

Влияние импульсного электрического тока на структуру и сверхпроводящие свойства высокотемпературного сверхпроводника

А. И. Райченко, А. А. Флис, Л. И. Черненко, Н. И. Крючкова

Институт проблем материаловедения НАН Украины, Украина, 252142, г. Киев, ул. Кржижановского, 3
E-mail: raitch@ipms.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 4 января 1998 г.

Проведено исследование влияния при комнатной температуре импульсов тока высокой плотности на структуру и сверхпроводящие характеристики ВТСП керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Обнаружены структурные изменения в образцах при постепенном повышении плотности тока обработки: при достижении определенного порогового значения происходит оплавление крупных зерен с частичным разрушением областей контакта между ними, сопровождающееся потерей сверхпроводимости. Дальнейшее повышение плотности тока приводит к восстановлению сверхпроводящих свойств, что, по-видимому, объясняется появлением между оплавленными зернами сверхпроводящих мостиков, ориентированных вдоль направления тока. Температура сверхпроводящего перехода в этих образцах не изменялась, но последующая их термообработка приводила к повышению температуры сверхпроводящего перехода.

Проведено дослідження впливу при кімнатній температурі імпульсів струму високої щільності на структуру і надпровідні характеристики ВТНП кераміки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Виявлено структурні зміни в зразках при поступовому підвищенні щільності струму обробки: при досягненні певного порогового значення відбувалося оплавлення великих зерен з частковим руйнуванням областей контакту між ними, яке супроводжувалося втратою надпровідності. Подальше підвищення щільності струму приводило до відновлення надпровідних властивостей, що, можливо, пояснюється появою між оплавленими зернами надпровідних містків, орієнтованих вздовж напрямку струму. Температура надпровідного переходу в цих зразках не змінювалась, але наступна їх термообробка призводила до підвищення температури надпровідного переходу.

PACS: 74.72.Vk

С тех пор как Беднорцем и Мюллером [1] была открыта сверхпроводящая система La–Ba–Cu–O, во всем мире началось соревнование за получение материалов с более высокими, чем для данной системы, характеристиками сверхпроводимости. В период интенсивных разработок ВТСП наибольшее количество работ было посвящено сверхпроводящему соединению $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с критической температурой $T_c = 90$ К.

Сверхпроводник $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ привлек внимание исследователей возможностью использования в электронных приборах и высокоточных устройствах, применяемых во многих отраслях техники. Высокотемпературные сверхпроводники первоначально были синтезированы в виде гранулярных структур. Ток

в подобных структурах [2] протекает в основном через широкие контактирующие поверхности гранул, вытянутых вдоль плоскостей ab . Если длина гранул L больше их толщины h , то эффективная плотность транспортного тока керамики значительно превышает плотность тока Джозефсона в направлении оси c ($L/h \gg 1$).

Межгранульные контакты на микроскопическом уровне не всегда совершенны: наблюдаются аморфные прослойки, большое число слабых связей на границах между зернами, разориентация этих границ, наличие малого количества центров пиннинга. В таких структурах ток протекает по путям, пронизывающим объем образца хаотическим образом, так что наблюдается подавление критического тока [3–5]. Повлиять на

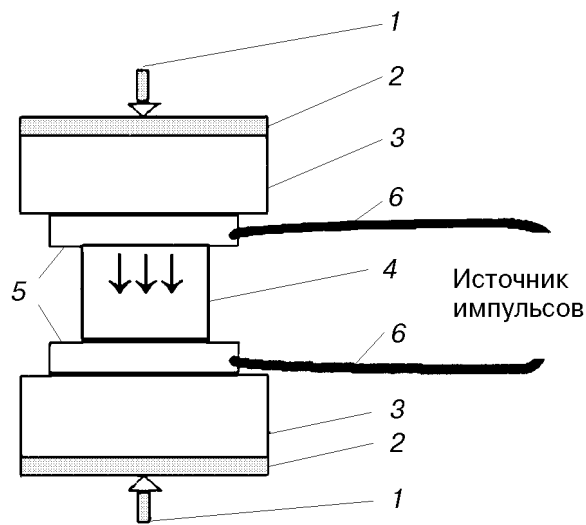


Рис. 1. Схема обработки импульсами электрического тока: 1 — механическая нагрузка; 2 — изоляционная прокладка; 3 — плита пресса; 4 — образец; 5 — медный электрод; 6 — гибкая шина.

