

02

Влияние низкотемпературной обработки и последующего высокотемпературного отжига на критическую плотность тока $YBa_2Cu_3O_y$

© И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: bobylev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2011 г.)

Исследованы полевые зависимости критической плотности тока ВТСП-соединения $YBa_2Cu_3O_y$, восстановленного при $t = 920-950^\circ\text{C}$ после низкотемпературной обработки. При $t = 200^\circ\text{C}$ во влажной атмосфере образуются дефекты структуры, которые способны осуществлять пиннинг магнитных вихрей. После непродолжительного восстановительного отжига при $t = 930 - 950^\circ\text{C}$ (1–3 h) в образцах сохраняется значительное количество дефектов структуры, возникших в ходе низкотемпературной обработки, что приводит к существенному повышению критической плотности тока в магнитных полях $\sim 2\text{ Т}$ по сравнению с керамикой, не подвергавшейся двойному отжигу. Более длительная высокотемпературная обработка устраняет образовавшиеся дефекты структуры и приближает электрофизические свойства $YBa_2Cu_3O_y$ к значениям, характерным для керамики, полученной по стандартной технологии.

В [1–3] установлено, что в процессе отжига при $t = 200^\circ\text{C}$ нестехиометрического по кислороду $YBa_2Cu_3O_y$ в присутствии в атмосфере влаги происходит его распад на фазы с различным содержанием кислорода, а также образование дефектов упаковки при взаимодействии с парами воды. Происходящие структурные изменения приводят к переходу данного соединения в псевдокубическое состояние, что сопровождается значительным ухудшением сверхпроводящих свойств. В [1] также было показано, что в ходе распада на фазы с различным содержанием кислорода в матричной фазе вокруг выделившихся частиц возникают напряжения.

В [4,5] установлено, что керамические образцы $YBa_2Cu_3O_y$, обработанные при $t = 200^\circ\text{C}$, после отжигов при $t \geq 930^\circ\text{C}$ с последующим окислением восстанавливают как электрофизические свойства, так и структурное состояние. Более того, после двойной термообработки наблюдается улучшение полевой зависимости критической плотности тока по сравнению с образцами, полученными по стандартной керамической технологии. Причиной этого может быть сохранение части структурных дефектов, возникших в ходе низкотемпературного отжига. Кроме того, в образцах, ранее обработанных при $t = 200^\circ\text{C}$, после непродолжительного высокотемпературного отжига были обнаружены скопления дислокаций и образование мелкодвойниковой структуры [5]. Такие структурные нарушения не характерны для керамики, полученной по стандартной технологии, и также могут являться центрами пиннинга магнитных вихрей и приводить к повышению критической плотности тока, особенно в магнитных полях.

В настоящей работе исследовано влияние низкотемпературного отжига (200°C) в различной по содержанию влаги атмосфере, а также последующей восстановитель-

ной термообработки при $t = 920-950^\circ\text{C}$ на критическую плотность тока керамических образцов $YBa_2Cu_3O_y$ с различным содержанием кислорода. Целью работы является оптимизация как условий низкотемпературной обработки, так и режимов последующего восстановления, которые могут способствовать улучшению электрофизических свойств керамики.

Материалом для исследования являлась однофазная по рентгеновским данным керамика, приготовленная с помощью стандартного твердофазного синтеза (максимальная температура синтеза 950°C). Содержание в образцах кислорода ($y \approx 6.8, 6.5$ и 6.3) достигалось с помощью термообработок при $t = 500, 700$ и 900°C соответственно в течение 24 h [6]. Низкотемпературная обработка проводилась при $t = 200^\circ\text{C}$ в течение 100 h в атмосфере аргона с различным содержанием влаги: в сухой (в присутствии прокаленного при $t = 500^\circ\text{C}$ силикагеля), с относительной влажностью $\sim 10\%$ (аргон, пропущенный через насыщенный водный раствор $ZnCl_2$), а также в атмосфере, насыщенной парами воды.

Перед восстановительными отжигами при $t \geq 920^\circ\text{C}$ образцы были перемолоты и спрессованы в таблетки, так как под действием напряжений, возникающих в процессе распада и взаимодействия с водой, происходит разрыхление керамики вплоть до образования макротрещин [7]. Это затрудняет спекание и формирование микроструктуры, характерной для температур $\geq 920^\circ\text{C}$.

