

Увеличение плотности критического тока ВТСП-керамики с помощью лазерного излучения

Г.Н.Михайлова, А.В.Троицкий

Систематизированы экспериментальные данные по применению лазерного излучения для плавления высокотемпературных сверхпроводящих керамик $YBCO(123)$ и $Bi(2223)$ с целью улучшения их структуры и увеличения плотности критического тока. Кратковременное плавление этой керамики CO_2 -лазером и последующий ее отжиг приводят к образованию плотной мелкозернистой структуры. В результате происходит существенное повышение плотности критического тока. Наилучшие результаты получены для керамики $Bi(2223)$: плотность критического тока возросла в 40 раз при $T = 20$ К и в 8 раз при $T = 77$ К.

Ключевые слова: лазерные технологии, CO_2 -лазер, плавление, аморфизация, плотность критического тока, высокотемпературная сверхпроводящая керамика.

1. Введение

В настоящее время лазерные технологии широко используются в физике твердого тела и в химии для получения новых веществ с уникальными свойствами. Лазеры применяются в технологиях производства химических продуктов, для выращивания монокристаллов, для распыления многокомпонентных соединений, в термообработке и легировании поверхности металлов, для локального легирования полупроводниковых материалов, в разделении изотопов, для осуществления фотохимических реакций и т. п. Широта применений связана с большим разнообразием существующих видов лазеров и с успехами, достигнутыми в понимании физики взаимодействия лазерного излучения с веществом. Лазер как инструмент воздействия на вещество обладает уникальными возможностями, в частности гигантскими скоростями нагрева, локальностью воздействия, варьруемостью условий и др. Перечисленные факторы позволяют с помощью лазеров синтезировать материалы в неравновесных условиях и благодаря этому получать вещества с необычными свойствами.

Поэтому неудивительно, что применение лазеров в сравнительно новой области – для получения тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) – позволило получить пленки с плотностью критического тока, характерной для монокристаллов (см., напр., [1]).

Заметим, что впервые лазерное излучение было использовано в технологии сверхпроводников в 1973 г. в работе [2], в которой с помощью лазера удалось повысить температуру сверхпроводящего перехода в сплаве ниобий-олово.

Целью настоящей работы является систематизация экспериментальных исследований по применению лазерного излучения для плавления ВТСП-керамики $YBCO(123)$ и $Bi(2223)$ с целью улучшения структуры и увеличе-

ния плотности критического тока, которые проводились в ИОФ РАН в период с 1996 по 2002 г. совместно с сотрудниками Института металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН и химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова и были опубликованы в работах [3–5]. Речь пойдет о разработке лазерных технологий для массивных керамических образцов.

Открытие ВТСП-купратов в 1986 г. породило большие надежды на перспективы широкого применения этих материалов в технике. Однако вскоре выяснилось, что некоторые фундаментальные свойства ВТСП-материалов сильно затрудняют их применение (особенно при создании сильноточных устройств). Как теперь принято говорить, ВТСП-купраты представляют собой самый сложный класс веществ в физике твердого тела. Кристаллохимические особенности этих материалов проявляются как в сложностях синтеза, так и в проблемах механической прочности и стабильности и должны учитываться при любых обработках.

Рассмотрим кратко физико-химические особенности ВТСП-купратов на примере $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, поскольку они имеют во многом схожую кристаллическую структуру. Температура сверхпроводящего перехода для $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ составляет ~ 90 К. Это вещество имеет слоистую дефектную перовскитоподобную структуру с кислородными вакансиями. Именно слоистый характер соединения и определяет высокую температуру сверхпроводящего перехода. Сверхпроводимость в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ сильно зависит от кислородного параметра x и существует только в диапазоне $0 < x < 0.3$.

Оказалось, что в отличие от обычных сверхпроводников, ВТСП обладают очень малой длиной когерентности и сильной кристаллографической анизотропией. Длина когерентности у ВТСП составляет $5 - 10$ Å вдоль оси c и $20 - 35$ Å в плоскости ab [6], что на порядок меньше, чем у обычных сверхпроводников. Столь малая длина когерентности обуславливает склонность ВТСП к образованию джозефсоновских слабых связей, наличие которых приводит к уменьшению «транспортной» плотности критического тока (j_c). К такому же результату приводит и наличие некогерентных границ между зер-

Г.Н.Михайлова, А.В.Троицкий. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 23 января 2003 г.

