

УДК 537.312.62

© 1990

ОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ T_c ПРИ ЗАКАЛКЕ И ОТЖИГЕ КЕРАМИКИ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

А. А. Мамалуй, Л. С. Палатник, П. В. Биляй

Изучено влияние быстрого охлаждения (закалки) и низкотемпературного отжига на электросопротивление и температуру T_c сверхпроводящего перехода керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Обнаружено существенное изменение T_c в интервале температур закалки $T_q = 550 \div 800$ К ($\Delta T_c^{max} = 4.5 \div 5.5$ К). При изотермической выдержке закаленных образцов при $T \geq 100$ К происходят частичные процессы «возврата», обусловленные термоактивируемым перераспределением кислородных вакансий в решетке $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Выдержка при комнатной температуре приводит к полному «возврату» значений T_c закаленной керамики к исходным, соответствующим отожженному состоянию.

Многочисленные исследования влияния быстрого охлаждения (закалки) от высоких температур на свойства металлов при низких температурах, начиная с первых экспериментов [1, 2], обнаружили сильную зависимость результатов закалки (в том числе и T_c [3]) от параметров, характеризующих процедуру быстрого охлаждения. Соотношение между скоростями охлаждения и уровнем термических напряжений, неизбежно возникающих при закалке, должно соответствовать критерию [4] для линейных размеров исследуемых образцов, что определяет корректность закалочных процедур. Как правило, температура среды, в которой проводится охлаждение, должна быть заметно ниже Θ_d , что обеспечивает уверенность в отсутствии процессов миграции или перераспределения дефектов кристаллической решетки, например вакансий [5]. Метод закалки часто используется для исследования свойств и усовершенствования технологии изготовления ВТСП [6, 7]. Однако вопросам обеспечения надежности и корректности закалочных экспериментов не уделяется достаточного внимания.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование влияния быстрого охлаждения (закалки) на электросопротивление и T_c керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, при соблюдении необходимых условий корректности закалочных экспериментов.

Керамика синтезировалась по стандартной технологии [8] и представляла собой мелкокристаллический объект с орторомбической решеткой ($a = 3.82$, $b = 3.88$, $c = 11.64$ Å, $T_c = 92.4 \pm 0.1$ К), что соответствует значению $\delta \approx 0.1$ [8, 9]. Из таблетки керамики механически вырезались образцы в виде прямоугольных пластин $15 \times 3 \times 0.5$ мм, к которым с помощью пасты на основе серебра крепились токовые и потенциальные подводы. Для стабильности качества контактов при последующей термообработке образцы с контактами предварительно выдерживали при температуре T_0 , заметно превышающей максимальную температуру закалки T_q .

Термообработка представляла собой серию последовательных отжигов (выдержка и охлаждение от температуры отжига со скоростью $\sim 10^{-1}$ К/с) и дальнейших закалочных процедур. Во всех случаях температура T_0 предзакалочного отжига совпадала с температурой T_q последующей закалки. Закалка осуществлялась путем быстрого погружения нагретого

в воздухе образца в жидкий азот. Скорость охлаждения $\approx 8 \cdot 10^2$ К/с образцов исследуемых размеров практически исключала возникновение заметных термических напряжений в закаленном состоянии. Исследовался резистивный переход в сверхпроводящее состояние образцов после закалки от температур $T_q = 500 \div 800$ К. Закалочной ванной с жидким азотом служила разгерметизированная измерительная ячейка [1]. Конструкция ячейки позволяла измерять температурную зависимость электросопротивления образцов *in situ* без промежуточного их разогрева после закалки. Уровень термостатирования в процессе измерений составлял $\leq 1 \cdot 10^{-2}$ К. Температура измерялась стандартным платиновым термометром электросопротивления с точностью 10^{-4} К. Измерения электросопротивления осуществлялись на постоянном токе по компенсационной схеме четырех-

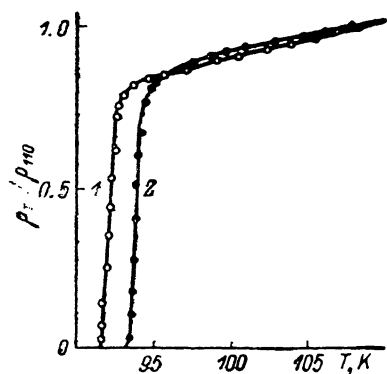


Рис. 1. Зависимость относительного электросопротивления от температуры в области сверхпроводящего перехода.