После высокотемпературной обработки проводился отжиг при $t = 400^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода для достижения кислородного индекса $y \sim 7$. В некоторые образцы перед обработкой при $t \geq 920^\circ\text{C}$ было добавлено 10 mass.% серебра с целью улучшения межзеренной связанности. Кроме того, согласно [8,9] несверхпроводящие частицы серебра могут быть центрами пиннинга маг-

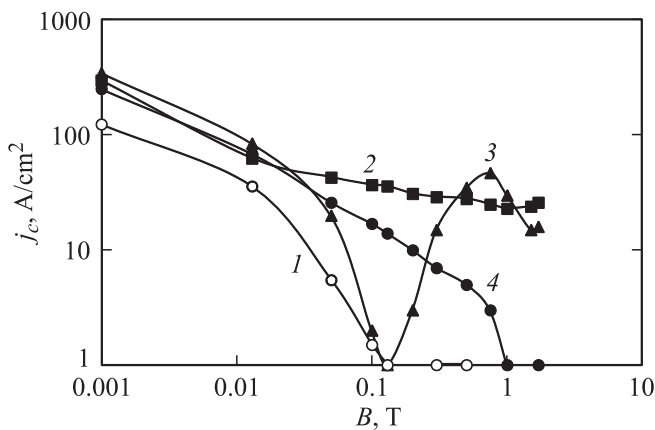


Рис. 1. Зависимости критической плотности тока от индукции внешнего поля. 1 — керамика, полученная по стандартной технологии; 2 — керамика, восстановленная при $t = 930^\circ\text{C}$ в течение 1 h после отжига при $t = 200^\circ\text{C}$ в насыщенных парах воды; 3 — то же, в течение 3 h; 4 — керамика, восстановленная при $t = 930^\circ\text{C}$ в течение 3 h после отжига при $t = 200^\circ\text{C}$ в сухой атмосфере.

нитных вихрей. Критическая плотность тока измерялась импульсным методом при $T = 77\text{ K}$ в полях до $\sim 2\text{ T}$ [4].

На рис. 1 представлены полевые зависимости критической плотности тока для керамики, обработанной при $t = 200^\circ\text{C}$ и восстановленной при $t = 930^\circ\text{C}$. Из рисунка видно, что после восстановительного отжига в течение 1 h образец, обработанный в атмосфере, насыщенной парами воды, в ходе которой поглощалось $\sim 3.5\%$ H_2O [2], в отличие от керамики, полученной по стандартной технологии, сохраняет сверхпроводящие свойства вплоть до полей $> 2\text{ T}$. Продолжение высокотемпературной обработки (2 h) приводит к значительному снижению критической плотности тока в полях $\sim 0.3\text{ T}$, а после обработки в течение 3 h j_c принимает нулевое значение в поле $\sim 0.1\text{ T}$. При этом в магнитных полях $> 0.5\text{ T}$ критическая плотность тока сохраняет относительно высокие значения (рис. 1, кривая 3). Улучшение полевых зависимостей критической плотности тока можно объяснить тем, что при $t = 930^\circ\text{C}$ вследствие образования при низкотемпературном распаде напряжений происходит первичная рекристаллизация зерна [10], в результате которой в зависимости от времени высокотемпературной обработки происходит различной степени отжиг дефектов структуры.

После восстановления при $t = 950^\circ\text{C}$ образцов, обработанных при $t = 200^\circ\text{C}$ в насыщенных парах воды, значения критической плотности тока очень низки. Причиной этого может быть гидролитическое разложение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, которое приводит к появлению на межзеренных границах значительного количества посторонних фаз вследствие частичного плавления при данной температуре.

Образцы, восстановленные при $t = 950^\circ\text{C}$ в течение 1 h, после низкотемпературного отжига в атмосфере

с относительной влажностью 10%, так же как и после обработки при $t = 930^\circ\text{C}$, сохраняют сверхпроводимость в полях до 2 T (рис. 2). Однако при продолжении высокотемпературной обработки ($\geq 2\text{ h}$) зависимости $j_c = f(B)$ имеют минимум в полях 0.5–1 T, после чего наблюдается относительный пик-эффект с повторным падением критической плотности тока в поле $\sim 1.5\text{ T}$.

Вероятной причиной падения критической плотности тока в области средних магнитных полей и последующего ее роста в более сильных полях является то, что в ходе низкотемпературной обработки образуются структурные дефекты с подавленной сверхпроводимостью. Падение критической плотности тока происходит при достижении значения поля необратимости (B_{irr}). При дальнейшем увеличении внешнего магнитного поля области, содержащие структурные дефекты, переходят в нормальное состояние и становятся центрами пиннинга [11]. Вследствие этого в более сильных полях на них закрепляются магнитные вихри, что и приводит к относительно высоким значениям критической плотности тока.

