

УДК 536.421:546.562:537.312

## НЕОДНОРОДНОСТИ СОСТАВА, МИКРОСТРУКТУРЫ И КРИТИЧЕСКИХ ТОКОВ В ДЛИННОМЕРНЫХ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ YBCO

© 1998 г. В. В. Приседский\*, Б. А. Тонкин\*\*, Я. Г. Пройкова\*\*, Е. М. Ройзенблат\*\*\*,  
Ф. С. Уолш\*\*, Т. Дж. Оливер\*\*, Дж. Р. Смит\*\*,  
Е. И. Волкова\*, Б. Харгфри\*\*, Р. Мортлок\*\*

\* Донецкий государственный технический университет

\*\* Портсмутский университет, Портсмут (Англия)

\*\*\* Научно-исследовательский институт "Реактивэлектрон", Донецк

Поступила в редакцию 21.03.97 г.

Изучены морфология зерен, текстура, изменения химического состава и критических токов вдоль длины сверхпроводящих стержнеобразных образцов на основе купрата бария-иттрия (YBCO), полученных методом зонной плавки. Состав большинства крупных пластинчатых зерен, составляющих основную часть объема образцов, соответствует  $YBa_2Cu_3O_x$  (фаза 123), но были также обнаружены крупные зерна  $Y_2BaCuO_5$  (фаза 211) и фазы взаимного прорастания 123 и 211. Беспорядочно ориентированные мелкие зерна представлены преимущественно  $Y_2BaCuO_5$ , а также  $YBa_2Cu_3O_x$  и  $BaCuO_2$ . Найдены значительные неоднородности в содержании фазы 211, а также кислорода в зернах фазы 123 для различных участков вдоль длины стержней. Неоднородности состава сильно коррелируют с наблюдавшимися локальными изменениями величин критического тока в длинномерных текстурированных образцах.

### ВВЕДЕНИЕ

Методы расплавной технологии позволили получить керамические сверхпроводники с  $j > 10^4$  А/см<sup>2</sup> при 77 К в магнитных полях 1 Тл и выше [1–4]. Увеличение критического тока связывают с ослаблением эффектов слабых связей в результате роста зерен и их согласованной ориентации в расплавно-текстурированных образцах. В таких образцах на фоне основной фазы  $YBa_2Cu_3O_x$  (123) всегда присутствует определенное количество  $Y_2BaCuO_5$  (211), образующейся вследствие неполного протекания перитектической реакции. Включения фазы 123 рассматриваются как возможные центры пиннинга магнитного потока [5–7]. Присутствие фазы 211 может также косвенно влиять на плотность критического тока в результате образования скоплений таких центров пиннинга как дислокации, дефекты упаковки и другие протяженные дефекты [6–8].

Важно оценить роль возможных технологических неоднородностей в процессе расплавного текстурирования. С этой целью в данной работе исследованы распределения микроструктуры, химического состава и критического тока вдоль длины образцов в виде стержней прямоугольного сечения, полученных по технологии зонной плавки [9–11].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление образцов.** В качестве исходных материалов использовали химически чистые  $Y_2O_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$  и  $CuO$  или  $Cu_2O$ . Для улучшения электрофизических свойств в шихту вводили небольшие добавки оксидов Mn, Zr и W, так что расчетный состав синтезированной материала соответствовал формуле  $YBa_2Cu_{2.96}Mn_{0.02}Zr_{0.01}W_{0.01}O_{7-y}$  [10]. На первой стадии синтеза шихту обжигали при максимальной температуре 800°C в течение 3 ч. Из синтезированного порошкообразного материала прессовали удлиненные стержни прямоугольного сечения с размерами 100 × 1.5 × 1.5 мм, которые обжигали при 920°C 20 ч и 970°C 20 ч, а затем охлаждали до 450°C со скоростью 100°C/ч и далее вместе с печью.