нами. Особенно сильно это уменьшение проявляется в магнитных полях.

Высокая кристаллографическая анизотропия сверхпроводящих купратов приводит к анизотропии всех свойств этих материалов, в том числе и j_c [7]. Наличие анизотропии и малой длины когерентности приводит к тому, что в структурно несовершенных образцах ВТСП невозможно получить высокую плотность критического тока. Именно такими свойствами обладает ВТСП-керамика, полученная по стандартной технологии спекания. Критическая плотность тока для лучших образцов ВТСП-керамики при $T = 77$ К редко превышает $1000 \text{ А} \times \text{см}^{-2}$. В то же время на пленочных образцах и монокристаллах ВТСП уже достигнута плотность критического тока до 10^6 А/см^2 (при 77 К). Здесь необходимо отметить, что для целого ряда применений, в частности левитирующих платформ, магнитных экранов и т. п., необходимы массивные сверхпроводники.

ВТСП относятся к сверхпроводникам II рода. Во внешнем магнитном поле H при $H_1 < H < H_2$, где H_1 и H_2 – первое и второе критическое магнитное поле, сверхпроводник II рода находится в «смешанном» состоянии, когда магнитное поле частично проникает в него в виде вихрей Абрикосова. В центральной части вихря сверхпроводимость исчезает, а по периферии течет замкнутый сверхпроводящий ток. Для того чтобы в сверхпроводнике в магнитном поле произошла минимальная диссипация энергии, необходимо «закрепить» эту вихревую решетку посредством введения специальных центров пиннинга, которые представляют собой дефекты структуры размером порядка длины когерентности.

Таким образом, отличие плотности транспортного критического тока для эпитаксиальных пленок и монокристаллов ВТСП от j_c для поликристаллических образцов и керамики на 3–5 порядков величины связано с разориентацией зерен, наличием некогерентных границ и джоуфсоновских слабых связей.

Поэтому для улучшения токонесущих и механических свойств ВТСП, а также химической стабильности керамики необходимо обеспечить уплотнение материала, текстурирование и создание эффективных центров пиннинга.

Объемные образцы ВТСП с высокой плотностью критического тока удалось получить с помощью расплавных технологий (см. обзор [8] и ссылки в нем). Этот метод был предложен С.Джином [9] для YBCO(123) и теперь известен как МТГ-метод (melt-textured growth). В нем в качестве исходного образца использовалась керамическая заготовка, полученная длительным спеканием. После быстрого нагревания до $\sim 1100^\circ\text{C}$ и кратковременной выдержки при данной температуре образец медленно охлаждался (около 600 ч) до комнатной температуры (рис.1). (Наиболее медленное охлаждение необходимо производить в интервале температур $1030 - 980^\circ\text{C}$. В этом интервале скорость охлаждения составляет $\sim 1^\circ\text{C/ч}$.) В дальнейшем указанный метод был применен и для других соединений, при этом максимальная температура и режимы охлаждения в разных модификациях метода были различными. Кроме того, для усиления ориентированного роста зерен в расплавных технологиях на стадии кристаллизации используется температурный градиент до 50°C/см . Таким способом удалось получить образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с $j_c = 7.5 \times 10^4 \text{ А/см}^2$ в нуле-

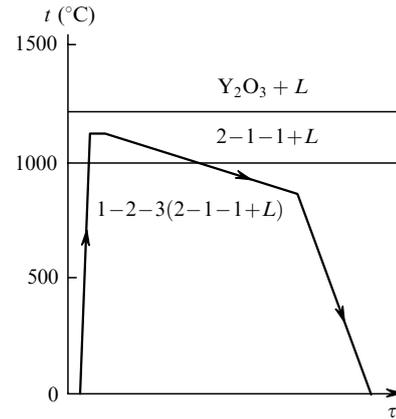


Рис.1. Режим термической обработки «температура-время» при получении ВТСП-материала состава YBCO(123) МТГ-методом [10]. Продолжительность процесса ~ 600 ч; L – жидкая фаза; «2-1-1» – фаза Y_2BaCuO_y ; «1-2-3» – фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$.

