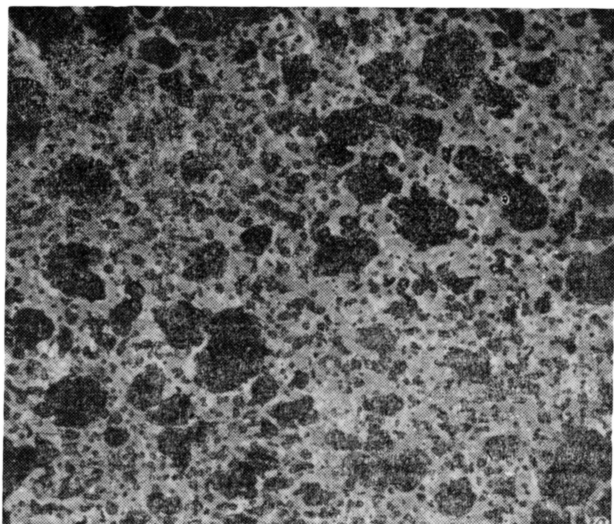


Рис. 2. Микроструктура образцов керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  типа А (а), В (б), С (в).  $\times 200$ .

На образцах всех трех серий были измерены следующие характеристики: температурные зависимости сопротивления  $\rho(T)$  в области сверхпроводящего перехода (СП), критический ток  $j_c$  и ВАХ при 77 К и их изменения при сжатии до 70 МПа (методика измерений описана в [2]) и в слабом магнитном поле до  $H=50$  Э [3]. Были сняты также температурные спектры скоростей деформаций  $\dot{\epsilon}(T)$  от 77 до 300 К по методике [4].

## 2. Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 3 приведены температурные зависимости удельного сопротивления керамик в области сверхпроводящего перехода. Наибольшая ширина сверхпроводящего перехода ( $\Delta T_c \approx 4$  К) наблюдается у образцов из керамики В, что, по-видимому, связано с наличием областей с зернами разного размера и, следовательно, высоким уровнем внутренних напряжений и дефектов структуры. Для образцов А  $\Delta T_c$  составляет 2 К, а для типа С — 1 К. Величина  $T_c$  наибольшая для образцов серии А. Можно полагать, что ширина перехода для всех керамик определяется внутренними напряжениями, судить о которых в первом приближении можно по ширине распределения зерен по размерам. Величина же  $T_c$  в основном опреде-

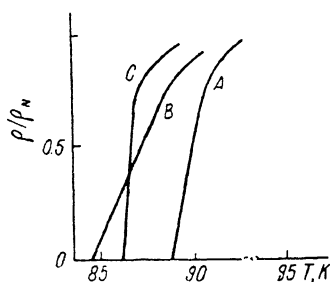


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления вблизи СП-перехода.

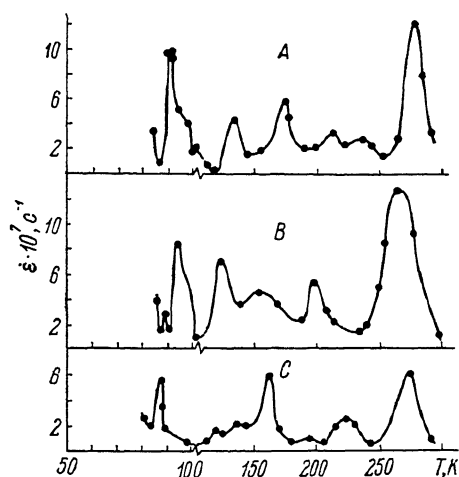


Рис. 4. Спектры скоростей малых неупругих деформаций керамик  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .

ляется содержанием кислорода и равномерностью его распределения по объему керамики, чему в немалой степени способствует пористость, наибольшая, как уже отмечалось, в керамике типа А.

Предположение о роли внутренних напряжений в формировании свойств ВТСП проверялось нами также при сравнении спектров скоростей неупругих деформаций  $\dot{\epsilon}(T)$  керамик А, В и С (рис. 4). Оказалось, что, как и в предыдущих работах по деформации [5] или внутреннему трению [6, 7], вблизи  $T_c$  наблюдается максимум. Этот максимум у керамики С узкий и находится в области перехода  $\rho(T)$ ; у керамики А имеется спутник при  $T > T_c$ , но первый пик также находится в области перехода  $\rho(T)$ ; у керамики В — пик вблизи  $T_c$  тройной, а  $\rho(T)$  имеет широкую область перехода.

