

05.4; 12

© 1992

ВЛИЯНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ ИНФРАКРАСНЫМ НАГРЕВОМ
НА СТРУКТУРУ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА
СОЕДИНЕНИЯ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Б.П. Михайлов, П. Гутька,
И. Освалд, Я. Пишта

Сверхпроводящее соединение $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, синтезируемое по известной керамической технологии из оксидов Y_2O_3 , CuO и $BaCO_3$, как правило, содержит много пор, мелких трещин. Зерна при этом ориентированы произвольно, на границах локализуются различные примесные фазы. Указанные обстоятельства затрудняют протекание большого электрического тока. Поэтому одной из важнейших задач является уплотнение керамики, удаление примесей с границ зерен, обеспечение условий для получения текстуры вдоль наиболее благоприятных направлений.

Наиболее значительные успехи в повышении критических токов массивных керамик достигнуты за счет плавления и последующей направленной кристаллизации. В ряде работ [1-4] сообщается о значениях от $1.5 \cdot 10^4$ до $5.5 \cdot 10^4$ А/см² в нулевом поле при 77 К.

Однако проведение процессов плавления и кристаллизации требует длительного строго контролируемого охлаждения, особенно в интервале перитектической реакции от 1050 до 940 °С. Значительные трудности при этой кристаллизации связаны с физико-химическими свойствами соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Процесс плавления требует оптимизации скорости нагрева, температуры, выдержки в расплавленном состоянии и скорости последующей кристаллизации. В процессе плавления должно быть обеспечено полное расплавление кристаллитов, поры и примеси должны быть удалены, зарождающиеся кристаллы должны расти в строго заданном направлении. При этом необходимо сохранить фазу 1-2-3 и предотвратить ее загрязнение. Все это говорит о том, что процесс плавления не может быть долговременным и необходимо искать такие источники, которые бы позволяли проводить своеобразную закалку жидкого расплава соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

С целью решения этой задачи нами в качестве нагревателя был использован инфракрасный излучатель, обеспечивающий быстрое (в течение 5-10 с) расплавление поверхности таблетки, нагретой предварительно до 900 °С. При этом обеспечивается возможность как быстрого, так и медленного охлаждения, предотвращается загрязнение материалом подложки.

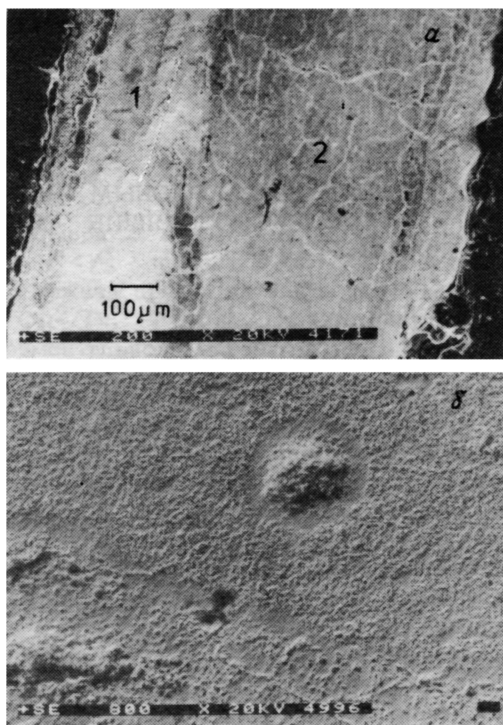


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения таблетки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, плавленной инфракрасным нагревом при $1100^\circ C/10$ с: а – в полном сечении таблетки (1 – оплавленный слой, 2 – неплавленная зона), $\times 200$; б – в оплавленной части таблетки, $\times 800$.

Целью работы являлось опробование возможности импульсного инфракрасного нагрева при плавлении массивной таблетки из $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и исследование структуры и сверхпроводящих свойств плавленной керамики.

Исходный порошок соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ был синтезирован так называемым цитратным методом, при котором порошки нитратов $Y(NO_3)_3$, $Ba(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в соотношении 1:2:3 сначала растворяли в дистиллированной воде, затем в раствор добавляли порошок лимонной кислоты. При последующем выпаривании в платиновом тигле получена рыхлая губчатая масса черного цвета. После дробления и спекания при $860^\circ C$ в течение 6 часов керамическая смесь снова была размолота в порошок с частицами ~ 1 мкм. Из указанного порошка были спрессованы таблетки диаметром 15 мм и толщиной 1 мм.

Инфракрасный нагрев проводился в вакуумируемой камере при давлении 10^{-2} Па. Спрессованные таблетки размещали на подложке из окиси алюминия под источником инфракрасного излучения. Нагрев таблеток проводился двухступенчато. Сначала таблетка нагревалась до 900°C , затем выдержка в течение 1–2 минут и последующий высокотемпературный нагрев до 1100°C в течение 5–10 с. Охлаждение образца можно проводить медленно за счет постепенного снижения мощности излучателя, либо быстро – повтором нижнего столика на 180° .

После плавления таблетки состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ по режимам, указанным выше, для восстановления орторомбической структуры и насыщения оплавленного слоя кислородом таблетки были снова термообработаны в кислороде при температуре 900°C в течение 20 часов.