вом магнитном поле и $3.7 \times 10^4 \text{ А/см}^2$ в поле $H = 0.6$ Тл [10] (всё при 77 К). Дальнейшее увеличение j_c было достигнуто облучением образцов потоком быстрых нейтронов для создания эффективных центров пиннинга, что дало при $T = 77$ К значение $j_c \simeq 10^6 \text{ А/см}^2$ в поле $H = 10^{-2}$ Тл и $2.0 \times 10^5 \text{ А/см}^2$ в поле $H = 1$ Тл [11].

Таким образом, в рекордных образцах ВТСП-керамики с помощью расплавных технологий и последующего облучения потоком нейтронов удалось достичь значений j_c , сравнимых со значениями в эпитаксиальных ВТСП-пленках.

Однако, несмотря на большие успехи расплавных методов, данные методы обработки ВТСП-керамики имеют свои ограничения:

1. С помощью расплавных технологий удастся получить лишь небольшие по размерам образцы (порядка нескольких сантиметров). (Теоретически возможно получение образцов больших размеров с помощью зонной плавки, однако скорость движения образца в процессе плавки составляет ~ 1 мм/ч, что делает нереальным получение крупных образцов.) Это обусловлено уменьшением механической прочности образца при увеличении его длины, что является следствием анизотропии термического расширения ВТСП-соединений, локализации примесных фаз на границах зерен, а также связано с появлением напряжений, возникающих из-за структурного «тетра-орто»-перехода.

2. Результаты характеризуются низкой воспроизводимостью, причиной чего является сложность физико-химических процессов, лежащих в основе расплавных технологий.

3. Процесс получения образцов очень длителен (сотни часов), энергоемок и требует применения дорогостоящих градиентных печей.

В связи с этим возникает необходимость создания новых высокоэффективных методов обработки ВТСП-керамики для повышения токонесущей способности. Одним из таких методов является метод лазерного плавления. Кроме лазеров использовали также ИК излучение, импульсный тепловой нагрев и нагрев электрическим током. Эти методы имеют следующие преимущества: высокую скорость процесса, возможность применения для производства длинномерных изделий (проводов, лент), возможность получения толстых ВТСП-пленок на различных подложках, включая монокристалличес-

кие, возможность легирования ВТСП в жидкой фазе, формирование аморфизированных промежуточных продуктов с последующей направленной кристаллизацией.

Рассмотрим некоторые работы, в которых были применены данные методы [12–14]. В [12] для повышения плотности критического тока использовалась импульсная лазерная обработка керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Исходные образцы были изготовлены по стандартной технологии твердофазного синтеза. Они имели форму колец с внешним диаметром 10 мм; толщина колец была различной и менялась от 1.5 до 4.0 мм. Для обработки ВТСП-керамики применялся лазерный моноимпульс с длиной волны $\lambda = 1.06$ мкм и длительностью 50 нс. Диаметр лазерного пятна был равен 10 мм, плотность энергии в импульсе была выбрана в интервале 1.7–2.1 Дж/см². Действие лазерного импульса приводило к созданию проплавленного слоя толщиной ~ 2 мкм, который имел существенно более высокую по сравнению с исходным материалом плотность критического тока. В лучшем из образцов при $T = 77$ К был получен $j_c = 6.5 \times 10^4$ А/см² (в тонком слое). В исходных же образцах j_c не превышал 60 А/см². Важно, что после такой обработки не требуется последующего отжига для восстановления сверхпроводящих свойств керамики. (Это говорит о том, что сверхпроводник не теряет кислород или его потеря незначительна.)