1 — отожженное состояние образца; 2 — закаленное состояние, $T_a = T_q = 670$ К.

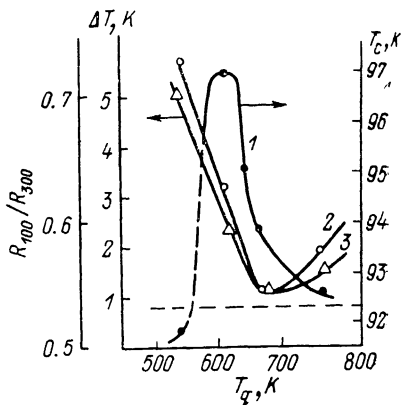


Рис. 2. Зависимости T_c (1), относительного электросопротивления (2) и ширины перехода ΔT (3) керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ от температуры закалки.

зондовым способом с помощью потенциометра Р-363 с чувствительностью $2 \cdot 10^{-8}$ В. Точность измерения электросопротивления составляла 0.01 %. Измерительный ток 1—5 мА.

Для корректного изучения влияния быстрого охлаждения на исследуемые свойства объектов при низких температурах необходимо проводить эксперименты на одном и том же образце обратимо, многократно изменяя его состояние с помощью термообработки. На рис. 1 представлены характерные зависимости от температуры относительного значения электросопротивления образца исследуемой керамики в области сверхпроводящего перехода после заданного вида термообработки. Наблюдаемое увеличение T_c составляет $\Delta T_c = 1.4 \pm 0.1$ К. Ширина перехода $\Delta T = 1$ К практически не изменяется для закаленного состояния. Параллельное смещение кривых указывает на отсутствие заметных закалочных напряжений, которые могли бы исказить исследуемые эффекты закалки. Если бы термические напряжения возникали в объеме и в приповерхностном слое закаленного образца, то они имели бы противоположные знаки (сжатие и растяжение) и неизбежно вызвали заметное расширение области ΔT перехода в сверхпроводящее состояние. При отжиге и закалке от других температур область перехода несколько расширяется. Однако кривые перехода для закаленного состояния смещаются во всех случаях практически параллельно кривым для отожженного состояния.

На рис. 2 представлена характерная зависимость наблюдаемых значений T_c от температуры закалки T_q (кривая 1). Для сопоставления штрихом обозначен уровень значений T_c для отожженного состояния. Четко наблюдается область с повышенными значениями T_c . Максимальное увеличение T_c составляет 4.5 ± 0.1 К при закалке от $T_q = 620$ К. Значения

электросопротивления (кривая 2) коррелируют с шириной перехода (кривая 3) и достигают минимума при $T_q=670$ К, но во всех случаях они превышают значения для отожженного состояния (штрихи). При дальнейшем повышении T_q значения T_c убывают, что согласуется с данными [11].

Эффекты повышения T_c при закалке от температур 500—800 К наблюдались на образцах $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ различного происхождения. Величина максимального повышения T_c изменялась в пределах $\Delta T_c=4.5 \div 5.5$ К. Интервал температур закалки, соответствующих ΔT_c^{\max} , изменялся на 20—80 К.

Следует отметить, что, как правило, в закаленных кристаллах реализуются релаксационные процессы «возврата», возникающие в результате релаксации структурных состояний, соответствующих равновесию, достигнутому при отжиге при T_q , но неравновесных при температурах $T \ll T_q$. Подобные возвратные процессы обычно связываются с миграцией точечных дефектов, например вакансий, сопровождающихся либо их коалесценцией (образованием поливакансий или микропор), либо их перераспределением в сложных решеточных структурах. С целью исследования возвратных процессов образцы после их закалки и из-

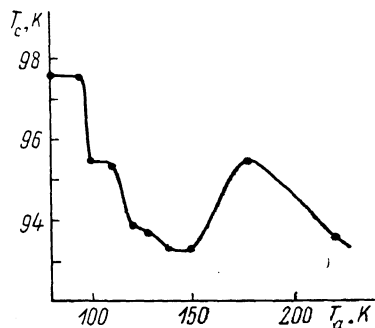


Рис. 3. Кривая изохронного возврата T_c после закалки $T_q=640$ К.

Выдержка при каждой температуре $\tau=10$ мин ($\Delta T_c=5.3 \pm 0.1$ К).