В отличие от низкотемпературной обработки во влажной атмосфере аналогичная обработка в отсутствие паров воды приводит по мере увеличения продолжительности высокотемпературного отжига к последовательному снижению критической плотности тока до значений, близких к характерным для материала, полученного по стандартной керамической технологии (рис. 1, кривые 1, 4). По-видимому, в согласии с [2] при отсутствии в атмосфере влаги в процессе обработки при $t = 200^\circ\text{C}$ образуется небольшое количество дефектов структуры, которые при $t = 930^\circ\text{C}$ в течение непродолжительного времени отжигаются и не приводят к улучшению зависимости $j_c = f(B)$.

Содержание кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ слабо влияет на характер полевых зависимостей критической плотности тока. Однако имеет место некоторое их улучшение по мере уменьшения кислородного индекса. По-видимому,

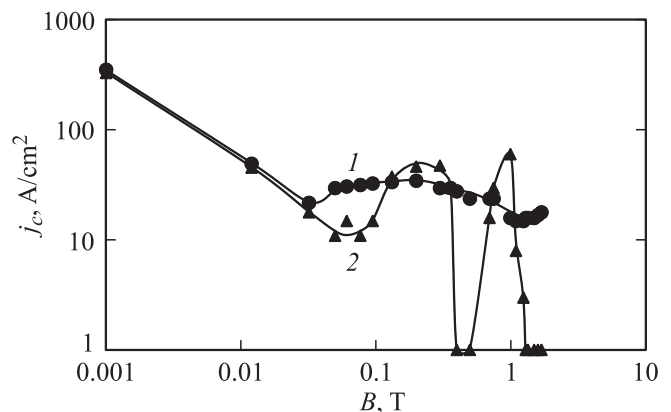


Рис. 2. Зависимости критической плотности тока от индукции внешнего поля для образцов, восстановленных при $t = 950^\circ\text{C}$ после отжига при $t = 200^\circ\text{C}$ в атмосфере с относительной влажностью $\sim 10\%$ в течение 1 (1) и 2 h (2).

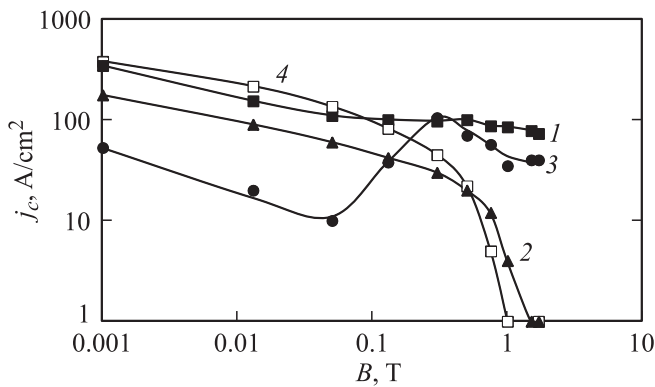


Рис. 3. Зависимости критической плотности тока от индукции внешнего поля для образцов, содержащих 10 mass% серебра, после обработки при $t = 200^\circ\text{C}$ при относительной влажности $\sim 10\%$ и восстановления при $t = 930^\circ\text{C}$ в течение 2 (1) и 13 h (2), при $t = 920^\circ\text{C}$ в течение 5 h (3). 4 — образец, полученный по стандартной керамической технологии.

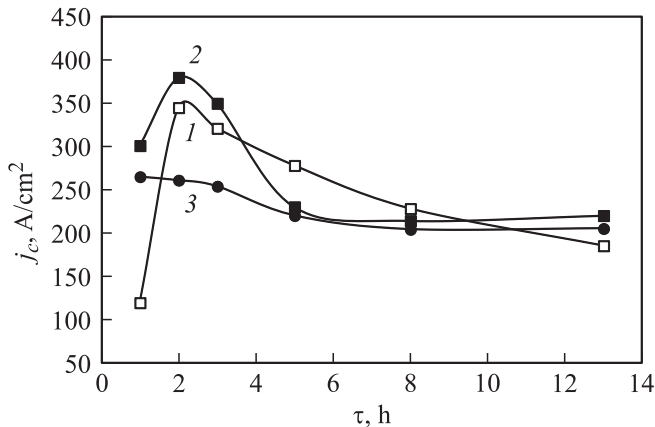


Рис. 4. Зависимости критической плотности тока в нулевом поле от продолжительности высокотемпературной обработки при $t = 930^\circ\text{C}$: 1 — образец, содержащий 10 mass% серебра в атмосфере с относительной влажностью 10%; 2 — образец, обработанный в атмосфере, насыщенной парами воды; 3 — образец, обработанный в сухой атмосфере.