В работе [13] исследовалось влияние обработки короткими лазерными импульсами с длиной волны 1.06 мкм на свойства керамики $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Ca_2Sr_2Cu_3O_x$. Условия обработки керамики были аналогичны примененным в работе [12]. Плотность энергии в импульсе составляла 0.6–3.0 Дж/см². Как и в [12], в результате обработки лазерным импульсом образуется проплавленный слой толщиной ~ 2 мкм с существенно более высоким j_c , чем в исходном материале. В плавленых слоях керамики $j_c = (1.72 - 3.34) \times 10^5$ А/см² при $T = 77$ К, что примерно на три порядка выше, чем в исходных объемных образцах. Отжиг плавленого слоя не требовался.

В работе [14] с помощью лазерного плавления на керамике $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ были созданы поверхностные двумерные сверхпроводящие структуры с j_c , существенно превышающим j_c исходного материала. Исходная керамика представляла собой пластины размером $50 \times 10 \times 1$ мм с $T_c = 81 - 89.5$ К и $j_c = 1 - 10$ А/см². В процессе обработки образцы находились в герметичной камере с контролируемым составом атмосферы. Обработка керамики проводилась с помощью непрерывного лазера ЛТИ-501 с $\lambda = 1.06$ мкм. Диаметр пятна на поверхности образца составлял 0.2–1 мм. Образец мог смещаться перпендикулярно направлению распространения лазерного пучка со скоростью от 0.1 до 10 мм/мин. Блок управления мощностью излучения лазера обеспечивал стабилизацию температуры на поверхности образцов с точностью не хуже ± 2.5 °С. Обработке подвергались как сверхпроводящие образцы, так и образцы, переведенные прокаливанием в несверхпроводящую фазу. В первом случае облучение проводилось для улучшения характеристик образцов, во втором случае – для создания областей сверхпроводящей фазы на несверхпроводящей керамике. Плотность критического тока полученных двумерных структур зависела от режимов обработки и составляла $2 \times 10^3 - 2.5 \times 10^4$ А/см². Кроме увеличения j_c , лазерная обработка образцов способствует стабилизации характеристик образца, т. к. в результате уплотнения

поверхностного слоя уменьшается проникновение в керамику CO_2 и H_2O , взаимодействие с которыми приводит к деградации свойств ВТСП-керамики.

Как уже указывалось выше, начало исследований по данной проблеме в ИОФ РАН относится к 1996 г. Изучалось воздействие непрерывного излучения CO_2 -лазера ($\lambda = 10.6$ мкм) на образцы керамики составов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$. В последнем случае использовались также образцы с примесью мелкодисперсных порошков Al_2O_3 и ZrO_2 . Цель исследований заключалась в выборе источников излучения и параметров воздействия: длины волны, интенсивности, режимов сканирования и условий последующего отжига для лазерных методов обработки и модификации керамических ВТСП, а именно для получения плотной сверхпроводящей фазы с улучшенными токонесящими характеристиками. При этом детально исследовались сверхпроводящие свойства, морфология и фазовый состав образцов на всех стадиях технологического процесса.

Оптические свойства эпитаксиальных тонких ВТСП-пленок в ИК диапазоне при комнатной температуре (отражение, поглощение, комплексная диэлектрическая проницаемость и комплексная проводимость) были детально исследованы в работе [15]. В нормальном состоянии при комнатной температуре все оптимально легированные купратные сверхпроводники имеют металлические свойства, поэтому их фундаментальные закономерности лазерного нагрева и остывания аналогичны поведению металлов.

Рассмотрим случай, который реализуется в нашем эксперименте. Падающий на поверхность материала световой поток частично отражается, а остальная его часть проходит в глубь тела и поглощается в нем. Как показано в [15], при комнатной температуре на длине волны 10.6 мкм коэффициент отражения ВТСП-пленок разного состава изменяется в пределах 0.58–0.9, поэтому поглощается только часть падающей лазерной энергии и поглощение можно считать поверхностным из-за большого коэффициента поглощения. Далее нагретый поверхностный слой передает тепло в глубину материала за счет теплопроводности, поэтому максимальную температуру нагрева и распределение температуры по толщине образца находят из уравнения теплопроводности. Для более или менее точного решения этого уравнения необходимо учитывать зависимость физических параметров материала от температуры. В случае ВТСП таких данных нет, и режимы лазерной обработки обычно находят экспериментально, а температуру разогрева измеряют непосредственно в опыте с помощью пирометра.