мерения значения T_c отогревались в измерительной ячейке до заданной температуры T_a и выдерживались необходимое время. После этого образцы снова охлаждались до азотных температур и вновь проводилось измерение T_c . В результате экспериментально наблюдались процессы возврата, сопровождаемые изменением температуры T_c .

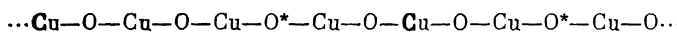
На рис. 3 приведена характерная для температуры закалки 630 К зависимость изменений T_c при изохронном отжиге исследуемой керамики при температуре $T=T_a$. На кривой выделяются две ярко выраженные «ступени» частичного возврата T_c при температурах отжига $T_a=100$ и 120 К при выдержках в течение $\tau=10$ мин и некоторое увеличение T_c в области $T_a \approx 150 \div 200$ К. При повышении T_a до 290 К кривые перехода в сверхпроводящее состояние смещаются так, что результирующее значение T_c практически совпадает с исходным (отожженным). Ширина ΔT перехода при этом несколько увеличивается. Представляется важным, что температуры, при которых процессы возврата идут интенсивно, соответствуют температурам, при которых наблюдаются особенности кинетических (электросопротивление, термоэдс) и термодинамических (коэффициент теплового расширения) свойств керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [12, 13]. Это свидетельствует о том, что наблюдаемые в [12, 13] особенности вызваны термоактивируемым перераспределением атомов кислорода (кислородных вакансий) в кислородной подсистеме решетки исследуемой керамики. На рис. 1, 2 хорошо видно, что значения электросопротивления в предпереходной области температур возрастают для закаленного состояния. В процессе возврата значения электросопротивления уменьшаются так же, как и значения T_c .

Заметим, что наблюдавшиеся нами изменения T_c и электросопротивления качественно отличаются от результатов работ [6, 7, 11] по закалке керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, в которых наблюдались уменьшение T_c и повышение электросопротивления в предпереходной области с ростом температуры закалки. Это расхождение, по-видимому, обусловлено отсутствием в работах [6, 7, 11] должного контроля за эффективными параметрами процесса

закалки: скоростью охлаждению, размерами образцов, повторяемостью температурных режимов и др.

Таким образом, в работе экспериментально обнаружено, что при фиксации высокотемпературного термодинамически равновесного состояния в области $T_q = 500 \div 800$ К наблюдается повышение T_c , резко нелинейно изменяющееся с температурной закалки. При $T \geq 100$ К наблюдаются термически активируемые процессы частичного или полного возврата закалочного прироста T_c и электросопротивления.

Естественно предположить, что ответственными за обнаруженные изменения T_c при закалке и процессы частичного или полного возврата T_c и электросопротивления керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ являются микродиффузионные процессы перемещения, упорядочения или разупорядочения кислородных вакансий O^* (атомов кислорода O) в соответствующих подрешетках кристаллитов исследуемой керамики. Такими «ответственными» за сверхпроводящие свойства подрешетками могут быть двумерные медь-кислородные подрешетки (тип А) или одномерные решетки (тип В)



При этом необходимо учитывать процессы «ухода» или «прихода» кислородных вакансий O^* (атомов кислорода O) из плоской или линейной подрешеток А или В в объемную, переходы в обратном направлении, а также диффузию на большие расстояния от источников и стоков вакансий (межфазные или межкристаллитные границы, микропоры и т. д.). Однако перемещение кислородных вакансий O^* (атомов кислорода O) даже при исследуемых высоких температурах практически не может осуществляться на значительные расстояния L . Это следует из качественной оценки для коэффициента диффузии D вакансий O^* $D \sim L^2/\tau$, где L — эффективная длина диффузионного пути вакансии O^* , τ — продолжительность процесса диффузии. При $L = 5 \cdot 10^{-2}$ см толщина образца $\sim 10^{-3}$ см (размер кристаллитов), $\tau \sim 10^4$ с — время выдержки при температуре отжига, а соответствующие значения коэффициента диффузии составляют $D \sim 10^{-7} \div 10^{-10}$ см²/с. Эти значения слишком велики, так как для рассматриваемых нами условий величина коэффициента самодиффузии кислорода в действительности составляет $10^{-14} - 10^{-15}$ см²/с [14, 15], что не менее, чем на 4 порядка меньше, чем оцененное выше значение. Таким образом, керамическую систему $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, где реализуются обсуждаемые обратимые процессы диффузии кислородных вакансий O^* (атомов кислорода O) при высокотемпературном отжиге и тем более выдержке при пониженных температурах, следует считать «закрытой» термодинамической системой в отличие от «открытой» системы, сообщающейся с внешней кислородной атмосферой, в которой значения D могут достигать по крайней мере $D \sim 10^{-10}$ см²/с.