Таким образом, для разных керамик наблюдается корреляция между структурой, характеристиками пика  $\dot{\epsilon}(T)$  при  $T_c$  и свойствами сверхпроводящего перехода. Объяснить такую корреляцию можно следующим образом. В керамике типа В самые крупные зерна и широкое распределение их по размерам, зерна неравноосные. Это приводит к большому числу структурных дефектов (в том числе двойников и неоднородно распределенных кислородных вакансий). В результате сверхпроводящие

свойства ухудшаются (табл. 1, 2),<sup>3</sup> а деформационная способность материала увеличивается, причем, судя по спектру  $\dot{\epsilon}(T)$ , не только в области  $T \approx T_c$ . Так, для керамики В выше средний уровень скоростей деформации во всем интервале 77—300 К, а пик при  $T \approx 270$  К — широкий и имеет наибольшую высоту.

Образцы керамик А и С имеют более совершенную структуру, но получены разными способами и имеют разные структурные характеристики:

у керамики А мельче зерно и больше пористость, т. е. более равномерное распределение кислородных вакансий. Поэтому  $T_c$  и  $j_c$  у нее выше, чем у керамики типа С, а деформационная способность ниже — меньше амплитуды пиков при  $T \approx T_c$  и  $T \approx 270$  К и несколько ниже средний уровень скоростей деформации.

На рис. 5 приведены ВАХ образцов керамик всех трех типов при

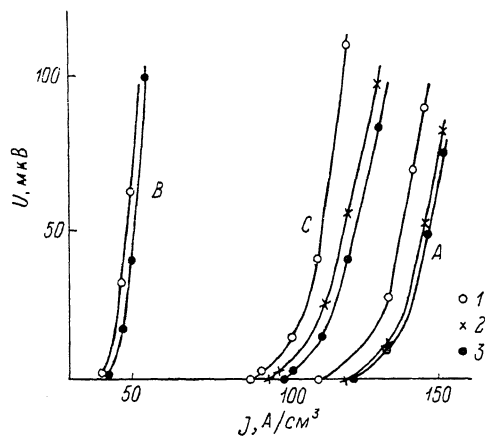


Рис. 5. ВАХ при сжимающих напряжениях  $\sigma=0$  (1), 25 (2), 50 МПа (3).

разных значениях сжимающей нагрузки. В табл. 2 отдельно представлены значения  $j_c$  и их увеличение при сжатии. Видно, что максимальная величина  $j_c$  оказывается у керамики А, а минимальная — у В. Что касается влияния нагрузки на  $j_c$ , то, как и в [2], у керамики с малым критическим током (тип В) абсолютное и относительное изменение  $j_c$  и смещение ВАХ под нагрузкой невелико. Изменение  $j_c$  под нагрузкой у керамик А и С одинаково, хотя величина  $\Delta j_c/j_c$  слегка выше в случае С.

Таблица 2

Критический ток  $j_c$  (А/см²) и его изменение при сжатии и в магнитном поле для керамик типов А, В и С.  $T=77$  К

H, Э	А		В		С	
	$\sigma$ , МПа					
	0	50	0	50	0	50
0	110	120	41	42	86	96
25	26	27	4	4	28	30
50	10	10	2	2	12	12

Экспериментальные результаты по влиянию слабых магнитных полей на критический ток и ВАХ керамик в нагруженном и ненагруженном состояниях приведены на рис. 6 и в табл. 2. Для всех керамик в магнитном поле наблюдаются уменьшение  $j_c$  и смещение ВАХ, особенно существенные в случае крупнозернистой керамики типа В, для которой при напряженности магнитного поля  $H=25$  Э величина  $j_c$  снижается в 10 раз. Наименьший же эффект оказывается у керамики С. Одновременно с уменьшением критического тока в магнитном поле понижается и чувствительность  $j_c$  и ВАХ к механической нагрузке.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты подтверждают представления о том, что в первом приближении смещение ВАХ под нагрузкой определяется величиной критического тока [2]. В то же время,

<sup>3</sup> Заметим, что резкое уменьшение критического тока при превышении средним размером зерна 15 мкм отмечалось в [8].