2. Образцы

Исследовалось лазерное плавление ВТСП-керамики состава $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $(BiPb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ ($Bi(2223)$). Синтез исходных образцов $Bi(2223)$ был осуществлен двумя различными методами: осаждением из раствора оксалатов (в ГИРЕДМЕТе) и по стандартной керамической технологии (в НПО «Монокристалл-Реактив»). По данным рентгенофазового анализа (РФА) в исходных соединениях фаза (2223) составляла 93%–95% и 60%–65% соответственно.

В многочисленных работах отмечается улучшение сверхпроводящих свойств ВТСП при введении легирующих добавок, которые являются эффективными цент-

рами пиннинга. Нами были подробно исследованы свойства керамики $\text{Bi}(2223)$, легированной Al_2O_3 и ZrO_2 [16], и была установлена возможность получения более резкого сверхпроводящего перехода при легировании небольшим количеством (массовая доля 1 %) высокодисперсного Al_2O_3 (рис.2). Поэтому было интересно подвергнуть лазерному плавлению также образцы с легирующими добавками. Легирующие добавки Al_2O_3 и ZrO_2 (массовые доли 1 %, 2 % и 5 %) были введены в фазу $\text{Bi}(2223)$ в виде ультрадисперсных порошков (1–2 мкм).

Образцы керамики прессовались в таблетки диаметром 7–15 мм и толщиной ~ 1 мм, а затем спекались в течение 10 ч при температуре 840 °С. В исходном материале (без легирования) критическая температура T_c составляла 107 К, а плотность критического тока (при $T = 77$ К) $\sim 10^3$ А/см².

3. Методика эксперимента

Плавление поверхности ВТСП-керамики осуществлялось пучком непрерывного CO_2 -лазера ($\lambda = 10.6$ мкм) с максимальной мощностью 100 Вт. Пучок фокусировался на поверхность образца в пятно диаметром ~ 2 мм, сканирование пучка со скоростью 20–50 мм/мин обеспечивалось механическим перемещением образца. Облучение проводилось в воздухе без дополнительного нагревателя. Температура в зоне фокусировки лазерного пучка контролировалась оптическим пирометром. Конкретные условия лазерной обработки подбирались для каждого образца отдельно в зависимости от состава и состояния поверхности с учетом фазовой диаграммы и параметров фазовых переходов. В результате лазерного воздействия на поверхности образцов возникали ровные канавки шириной 2–2.5 мм с практически беспористой структурой.

Рекристаллизация аморфизированных плавленных слоев проводилась путем термоотжига в воздушной атмосфере. Температура и длительность отжига подбирались для каждого сверхпроводящего материала экспериментально.

Микроструктура, химический и фазовый состав поверхности образцов и их поперечного сечения были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-35 с EDX-спектрометром LINK. Для изучения эволюции сверхпроводящей фазы в результате

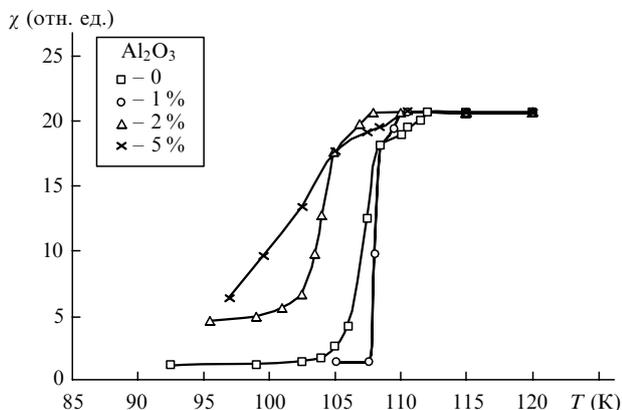


Рис.2. Влияние добавок Al_2O_3 на форму сверхпроводящего перехода керамики $\text{Bi}(2223)$: исходный образец (\square), образцы, в которых массовая доля Al_2O_3 составляет 1 % (\circ), 2 % (\triangle) и 5 % (\times) [16]; χ – магнитная восприимчивость.