оптимальным содержанием кислорода для проведения комплексной термообработки является $y \sim 6.3$.

Введение после низкотемпературного отжига в керамику серебра перед восстановительным отжигом при $t = 930^\circ\text{C}$ существенно улучшает полевые зависимости j_c по сравнению с образцами, полученными по стандартной керамической технологии, в том числе и с добавлением серебра (рис. 3). При этом по мере увеличения продолжительности высокотемпературного отжига j_c , достигая максимальных значений в нулевом поле после 2–3 h, последовательно уменьшается (рис. 4). Увеличение времени отжига при $t = 930^\circ\text{C}$ до 13 h приводит к падению критической плотности тока до значений, характерных для образцов, полученных по стандартной керамической технологии (рис. 3, кри-

вые 2, 4). По-видимому, это является следствием практически полного отжига структурных дефектов. В случае восстановительной термообработки при меньшей температуре (920°C) значения j_c невелики, однако в полях 0.1–1 T имеет место пик-эффект (рис. 3, кривая 3). Можно предположить, что этот эффект связан с сохранением большого количества структурных дефектов, так как при данной температуре рекристаллизация практически не происходит.

Следует отметить, что в отличие от керамики, полученной по стандартной технологии, образцы, в которые было добавлено 10 mass% Ag, после низкотемпературной обработки и последующего восстановления при $t = 930^\circ\text{C}$ в течение 1 h обладают низкой критической плотностью тока в нулевом поле (рис. 4, кривая 1). Для них характерно также пониженное значение T_c ($\sim 88\text{ K}$) [4]. В [12] было показано, что в присутствии частиц серебра рекристаллизация зерна существенно затруднена, что, вероятно, и является причиной более медленного отжига дефектов структуры, образовавшихся в ходе низкотемпературной обработки. Вследствие этого после обработки при $t = 930^\circ\text{C}$ в течение 1 h еще сохраняется слишком много структурных дефектов, что приводит к понижению значений критических характеристик.

Интересно отметить, что для образцов, содержащих 10 mass% серебра, после восстановительного отжига отсутствуют минимумы на полевых зависимостях критической плотности тока (рис. 3). Вероятной причиной является более сильная связанность между кристаллитами благодаря присутствию частиц серебра [9,12].

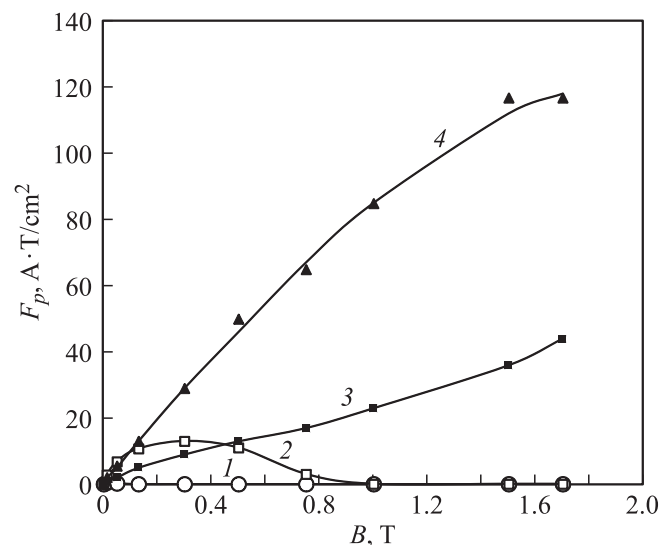


Рис. 5. Зависимости силы пиннинга от индукции внешнего поля. 1 — образец, полученный по стандартной керамической технологии; 2 — образец, полученный по стандартной керамической технологии с добавлением 10 mass% Ag; 3 — образец, восстановленный при $t = 930^\circ\text{C}$ в течение 1 h; 4 — образец, содержащий 10 mass% Ag и восстановленный при $t = 930^\circ\text{C}$ в течение 2 h.