сопоставляя ВАХ при разных нагрузках для керамик в магнитном поле (табл. 2), можно отметить несколько большую величину эффекта  $\Delta j_c(\sigma)/j_c(0)$  для керамики С по сравнению с керамикой А. С учетом этого обстоятельства и величины отношения  $\Delta j_c(H)/j_c(0)$  для керамик А, В и С можно сделать общий вывод о различном влиянии магнитного поля и сжимающей нагрузки на токовые характеристики образцов, а именно чем сильнее действие магнитного поля на  $j_c$  и ВАХ, тем слабее влияние нагрузки на эти характеристики. Иначе говоря, возрастание отношения  $j(H)/j(0)$  характеризуется последовательностью керамик  $C \rightarrow A \rightarrow B$ , а возраста-

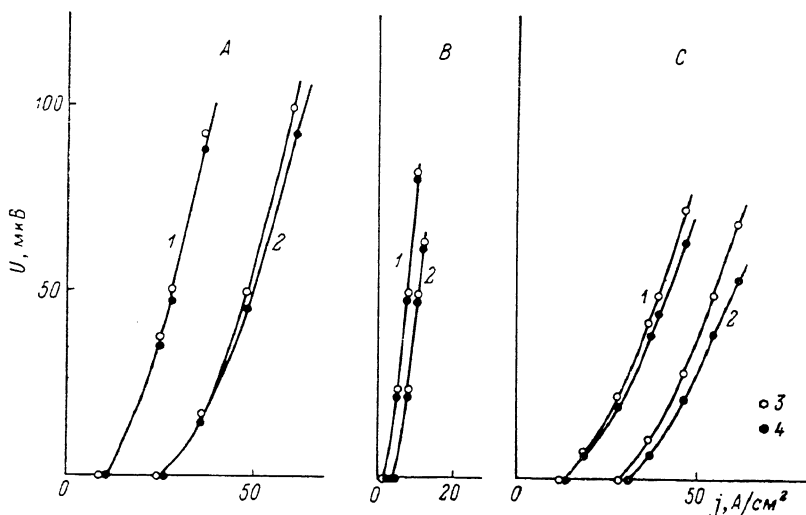


Рис. 6. ВАХ в слабых магнитных полях при сжатии.  $H=50$  (1), 25 Э (2);  $\sigma=0$  (3), 50 МПа (4).

ние отношения  $j(\sigma)/j(0)$  — той же последовательностью, но в обратном порядке, т. е.  $B \rightarrow A \rightarrow C$ . При этом под  $j(H)$ ,  $j(\sigma)$  и  $j(0)$  можно понимать как значения критических токов, так и любую точку на ВАХ при заданном уровне напряжений  $U$ . Как видно из табл. 1, 2, указанное соотношение свойств керамик трех типов не соответствует их расположению по критическому току  $j_c$  и нижней температуре сверхпроводящего перехода  $T_{co}$  ( $B \rightarrow C \rightarrow A$ ) или обратному соотношению по ширине перехода  $\Delta T_c$ , совпадающему с расположением керамик по величине зерна ( $A \rightarrow C \rightarrow B$ ). Следовательно, для изученных керамик можно сделать вывод, что свойства перехода ( $T_{co}$ ,  $\Delta T_c$ ,  $j_c$ , поведение деформационного пика  $\epsilon$  при  $T_c$ ) коррелируют с величиной зерна, а влияние на  $j_c$  и ВАХ

Таблица 3

Расположение керамик типов А, В и С в порядке возрастания (по стрелке) размера зерна, характеристик СП-перехода и изменений  $j_c$  при воздействии нагрузки и магнитного поля

$d$	$\Delta T_c$	$T_{co}$	$j_c$	$\Delta j_c(H)/j_c(0)$	$\Delta j_c(\sigma)/j_c(0)$
A	A	B	B	C	B
C	C	C	C	A	A
B	B	A	A	B	C

магнитного поля и механических напряжений определяется как величиной зерна (крупнозернистая керамика В обладает наибольшей чувствительностью к магнитному полю и наименьшей к нагрузке), так и другими характеристиками структуры (наблюдается инверсия свойств керамик А и С). Наглядно существование двух групп свойств с несовпадающей по-

следовательностью их изменения для керамик типов А, В и С продемонстрировано в табл. 3. Поскольку в первую группу входят свойства, определяемые как внутризеренным строением, так и границами зерен, то можно предположить, что для рассматриваемых структур в невозмущенном состоянии существует корреляция свойств самих зерен и их границ. Однако уже слабые магнитные поля или механические нагрузки могут разрушить эту корреляцию, особенно если условия получения керамики сильно различались (ср. приведенные выше процедуры получения керамики А и С). Разные же по своей природе воздействия магнитного поля и нагрузки, по-видимому, объясняются их воздействием в первую очередь на границы зерен.