Структура таблеток были исследована с поверхности и в поперечном сечении на сканирующем электронном микроскопе и в поляризованном микроскопе. Химический состав таблеток в различных точках сечения на микроанализаторе с приставкой „Kovex-Delta IV“. Критические токи и T_K измерены магнитным методом [5].

На рис. 1, а приведена структура поперечного сечения таблетки соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ после плавления при 1100°C в течение 10 с и отжига в кислороде при 900°C в течение 20 часов. При этом видно, что со стороны облученной поверхности выделяется слой толщиной приблизительно в $1/3$ толщины всей таблетки со структурой более плотной, чем в середине таблетки. Исследование структуры этого слоя при более высоком разрешении (рис. 1, б) показывает, что он неоднороден. В нем наблюдаются зоны с мелкозернистой структурой, кольцеобразные образования с уплотненной стенкой, а также практически беспористый слой толщиной 15 мкм, ориентированный параллельно поверхности таблетки. В оплавленном слое в отличие от неплавленной части таблетки не видны трещины, поры, отдельные крупные блоки и т.д.

Исследование химического состава таблетки в наружном оплавленном слое и в неплавленной сердцевине показало некоторую разницу в соотношении компонентов. В плавленном слое содержание иттрия, бария и меди более близко к стехиометрическому. Указанное различие в химическом составе может быть объяснено различным качеством полированных поверхностей. В плавленной части поверхность более гладкая и качество микроанализа должно быть более точным. В неплавленной части на поверхности шлифа выступают трещины, поры, возможны примеси и это сказывается на результатах микроанализа.

На зависимости критической плотности тока от температуры (рис. 2) видно, что у плавленного образца с понижением температуры плотность тока повышается более значительно, чем у неплавленного. При 77 К у плавленного образца плотность тока на полное сечение таблетки равна 1016 A/cm^2 . Учитывая неоднородность структуры таблетки (наличие крупных блоков, трещин, пор в неплавленной части), можно предполагать, что электрический ток течет

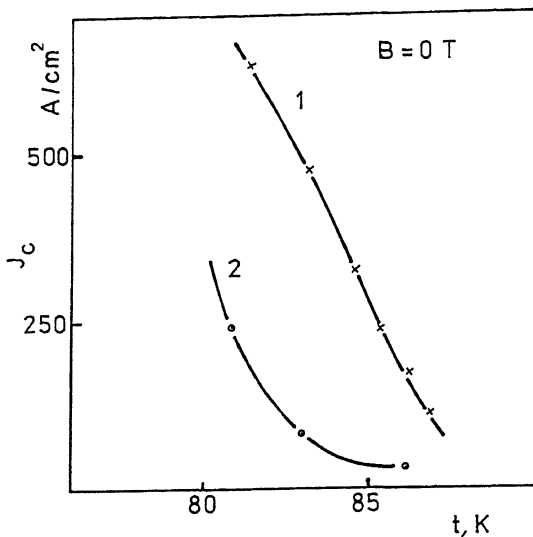


Рис. 2. Зависимости $J_c(T)$ для таблеток $YBa_2Cu_3O_{7-x}$: 1 - плавленной инфракрасным нагревом, 2 - неплавленной.

в оплавленном слое, т.е. там, где ниже электросопротивление. Поэтому при пересчете плотности тока на оплавленный слой толщиной ≈ 300 мкм можно ожидать повышения J_c более чем в 3.3 раза, т.е. $3.3 \cdot 10^3 A/cm^2$. При этом необходимо обратить внимание на то, что плавленный слой также неоднороден по структуре и наибольшие токи в нем должны протекать по наиболее плотному слою толщиной ≈ 15 мкм. Возможно, в указанном слое плотность тока превышает и $10^4 A/cm^2$. Однако для точного измерения J_c на указанном слое необходимо его выделение и непосредственное измерение на нем.

Таким образом, благодаря кратковременному оплавлению инфракрасным нагревом, удается заметно уплотнить наружный слой керамической таблетки, обеспечить плотное срастание зерен, сохранить стехиометрический состав соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Указанные структурные измерения способствуют повышению токонесущей способности плавленной поверхности таблетки.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] J i n S., T i e f e l T.H., S h e r w o o d R.C. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 24. P. 2074-2076.

- [2] M u r u k a m i M., M o r i t a M., K o y a -
m a N. // Jpn. J. Appl. Phys. 1989. N 28.
L. 125.
- [3] S a l a m a K., S e l v a m a n i c k a m V.,
G a o L., S u n K. // Appl. Phys. Lett. 1989.
V. 53. N 23. P. 2352-2354.
- [4] A s e l a g e T., K e e f e r K. // J. Mater.
Res. 1988. V. 3(6). P. 1279-1291.
- [5] G ö m ö r y F., L o b o t k a P. // Solid
State Comm. 1988. V. 66. P. 645.

Институт металлургии
им. Байкова,
Москва
Электротехнический
институт САН,
Братислава

Поступило в Редакцию
17 сентября 1991 г.
В окончательной редакции
6 февраля 1992 г.