Для получения текстурированных образцов применялся один из вариантов технологии зонной плавки [10, 11]. Спеченные образцы подвергали термической обработке в горизонтальной трубчатой печи, в которой температурный профиль имел градиент не менее 50°C/см на выходе из зоны нагрева. Образцы размещались на подложках из глинозема, покрытых порошкообразной смесью  $BaTiO_3$  и  $Y_2O_3$  (2 : 1 по массе). Максимальную температуру в зоне нагрева выбирали индивидуально для каждой партии с точностью ±1°C в интервале 1110–1120°C. Скорость перемещения образца через зону нагрева составляла 2 мм/ч.

Полученные стржеобразные образцы окисляли в атмосфере кислорода при 600°C 1 ч, охлаждали до 570°C со скоростью 6°C/ч, а затем до 450°C со скоростью 60°C/ч. После выдержки 5 ч при этой температуре образцы охлаждали до 400°C и оставляли на последующие 5 ч. После этого печь охлаждалась до комнатной температуры при продолжающейся подаче кислорода.

До обработки в атмосфере кислорода на образцы наносили электроды из серебряной пасты в виде поперечных полосок шириной 1.0–1.5 мм на расстоянии 7–10 мм друг от друга по всей длине образца. Электроды вжигали на воздухе при 720°C 0.5 ч.

**Методы исследования.** Морфологию и химический состав зерен изучали с помощью аналитической сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), используя прибор JEOL JSM-35С, снабженный энергодисперсионным спектрометром. Минимальный диаметр области возбуждения при локальном анализе составлял 0.02 мкм.

Большинство рентгеновских исследований выполнены на дифрактометре Phillips PW 1710 на отфильтрованном  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении. Исследования подвергались как целые, так и измельченные в порошок фрагменты стержнеобразных образцов. Количественный фазовый анализ (определение соотношения  $C_{211}/C_{123}$ ) выполняли с помощью стандартного пакета программ фирмы Phillips для указанного дифрактометра, используя предварительную калибровку по смесям фаз 123 и 211. Погрешность количественного анализа в экспериментальной серии (оцененная как 95%-ный доверительный интервал для  $C_{211}$  в сериях из шести параллельных определений на двух стандартных образцах) не превышала 3.5 отн. %.

Для изучения характера и степени текстуры образцов применяли камеру Дебая–Шеррера, съемку проводили методом вращения на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении.

Транспортные критические токи на различных участках по длине стержнеобразных образцов измеряли четырехзондовым импульсным методом при 77 К в нулевом внешнем магнитном поле и в поле 0.3 Тл. Для оценки критического тока  $I_c$  величину пороговой напряженности принимали равной 1 мкВ/см [7].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Зернистая микроструктура и локальный состав.** На микрофотографиях различных участков внешних граней, поверхностей естественного скола и поперечных срезов керамических стержней (рис. 1) видны параллельно ориентированные крупные пластинчатые зерна толщиной 10–40 мкм, которые характеризуют микроструктуру расплавно-текстурированных образцов. По дан-

ными оптической микроскопии, такие зерна в большинстве случаев простираются через весь объем образцов и лежат под углом около 45° к продольной оси стержней. Их границы лишь на отдельных участках заметно отклоняются от правильных плоскостей. На внешних гранях образцов выступающие края наклонных пластинчатых зерен создают характерный ступенчатый рельеф (рис. 1а, 1б).

Сплошность пластинчатых зерен нарушается чаще всего более мелкими дискообразными зернами и значительно реже – внутренними границами и микротрещинами (рис. 1д и 1е). На отдельных участках, часто ограниченных дискообразными зернами, пластинчатые зерна разбиваются параллельными продольными границами на несколько пластин меньшей толщины. Еще одним видом нарушения регулярного чередования пластин является их пересечение другими крупными пластинчатыми зернами иной ориентации. На рис. 1е виден выступающий на поперечном срезе край такого зерна (помечен крестиком), пересекающего стопку из семи пластин доминирующей ориентации. Протяженность “неправильных” пластинчатых зерен (до 150–200 мкм) значительно меньше, чем зерен основной ориентации.