В [9] экспериментально обосновывается возможность описания зависимости  $j_c(H)/j_c(0)$  с помощью соотношения для одиночного джозефсоновского контакта [10]

$$j_c(H)/j_c(0) = |\sin(\pi\Phi/\Phi_0)|/(\pi\Phi/\Phi_0), \quad (1)$$

где  $\Phi = BLt$  — магнитный поток приложенного поля  $B$ , проходящий через площадь слабого звена;  $L$  — ширина;  $t$  — эффективная толщина границы;  $\Phi_0$  — квант потока. Аналогично описывается изменение  $j_c$  в магнитном поле в [11].

Если аппроксимировать функцию  $j_c(H)/j_c(0)$  при малых  $H$  прямой, то ее угловой коэффициент будет  $Lt/\Phi_0$ , т. е. будет определяться толщиной и состоянием межзеренной границы. Эти же характеристики влияют на зависимость  $j_c(\sigma)/j_c(0)$  [12]

$$j_c(\sigma)/j_c(0) = \exp \xi(0)/\exp \xi(\sigma), \quad (2)$$

где  $\xi = t/\xi_N$ ,  $\xi_N$  — длина когерентности материала прослоек.

Таким образом, в работе для трех типов ВТСП-керамики на основании измерений различных структурно-чувствительных характеристик, таких как  $j_c$  и ВАХ при воздействии слабых магнитных полей и при сжатии, деформационных спектров, параметров СП-перехода, показано, что изменение температуры и ширины перехода, критический ток и скорость деформации соответствуют изменению величины зерна. Более сложным является воздействие на  $j_c$  и ВАХ магнитных полей и механических напряжений, которые зависят не только от величины зерна, но и от способа получения керамики, влияющего как на размер, так и на структуру границы.

Заметим в заключение, что, несмотря на то что зависимости критического тока от величины зерна, полученные в [13] и в настоящей работе, не похожи друг на друга, главный вывод о недостаточности размера зерна  $d$  как единственной характеристики структуры, безусловно сохраняется. Технологии получения образцов в [13] и в настоящей работе существенно отличались, поэтому прямое сравнение результатов провести трудно. Однако, по-видимому, как в нашем случае для разных свойств керамики, так и в [13] при анализе зависимости  $j_c(d)$  в разных областях изменения  $d$  определяющими являются разные характеристики структуры, однозначная связь которых со средним размером зерна может и не существовать.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Shpeizman V. V., Orlova T. S., Smirnov B. I., Markov L. K., Engert J., Kaufmann H.-J., Rudolf K., Matz W. // Cryst. Res. Technol. 1990. V. 25. N 7. P. 827—831.
- [2] Песчанская Н. Н., Смирнов Б. И., Шпейзман В. В. // ФТТ 1989. Т. 31. № 8. С. 292—294.
- [3] Марков Л. К., Смирнов Б. И., Шпейзман В. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2818—2820.
- [4] Песчанская Н. Н., Пугачев Г. С., Якушев П. Н. // Механика полимеров. 1977. № 2. С. 357—358.
- [5] Песчанская Н. Н., Смирнов Б. И., Степанов Ю. П., Шпейзман В. В., Якушев П. Н. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 271—273.

- [6] Буренков Ю. А., Иванов В. И., Лебедев А. Б., Баскин Б. Л., Кардашев Б. К., Никаноров С. П., Степанов Ю. П., Флейшер В. Г., Варюхин В. Н., Дацко О. И., Резников Л. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 3188—3192.
- [7] Пуцин В. Г., Сагарадзе В. В., Фризен Э. Н., Гошицкий Б. Н., Завалишин В. А., Зельдович В. И., Юрченко Л. И., Мальцев С. М. // ФММ. 1988. Т. 66. № 1. С. 195—198.
- [8] Smith D. S., Suasmoro S., Gault C., Caillaud F., Smith A. // Rev. Phys. Appl. 1990. V. 25. N 1. P. 61—66.
- [9] Hermann A. H., Sheng Z. Z., Kiehl W., Marsh D., ElAli A., Hambourger P. D., Almasan C., Estrada J., Datta T. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. N 10. P. 5050—5055.
- [10] Роуз-Инс А., Родерик Е. Введение в физику сверхпроводимости. М., 1972. 272 с.
- [11] Долгин А. М., Смирнов С. Н. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 12. С. 104—107.
- [12] Свистунов В. М., Таренков В. Ю., Дьяченко А. И., Григуть О. В., Черняк О. И., Василенко А. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 11. С. 3498—3501.
- [13] Kuwabara M., Shimooka H. // J. Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. N 26. P. 2781—2783.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
12 июля 1990 г.