отжига проводился XRD-анализ плавленной и неплавленной сторон образцов. Критическая температура и плотность критического тока сверхпроводников определялась из измерений комплексной магнитной восприимчивости.

4. Экспериментальные результаты

Воздействие лазерного излучения с $\lambda = 10.6$ мкм на образцы ВТСП-керамики приводит к частичному плавлению образца с последующей аморфизацией при остывании. Как было показано в процессе исследований, аморфизация сопровождается изменением фазового состава материала. Поэтому в дальнейшем образцы подвергались термообработке (отжигу) в изотермических условиях в воздушной атмосфере. Так же как и в экспериментах по термическому плавлению, область температур, до которой можно нагревать сверхпроводник, очень узкая – всего 5–10 °С. При превышении максимальной температуры начинается процесс лазерной абляции материала с необратимой потерей сверхпроводящих свойств.

Результаты исследования микроструктуры поверхности керамических образцов $\text{Bi}(2223)$ с помощью электронного микроскопа приведены на рис.3. В зоне прохождения лазерного пучка (рис.3,а) установлено заметное уплотнение поверхности. Со стороны неплавленной керамической зоны хорошо различается переходная зона с ярко выраженными дендритами и беспористая аморфизированная зона, занимающая по ширине приблизительно 1.0–1.5 мм. При соответствующем подборе режимов лазерного плавления вполне возможно получение равных по ширине плавленных канавок на достаточно большой длине с плотным аморфизированным слоем. При сканировании лазерного пучка по заданной программе возможно получение определенных структур: схем, колец и т. д.

При введении в исходную фазу $\text{Bi}(2223)$ легирующих добавок Al_2O_3 и ZrO_2 структура полученной поверхности

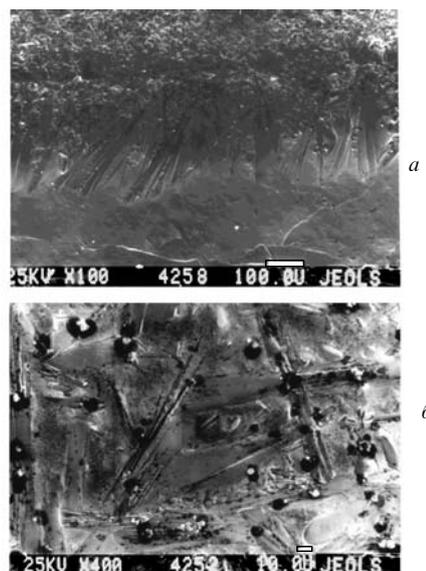


Рис.3. Микроструктура поверхности образца $\text{Bi}(2223)$ после лазерной обработки: нелегированный образец, пограничный слой между областью лазерного плавления и неплавленной зоной, масштаб 100 мкм/дел. (а), образец с примесью ZrO_2 (массовая доля 2 %), масштаб 10 мкм/дел. (б).

сти после лазерного воздействия претерпевает некоторые изменения (рис.3,б). Более широкой становится переходная зона и более крупными дендриты в ней. Кроме того, в аморфизированной зоне становятся заметными отдельные группы включений дополнительных фаз. По мере увеличения массовой доли ZrO_2 до 5% количество выделений также заметно возрастает; размер выделений составляет порядка 1–2 мкм.

После проведения рекристаллизационного отжига при температуре $840^\circ C$ в течение 4 ч в аморфизированном слое начинается процесс выделения кристаллитов (рис.4). Для сравнения на рис.5 приведена микрофотография исходной керамики с типичным размером зерен 5–10 мкм. На нелегированных образцах $Bi(2223)$, полученных оксалатным методом, структура приобретает пластинчатое строение (рис.4,а). В то же время структура образцов, синтезированных в НПО «Монокристалл-Реактив», существенно иная: зерна более мелкие, в форме вытянутых чечевиц с размером в поперечнике ~ 1.0 – 1.5 мкм, а сама структура в целом более плотная (рис.4,б).