Более мелкие кристаллиты в текстурированных образцах представлены зернами неправильной и игольчатой формы размером обычно менее 5 мкм, а также дискообразными зернами диаметром до 15 мкм. Последние встречаются, как правило, внутри пластинчатых зерен. Зерна неправильной и игольчатой формы обнаруживаются внутри пластин (обычно размером до 1–2 мкм, как у отмеченных стрелкой на рис. 1д, 1е), на внутренних границах пластин (рис. 1в, 1г) и чаще всего на наружных поверхностях образцов (рис. 1а, 1б).

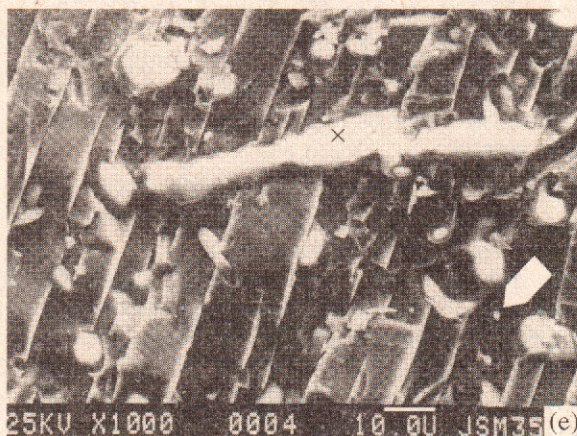
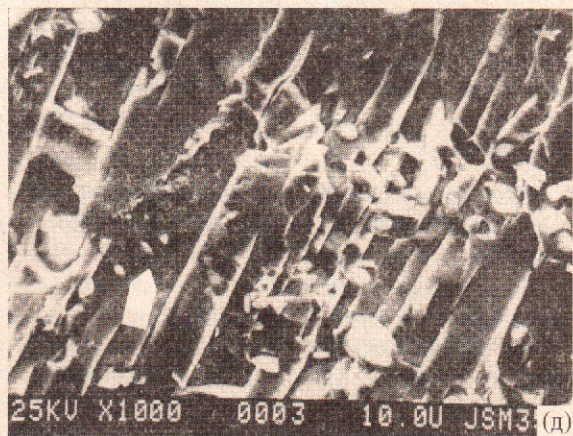
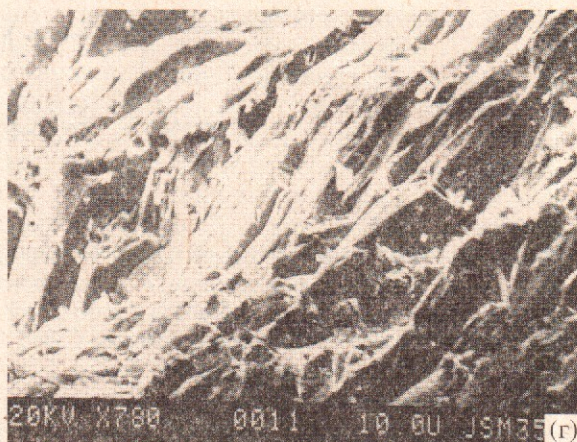
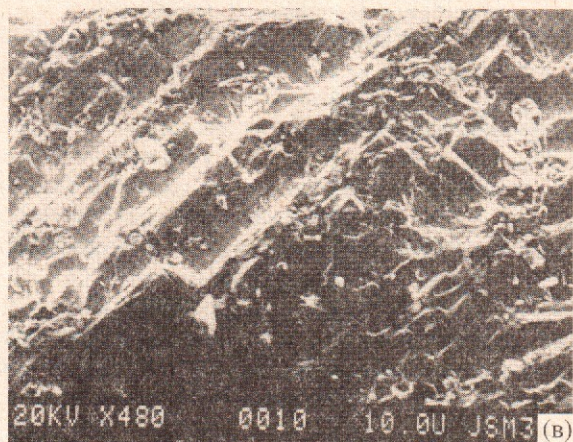
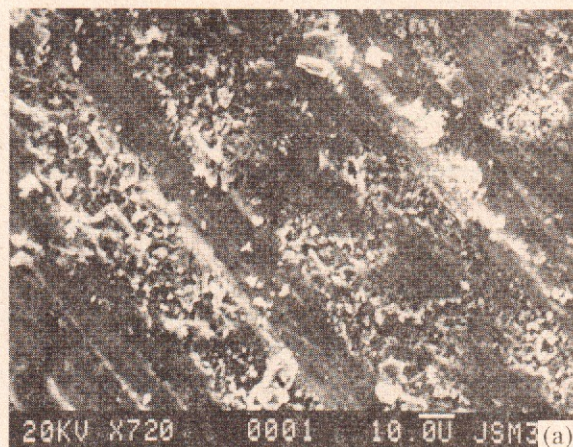
Результаты локального электронно-зондового анализа (рис. 2) показывают, что химический состав крупных пластинчатых зерен в большинстве случаев отвечает  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . В нескольких случаях наблюдали крупные зерна  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , но значительно чаще электронный зонд идентифицировал крупные зерна с химическим составом, промежуточным между фазами 123 и 211 в соотношении, близком 1 : 1. Внутри таких зерен не удавалось различить какие-либо структурные особенности или неоднородности состава, что позволяет интерпретировать их как фазы взаимного прорастания  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  и  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . По данным локального анализа состав большинства мелких кристаллитов в образцах соответствовал  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . Стрелками на рис. 1д, 1е указаны мелкие зерна фазы 211 внутри пластинчатых зерен фазы 123. Значительно реже встречались мелкие зерна  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ; такие кристаллиты часто имели игольчатую форму. Округлые и дискообразные зерна внутри крупных пластинчатых зерен иден-