ики образца можно методом направленного текстурирования, например в градиентном температурном поле, когда происходит формирование структуры типа «кирпичной кладки» [6]. Поэтому разработка новых технологических возможностей для создания условий, положительно влияющих на сверхпроводящие свойства ВТСП систем и создание текстурированной структуры, представляется весьма интересным и перспективным направлением современной технологии изготовления объемных изделий из ВТСП материала.

Таким способом, известным в других технологиях, но новым для обработки ВТСП материалов, является прямое пропускание электрического тока (рис. 1).

К медным электродам 5, прижимаемым к торцевым поверхностям образца 4 (как правило, цилиндрической формы) плитами 3 пресса (электрически изолированными от корпуса пресса диэлектрическими прокладками 2) прикладывали импульсы напряжения от источника, являющегося установкой с емкостным накопителем. Выход разрядного устройства источника соединялся с плитами пресса посредством гибких медных шин 6.

Целью работы являлось определение возможности формирования текстурированной структуры для повышения токонесущих характеристик ВТСП материалов на основе иттрия при обработке образцов импульсами тока

высокой плотности в условиях комнатной температуры.

Для понимания сущности явлений, возникающих при пропускании тока через ВТСП, следует обратить внимание на некоторое подобие структуры ВТСП керамики структуре металлического порошка, когда он находится в состоянии либо свободной засыпки, либо спрессованного образца с пористостью без отжига 20–25%; для обоих этих объектов характерна рыхлость, наличие несовершенных контактов между структурными единицами (кристаллитами, гранулами, зернами, порошковыми частицами), неоднородность плотности по объему. К каким изменениям структуры и свойств ВТСП, содержащего упомянутые дефекты, может привести пропускание через него тока? Воспользуемся подходом, развитым для понимания процессов, происходящих при обработке порошков электрическим током [8].

При воздействии электрического импульса на металлический порошок происходит быстрый нагрев и спекание частиц [9–12]. При прохождении тока через дефектную ВТСП керамику в нормальном (несверхпроводящем) состоянии (по аналогии с процессами в коллективе металлических порошковых частиц) следует ожидать: 1) разрушения слабопроводящих слоев между смежными кристаллитами (гранулами) в направлениях, близких к направлению прохождения электрического тока; 2) возникновения жидких перемычек (менисков) между кристаллитами; 3) упрочнения межчастичного соединения с образованием параллельных направлению протекания тока «нитей» (направление тока считаем параллельным аксиальному направлению воображаемой цилиндрической системы координат). Вследствие пинч-эффекта должно происходить обжатие этих «нитей» по закону для давления $P \sim (r_0^2 - r^2)$, где r_0 — радиус цилиндрического образца, r — радиальная координата [12]. Это может привести к разрушению межкристаллических барьеров в радиальном и азимутальном направлениях и, как следствие, к некоторому уплотнению и повышению качества межкристаллитных контактов в обоих указанных направлениях. Из-за различия локальных электрических сопротивлений в различных местах ВТСП, особенно на границах между частицами, выделяемые локально электрические мощности могут превышать значения, выше которых тепловое действие тока приведет к местному

расплавлению с возникновением проводящего жидкого мостика, который после остывания превратится в прослойку прежнего либо измененного состава. Однако при некоторых условиях жидкий проводящий мостик может стать нестабильным, и в случае его разрушения [8] исчезнет электрический контакт между частицами. Возможны также локальные электрические взрывы на микроскопическом уровне. Таким образом, при пропускании электрического тока могут происходить явления, действующие на проводимость ВТСП в противоположных направлениях, а степень улучшения либо ухудшения проводимости будет зависеть от их конкуренции.

Исследование влияния импульсов тока высокой плотности проводилось на образцах ВТСП керамики системы Y-Ba-Cu-O. Поскольку технология изготовления образцов в принципе известна [13], в настоящей работе о ней будут даны лишь краткие сведения.

В качестве исходных материалов для приготовления образцов служили порошки BaCO_3 , Y_2O_3 и CuO высокой чистоты. Эти порошки, взятые в молярном отношении 2:0,5:3, смешивали и отжигали при температуре 1173 К в течение 28 ч. Полученный спек перетирали, просеивали и перемешивали. Частицы спека представляли собой смесь кристаллических многогранников с четко выраженными углами и сглаженными с разными радиусами закругления вершинами (рис. 2). Полученный порошок прессовали в таблетки диаметром 5–10 мм и

в
ы
с
о
т
о
й
5
–
7
м
м
.
И
х
о
т
ж
и

Рис. 2. Микроструктура частиц $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ после отжига при температуре 1173 К, $\times 150$.