После отжига и закалки от температуры $T_s = T_q$ кристаллическая подрешетка типа А или В становится пересыщенной вакансиями O^* . В результате возникает процесс «старения» — выделение из пересыщенного твердого раствора соответствующей подрешетки А или В керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ избыточных вакансий O^* и их переход в другие ее подрешетки. В частности, внутри той же подрешетки А или В возможны также процессы упорядочения вакансий O^* (естественное старение) или их разупорядочения (явление «возврата»).

Процессы, происходящие при перемещении вакансий O^* из одной подрешетки в другую в «закрытой» системе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, оказываются структурно (субструктурно) обратимыми при изменениях условий термической обработки. Именно это и приводит к наблюдавшимся нами явлениям частичного или полного возврата электрических свойств, смещения T_c и др.

Процессы перераспределения кислородных вакансий, например, из линейной или плоской подрешетки в объемную или наоборот (а также возможные процессы их упорядочения или разупорядочения) в «закрытой» системе в принципе могут приводить к разнообразным фазовым перехо-

дам I или II рода, что находит экспериментальное подтверждение в большом количестве особенностей спектра субструктурных и физических свойств исследуемой керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в широкой области температур. Так, в работе [16] в области 240 и 440 °С наблюдались аномальные изменения объема элементарной ячейки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при $\delta \approx 0.1$.

Список литературы

- [1] Bauerle J. E., Koehler J. S. // *Phys. Rev.* 1957. V. 107. P. 1493—1500.
- [2] Лазарев Б. Г., Овчаренко О. Н. // *ДАН СССР.* 1955. Т. 100. № 4. С. 875—879.
- [3] Мамалуй А. А., Перваков В. А., Хоткевич В. И. // *ФНТ.* 1975. № 3. С. 318—320.
- [4] Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. М.: Мир, 1962. С. 1—320.
- [5] Дамаск А., Дино Дж. Дефекты в закаленных металлах. М.: Мир, 1966. С. 1—290.
- [6] Бычков Ю. Ф., Харченко А. М., Михайлов В. В., Лаптев И. И. // *Тез. докл. I Всес. совещ. по ВТСП.* Харьков, ФТИНТ АН УССР, 1988. Т. 3. С. 154.
- [7] Лавров А. Н., Кравченко В. С. и др. // *Там же.* С. 112.
- [8] Грабой И. Э., Кауль А. Р. // *Химия и технология ВТСП (химия твердого тела).* 1988. С. 1—87.
- [9] Молчанов В. Н., Симонов В. И. и др. // *См. [6].* Т. 2. С. 132.
- [10] Мамалуй А. А., Медяник А. И. // *ПТЭ.* 1981. Т. 5. С. 217—220.
- [11] Degtyareva V. F., Zharikov O. V., Karepov V. G., Kokotin A. M., Mogilyansky D. N., Nikolaev R. K., Sidorov V. G., Shehtman V. S. // *Sol. St. Comm.* 1988. V. 67. N 2. P. 713—715.
- [12] Белецкий В. И., Бондаренко А. В., Моргун В. Н., Оболенский М. А., Попов В. П., Чеботарев Н. Н., Воронов А. П., Каток Л. А., Панфилов А. С., Свечкарев И. В. // *Тез. докл. II Всес. конф. по ВТСП.* Киев, 1989. Т. 3. С. 16—17.
- [13] Кисиль О. И., Круглов А. Б., Кузнецов А. В., Протасов Е. А., Соболев В. П., Фонин Н. В. // *Там же.* С. 188—189.
- [14] Xie X. M., Chen T. G., Huang J. // *Phys. St. Sol.* 1988. V. 110. N 2. P. 415—419.
- [15] Ykuma Yasura, Akluoshi Susumi // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 64. N 8. P. 3915—3917.
- [16] Шаталова Г. Е., Сухаревский Б. Я., Цыбульский Е. О., Дука А. Я., Хохлова С. И. // *См. [12].* С. 22—23.

Политехнический институт им. В. И. Ленина
Харьков

Поступило в Редакцию
8 февраля 1990 г.