тифицировались как  $\text{BaCuO}_2$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , реже – как  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . Мелкие зерна промежуточного состава, как в фазах взаимного прорастания 123 и 211, не были обнаружены.

**Текстура.** На дифрактограммах, полученных при съемке фрагментов стержнеобразных образцов, ориентированных своей продольной осью

перпендикулярно падающему рентгеновскому лучу, видны все рефлексы, принадлежащие  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , но только несколько слабых дифракционных пиков от  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (рис. 3а). На дифрактограммах раздробленных и измельченных в порошок тех же фрагментов стержней, видны все пики как от фазы 123, так и от 211 (рис. 3б).



**Рис. 1.** Микрофотографии СЭМ внешней грани (а, б), поверхностей естественного скола (в, г) и поперечного среза (д, е) расплавно-текстурированного образца (стрелками (д, е) обозначены мелкие зерна  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  внутри пластинчатых зерен  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , × – пластинчатое зерно  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  “неправильной” ориентации).



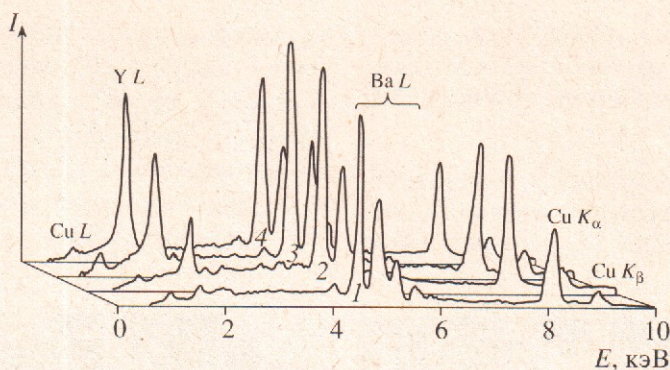


Рис. 2. Энергодисперсионные спектры, фиксированные при электронно-зондовом исследовании локального состава различных кристаллитов: 1 –  $\text{BaCuO}_2$ , 2 –  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , 3 – фаза промежуточного состава (1 : 1) между  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  и  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , 4 –  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ .

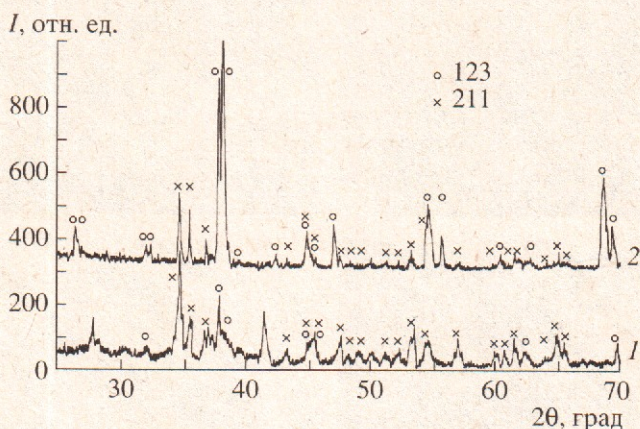


Рис. 3. Дифрактограммы целого (1) и измельченного в порошок (2) фрагмента стержнеобразного образца.