л

и при 1123–1233 К в течение 24 ч, после чего температуру понижали до 623–673 К и выдерживали образец при этой температуре в течение 4 ч.

Данные рентгеноструктурного исследования и рентгеноспектрального микроанализа состава частиц порошка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (при $x < 6,5$) до термообработки свидетельствовали о фазовой однородности. Результаты рентгеновского анализа образцов после заключительной стадии термообработки показали, что приготовленные образцы имеют фазовый состав, который описывается формулой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,8}$, и орторомбическую структуру с постоянными решетками $a = 3,818 \text{ \AA}$, $b = 3,895 \text{ \AA}$ и $c = 11,665 \text{ \AA}$. Исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3М с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. В спеченном материале между зернами имеются разделяющие их граничные слои. Путем измерения магнитной проницаемости на переменном токе установлено, что вещество граничного слоя имеет температуру сверхпроводящего перехода T_c ниже, чем T_c объемного материала, а между границей и зерном образуются джозефсоновские переходы. Состав вещества граничных слоев не выяснен. Авторы предполагают, что этот состав является неоднородным, особенно по концентрации кислорода. Вероятно, на химический состав вещества граничных слоев влияют реакции бария с водой и CO_2 из воздуха. Исследование микроструктуры с помощью электронной микроскопии показало отсутствие примеси в веществе граничных слоев.

Компактные образцы подвергали обработке импульсами тока разряда конденсатора, заряженного до 0,2–0,5 кВ, при механической нагрузке 0,1–1,0 кН, что соответствует давлению $(4–12) \cdot 10^6 \text{ Па}$. Ближе к верхним пределам электрической и механической нагрузок сигналы импульсов тока имеют обычную для нашего импульсного источника форму быстро затухающей синусоиды с периодом 80 мкс. При приложении нагрузок меньше 0,1 кН сигналы тока превращались в ряд нерегулярно следующих друг за другом импульсов длительностью от нескольких до двух десятков микросекунд. Структура заполнения этих сигналов детально не изучалась.

Пропускание импульсов тока при начальном напряжении более 0,45 кВ вызывало значительные изменения структуры образца (рис. 3), что проявлялось как локальная ориентация кристаллитов вдоль направления электрического тока.

Рис. 3. Микроструктура ВТСП материала после обработки электрическими импульсами: *a* – $\times 150$, *b* – $\times 1000$.

н
ов имеет повышенные значения в некоторых точках спеченного керамического образца (например, в точках перехода объем – граничный слой внутри каждого зерна либо гранулы или в точках контакта между гранулами или зернами), на пути потока электронов могут образовываться жидкие «мостики». После затвердевания они преобразуются, как правило, в прослойки прежнего состава $YBa_2Cu_3O_x$. В некоторых образцах, как исключение, наблюдалось изменение состава прослойки между гранулами с образованием $YBa_2Cu_3O_x$ (80%) и $Y_{1-x}Ba_xCuO_\delta$ (где $x = 0,33-0,44$, $\delta = 0,5$) с $T_c = 55$ К (20%).

На рис. 4 (кривая 1) показана зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ исходного образца ($T_c = 90$ К, $\rho = 6,0 \cdot 10^{-2}$ Ом·см при 20 °С). После пропускания через этот образец импульса электрического тока, соответствующего

a

b

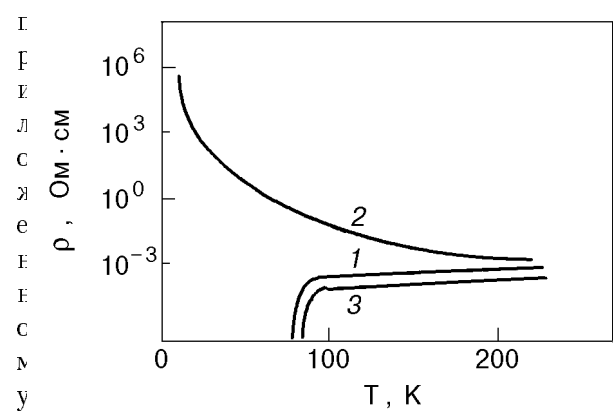


Рис. 4. Влияние электрических импульсов на температурную зависимость удельного электрического сопротивления $YBa_2Cu_3O_x$: исходный образец (1); после пропускания через образец тока (2); после отжига (3).