На рис. 5 представлены полевые зависимости силы пиннинга, рассчитанные по формуле $F_p = j_c B$ [13]. Из рисунка видно, что добавление серебра в керамику, синтезированную по стандартной технологии, приводит к заметному увеличению пиннинга магнитных вихрей только в слабых полях (кривая 2). Проведение низкотемпературной обработки с последующим восстановительным отжигом при $t = 930^\circ\text{C}$ значительно увеличивает силу пиннинга в полях $> 0.5\text{ T}$, особенно в образцах с добавлением серебра. При этом максимум F_p лежит в полях $> 2\text{ T}$. Согласно [14,15], смещение максимума силы пиннинга в область более высоких полей обусловлено наличием в материале нанообластей с подавленной сверхпроводимостью. Таким образом, смещение максимума F_p в область полей $> 2\text{ T}$ свидетельствует о том, что после двойного отжига в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ сохраняются наноразмерные дефекты структуры с подавленной сверхпроводимостью, которые способны существенно увеличить критическую плотность тока в магнитных полях.

В работе показано, что двойная термообработка существенно улучшает полевые зависимости j_c керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ в магнитных полях $\geq 2\text{ T}$ по сравнению с образцами, полученными по стандартной керамической технологии. Причиной этого является образование в ходе низкотемпературной обработки в присутствии паров воды различного типа структурных дефектов. Их образование протекает более интенсивно у образцов с пониженным содержанием кислорода ($y < 0.5$). Оптимальной атмосферой для низкотемпературной обработки является умеренно влажная (относительная влажность $\sim 10\%$).

В процессе восстановления при $t > 920^\circ\text{C}$ происходит рекристаллизация зерна, которая приводит к частичному отжигу образовавшихся дефектов структуры. Оптимальное время термообработки при $t = 930^\circ\text{C}$ составляет 1–2 h.

При более низкой температуре дефекты структуры отжигаются очень медленно, так как в этих условиях практически не происходит рекристаллизации зерна. В случае восстановления при $t = 950^\circ\text{C}$ образцы, подвергнутые при низкотемпературной обработке гидролизу, претерпевают деградацию вследствие нарушения фазового состава на межзеренных границах.

Введение в керамику серебра в дополнение к структурным дефектам, образовавшимся в ходе низкотемпературного отжига, приводит к синергическому эффекту, что позволяет достигать более высоких значений критической плотности тока, по крайней мере в средних магнитных полях.

Список литературы

- [1] S.V. Sudareva, E.I. Kuznetsova., T.P. Krinitsina, I.B. Bobylev, E.P. Romanov. *Physica C* **331**, 263 (2000).
- [2] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. *ФММ* **112**, 134 (2011).
- [3] 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).
- [4] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, Е.П. Романов. *ФТТ* **52**, 1253 (2010).
- [5] И.Б. Бобылев, Е.И. Кузнецова, Т.П. Криницина, Н.А. Зюзева, С.В. Сударева, Е.П. Романов. *ФММ* **112**, 175 (2011).
- [6] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, С.В. Сударева, Т.П. Криницина, Л.Н. Кузьминых, Ю.В. Блинова, Е.П. Романов. *ФММ* **102**, 500 (2006).
- [7] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, С.В. Сударева, Е.П. Романов. *ФММ* **103**, 420 (2007).
- [8] G. Kozlowski, I. Maartense, R. Spyker, R. Leese, C.E. Oberly. *Physica C* **173**, 195 (1991).
- [9] П.Е. Казин, Ю.Д. Третьяков. *Успехи химии* **72**, 960 (2003).
- [10] С.В. Грачев, В.Р. Бараз, А.А. Богатов, В.П. Швейкин. *Физическое металловедение*. Екатеринбург. (2009). 546 с.
- [11] M.R. Koblishka, M. Murakami. *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 738 (2000).
- [12] C.C. Wang, X. Zheng, J. Zhu. *Mater. Lett.* **58**, 1237 (2004).
- [13] T. Mochida, N. Chikumoto, M. Murakami. *Phys. Rev. B* **62**, 1352 (2000).
- [14] M. Muralidhar, M. Murakami. *Phys. Rev. B* **62**, 13 911 (2000).
- [15] S.R. Foltyn, L. Civale, J.L. Mac Manus-Driscoll, Q.X. Jia, B. Maiorov, H. Wang, M. Maley. *Nature Mater.* **6**, 631 (2007).