Сопоставление этих результатов с данными СЭМ показывает, что более мелкие зерна фазы 211 ориентированы в образце хаотически и поэтому легко дают дифрактограмму порошкообразного типа при съемке целого образца. В то же время крупные зерна фазы 123 сильно текстурированы и поэтому дают только несколько дифракционных пиков при использованной геометрии рентгеновской съемки фрагментов стержней в дифрактометре.

Для изучения характера и степени текстуры крупных зерен была проведена рентгеновская съемка по методу вращения в камере Дебая–Шеррера фрагментов стержней при нескольких различных ориентациях их продольных осей. На рентгенограммах фиксировались непрерывные дифракционные кольца от зерен фазы 211. Рефлексы от зерен фазы 123 фиксировались на фотопленке как группы близко расположенных и размытых пятен.

Рентгенограммы вращения подтверждают полную разориентированность мелких зерен  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  и показывают высокую степень согла-

сованности направлений всех трех кристаллографических осей в крупных зернах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . Во всем объеме расплавно-текстурированного образца стопки параллельных пластинчатых зерен образуют структуру, весьма близкую к блочной структуре монокристаллов. Возможные разориентации кристаллографических осей между различными зернами 123, оцененные по рентгенограммам вращения, не превышают нескольких угловых градусов.

**Неоднородности состава и критических токов вдоль длины стержней.** Измерения транспортных критических токов на различных участках стержней показали значительные колебания величин  $I_c$  вдоль длины образцов (таблица). В ряде случаев приведенные величины критических токов в поле 0.3 Тл превышают значения  $I_c$  в нулевом магнитном поле. С нашей точки зрения, это связано с особенностями метода измерений – по критерию пороговой напряженности электрического поля  $10^{-6}$  В/см [7], что при сравнительно плавном изменении вольт-амперной характеристики измеряемого образца дает минимальную оценку  $I_c$ .



Транспортные критические токи  $I_c$  при  $B = 0$  и  $0.3$  Тл на различных участках (1–6) по длине стержнеобразных образцов I и II

Участок по длине стержня	1	2	3	4	5	6
Образец I						
$I_c(0), A$	90	90	190	140	200	130
$I_c(0.3), A$	70	90	200	160	200	30
Образец II						
$I_c(0), A$	80	160	190	150	200	
$I_c(0.3), A$	20	200	200	140	20	

Примечание. Для пересчета в плотность критического тока ( $A/cm^2$ ) приведенные в таблице значения  $I_c$  следует умножить на 55 (образец I) и 52 (II).

Для выяснения природы таких колебаний, связанных с невоспроизводимостью технологии расплавно-текстурирования, из стержней после электрических измерений вырезали фрагменты длиной 7–10 мм (исключая материал под электродами), которые после изучения зернистой микроструктуры методом СЭМ измельчали в тонкий порошок в агатовой ступке и подвергали рентгеновскому исследованию в дифрактометре.

Из дифрактограмм (рис. 4) определяли локальные содержания  $Y_2BaCuO_5$  ( $C_{211}$ ) и кислорода в фазе 123 ( $x$  в  $YBa_2Cu_3O_x$ ). Величину  $C_{211}$  рассчитывали по соотношению интенсивностей наиболее сильных пиков фаз 211 и 123 с помощью калибровочной кривой, полученной предварительно при съемке стандартных смесей фаз 123 и 211. Содержание кислорода в зернах фазы 123 рассчитывали по межплоскостным расстояниям  $d_{006}$ ,  $d_{200}$  и  $d_{020}$  с помощью калибровочной зависимости, полученной при дифрактометрировании образцов  $YBa_2Cu_3O_x$  с известным содержанием кислорода [12].