жению не более 0,45 кВ, при механическом давлении не превышающем 5,0 МПа, как видно на рис. 4 (кривая 2), удельное сопротивление монотонно возрастает до 10^6 Ом·см с понижением температуры до 4,2 К. В таких образцах эффект Мейсснера не наблюдается. Можно предположить, что при такой обработке либо не образуются жидкие мостики, либо происходит разрушение слабых связей между гранулами из-за электрических микровзрывов. Поскольку электроны имеют довольно высокую энергию, они могут вызывать локальные фазовые преобразования. Все это приводит к изменению локальных свойств, ухудшающему сверхпроводящие характеристики образца.

Увеличение напряжения и механического давления приводит к изменению микроструктуры образца, появляются предпосылки формирования текстурированной структуры, но при этом сверхпроводящий переход остается неизменным, как и в необработанном образце (рис. 4, кривая 1). Однако при последующем отжиге такого образца на воздухе при температуре 1233 К в течение 10–15 ч температура сверхпроводящего перехода повышается до 93 К (рис. 4, кривая 3).

Выводы

1. При пропускании импульсного электрического тока через объемный образец иттриевой ВТСП керамики наблюдается появление текстурированной структуры.
2. При обработке образцов импульсами разрядного тока конденсатора, заряженного до напряжения не превышающего 0,45 кВ, и механическом давлении на образец менее 5,0 МПа наблюдается ухудшение сверхпроводящих свойств материала.

3. При обработке импульсами разрядного тока конденсатора, заряженного до напряжения 0,45–0,5 кВ, и механическом давлении на образец 5,0–12,0 МПа сверхпроводящие свойства не изменяются, однако если эти образцы подвергнуть дополнительному отжигу при температуре 1233 К в течение 10–15 ч, наблюдается повышение T_c до 93 К.

На основании полученных результатов следует предположить, что путем отработки технологии электроимпульсной обработки иттриевой ВТСП керамики типа 123 локальное текстурирование, обнаруженное в настоящей работе, можно распространить на весь объем материала, что может привести к повышению его критических характеристик.

1. I. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.* **B64**, 189 (1987).
2. G. Deutscher, O. Entin-Wohlman, S. Fishman, and Y. Shapira, *Phys. Rev.* **B21**, 5041 (1980).
3. D. Dimos, P. Chaduhari, and J. Mannhart, *Phys. Rev.* **B41**, 4038 (1990).
4. V. M. Svistunov and A. I. D'yachenko, *Supercond. Sci. Technol.* **5**, 4346 (1992).
5. Е. А. Еремина, А. М. Гасков, Р. Р. Олейников, Ю. В. Третьяков, в кн.: *Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников, Материалы I Междунар. конф., апрель 1993 г., Т. 1*, Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков (1993), с. 78.
6. В. П. Семиноженко, *Проблема получения текстурированных ВТСП материалов для сильноточных применений. Докл. на семинаре по новым материалам и их применению в машиностроении*, Объединенные нации, Экономическая комиссия для Европы, Киев (1992).
7. Yu. V. Gomeniuk, V. Z. Lozovski, V. S. Lysenko, I. P. Tyagul'ski, and V. N. Variukhin, *Phys. Status Solidi* **A132**, 155 (1992).

8. А. И. Райченко, *Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока*, Metallurgia, Москва (1987).
9. S. T. S. Al-Hassani, *Wire Industry* **46**, 809 (1979).
10. D. Y. Williams and W. Johnson, *Powder metallurgy* **25**, 85 (1982).
11. А. И. Райченко, *Порошковая металлургия* № 1, 29 (1985).
12. S. Clyens, S. T. S. Al-Hassani, and W. Johnson, *Int. J. Mech. Sci.* **18**, 37 (1976).
13. Е. К. Котлярчук, Д. М. Попович, А. А. Флис, В. С. Флис, *Особенности структуры сверхпроводящих тонких пленок*, *Порошковая металлургия* № 11, 76 (1990).

Influence of pulse electric current on structure and superconducting properties of high temperature superconductor

A. I. Raitchenko, A. A. Flis,
L. I. Chernenko, and N. I. Kryuchkova

The influence of high-density pulse current treatment at room temperature on structure and superconducting properties of HTSC $YBa_2Cu_3O_x$ ceramics is studied. The structures of the samples are found to undergo appreciable changes as the density of pulse current is gradually increased from its minimum value; as a certain threshold value is attained, there occurs a melting-off of coarse grains with a partial destroying of intergrain contact areas followed by superconductivity loss. A further increase in the treatment current density results in a restoration of the superconducting properties probably due to the occurrence of aligned-with-current superconducting bridges between the melted-off grains. The superconducting transition temperature in the samples does not change but subsequent thermal treatment causes this temperature to increase.