Обнаружены значительные колебания состава на различных участках по длине стержнеобразных образцов (рис. 5). Содержание фазы 211 изменяется от 4 до 20 мас. % для образца I и от 9 до 23 мас. % для образца II.

Вариации обеих переменных состава –  $C_{211}$  и  $x$  – сильно скоррелированы между собой. При увеличении содержания  $Y_2BaCuO_5$  в расплавно-текстурированном образце замедляется окисление зерен основной фазы  $YBa_2Cu_3O_x$ .

Еще более существенной для оценки роли неоднородностей при расплавно-текстурировании является сильная корреляция между колебаниями химического состава и критического тока на различных участках длинномерного образца. Взаимосвязь содержания фазы 211 и величины критического тока, измеренного в нулевом внешнем магнитном поле и при  $0.3$  Тл для различных участков стержней, показана на рис. 6. Наблюдается резкое падение величины  $I_c$  в поле  $0.3$  Тл для конечных

участков стержней (таблица) – вероятно, в результате особенностей распределения линий тока вблизи токоподводов. Поэтому эти экспериментальные точки рассматривались как выбросы при анализе корреляции критического тока и состава.

В целом для наблюдавшихся интервалов колебаний состава величина  $I_c$  снижается с увеличением содержания  $Y_2BaCuO_5$ . Можно ожидать, что при увеличении содержания фазы 211 в образце от нуля величина критического тока должна сначала возрастать, а затем, после достижения максимума, снижаться. В полученных данных тенденция к росту критического тока с увеличением  $C_{211}$  видна только для образца I с вероятным максимумом  $I_c$  при  $C_{211}$  7 мас. %. На всех участках образца II содержание фазы 211 было выше этой величины. Среднее содержание фазы 211 и во всех других изученных расплавно-текстурирован-

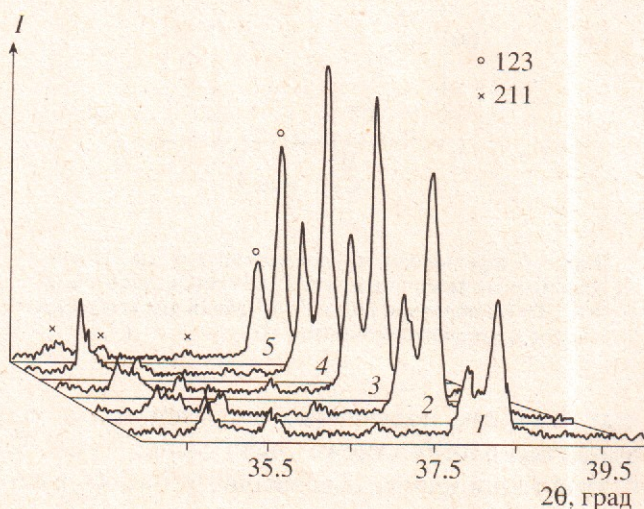


Рис. 4. Дифрактограммы от измельченного в порошок материала различных участков по длине образца I (1–5 – см. таблицу).



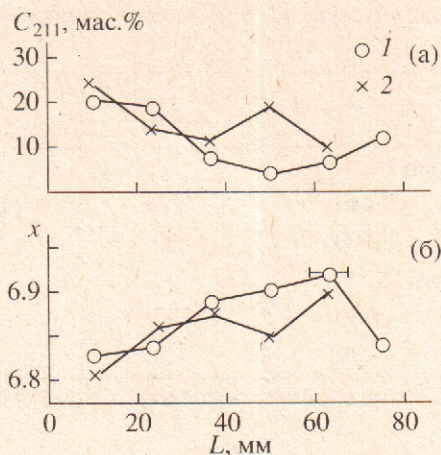


Рис. 5. Локальные колебания содержаний фазы 211 (а) и кислорода в фазе 123 (б) вдоль длины образцов I (1) и II (2) (горизонтальным отрезком показана длина участка, материал которого подвергался анализу).

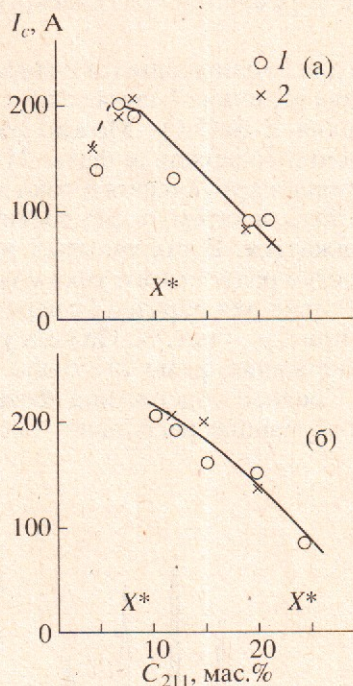


Рис. 6. Корреляция между содержанием фазы 211 и локальными величинами критических токов при  $B = 0$  (1) и 0.3 Тл (2) образцов I (а) и II (б) (точки для концевых участков стержней отмечены \*).

ных образцах, полученных по рассматриваемой здесь технологии, также было выше 7 мас. %. С этой точки зрения, содержание  $Y_2BaCuO_5$  в изученных образцах может представляться несколько избыточным. Очевидно, несверхпроводящая "зеленая" фаза 211 в форме крупных зерен, наблюдавшихся с помощью СЭМ, не вносит вклада в высокую величину критического тока. Однако

вопрос о возможности воспроизводимого получения образцов с меньшим содержанием фазы 211 остается еще открытым.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установленные корреляции, связывающие локальные изменения состава и свойств в длинномерных изделиях, могут оказаться полезными для лучшего понимания и дальнейшего улучшения технологии расплавно-текстурированной сверхпроводящей керамики.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jin S., Tiefel T.H., Sherwood R.C. et al. Melt-Textured Growth of Polycrystalline  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  with High Transport  $J_c$  at 77 K // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 13. P. 7850–7853.
2. Jin S., Tiefel T.H., Sherwood R.C. et al. High Critical Currents in Y–Ba–Cu–O Superconductors // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. № 24. P. 2074–2076.
3. Salama K., Sevamanickam V., Gao L., Sun K. High Critical Current Density in Bulk  $YBa_2Cu_3O_x$  Superconductors Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. № 23. P. 2352–2354.
4. Muracami M., Morita M., Doi K., Miamoto K. A New Process with the Promise of High  $J_c$  in Oxide Superconductors // Jpn. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. № 7. P. 1189–1194.
5. Jin S., Tiefel T.H., Kammlott G.W. Effect of  $Y_2BaCuO_5$  Inclusions on Flux Pinning in  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. № 5. P. 540–542.
6. Лу С.Р., Олейников И.Н., Гудилин Е.А. Проблемы и перспективы развития методов получения ВТСП материалов из расплавов // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. № 1. С. 3–17.
7. Жуков А.А., Мошталков В.В. Критическая плотность тока в высокотемпературных сверхпроводниках // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1991. Т. 4. № 5. С. 850–887.
8. Ruikun W., Hongtao R., Ling X. et al. Microstructure of an MTG  $YBa_2Cu_3O_x$  Superconductor // Supercond. Sci. Technol. 1990. V. 3. № 7. P. 344–346.
9. McLinn P.G., Black M.A., Valenzuela A. Textured Process of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  by Joule Heat Zone Melt // Physica C. 1988. V. 156. № 1. P. 57–61.
10. Ройзенблат Е.М., Ермолина С.И., Кусель Н.Г. и др. Получение удлиненных  $YBCO$  ВТСП-изделий с высокой плотностью критического тока методом зонной перекристаллизации // Тез. докл. II Междунар. конф. "Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников". (26–29 сентября 1995) Харьков: Ин-т монокристаллов, 1995. С. 139.
11. Климов В.В., Ройзенблат Е.М., Ермолина С.И. и др. Получение керамических изделий  $YBaCuO$  с высокой плотностью критического тока // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1992. Т. 5. № 4. С. 757–761.
12. Приседский В.В., Михеенко П.Н., Иванченко Ю.М. и др. Слабо связанный кислород и сверхпроводимость в  $YBa_2Cu_3O_x$  // Физика низких температур. 1989. Т. 15. № 1. С. 8–16.