В образцах с легирующими добавками Al_2O_3 , в отличие от нелегированных, процесс рекристаллизации аморфизированной зоны требует большего времени. При отжиге в течение первых четырех часов аморфизированная зона сохраняет высокоплотную структуру и заметны только первые признаки образования кристаллических зерен. В образцах, легированных ZrO_2 , процесс рекристаллизации практически не зависит от количества введенных добавок.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что благодаря лазерной аморфизации и введению различных легирующих добавок (Al_2O_3 и др.), возможно формирование в Bi -содержащих ВТСП-соединениях различных типов структур, в том числе с устойчивым мел-

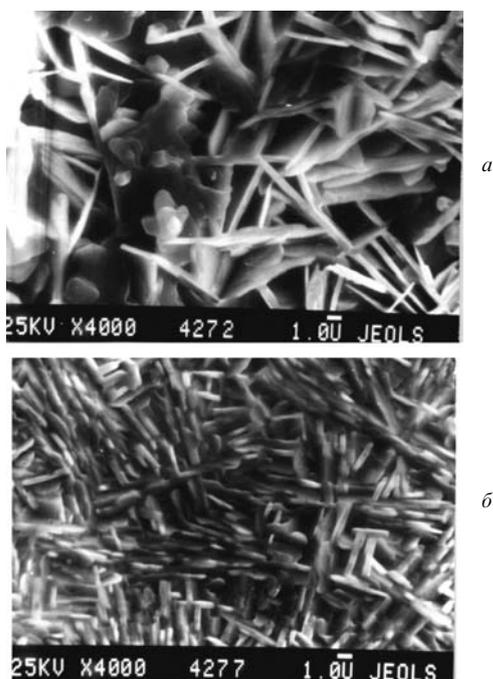


Рис.4. Микроструктура поверхности нелегированных образцов $Bi(2223)$ после лазерного плавления и термообработки в течение 4 ч: образец, синтезированный в ГИРЕДМЕТе оксалатным методом (а), образец, синтезированный в НПО «Монокристалл-Реактив» керамическим методом (б); масштаб 1 мкм/дел.

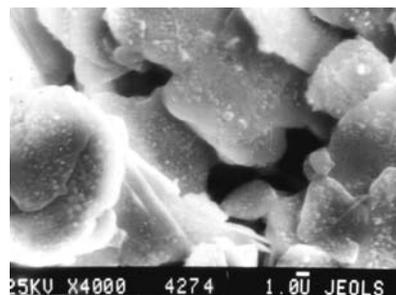


Рис.5. Микроструктура поверхности исходного нелегированного образца, синтезированного в ГИРЕДМЕТе; масштаб 1 мкм/дел.

козернистым строением и с практически однофазным составом.

Проведение дополнительного отжига в течение 10 ч приводит к дальнейшему изменению структуры образцов. В образцах, изготовленных оксалатным методом, как в нелегированном, так и в легированном добавками ZrO_2 , с увеличением продолжительности отжига происходит укрупнение кристаллитов. При этом ранее плотная аморфизированная зона керамики разрыхляется и разбухает, что нежелательно.

При одинаковой термообработке на образцах, синтезированных керамическим методом, заметна разница в структуре нелегированного и легированного (массовая доля Al_2O_3 2%) образцов. В последнем случае после отжига возникает структура с размерами зерен, на порядок меньшими, чем в нелегированном исходном образце. Структура легированного образца более плотная, в ней можно наблюдать прочное срастание зерен, а также их выделенную ориентацию (текстуру) в локальных зонах. В образцах, синтезированных оксалатным методом, текстура не обнаружена.

Эволюция фазового состава ВТСП-керамики на всех этапах обработки была изучена с помощью рентгено-спектрального анализа (с помощью приставки LINK). На рис.6,а приведены данные об элементном содержании (атомной концентрации) висмута, стронция, кальция, меди и свинца на поверхности образца $Bi(2223)$. При сравнении содержания элементов в исходном образце, после лазерного плавления и аморфизации и после рекристаллизационной термообработки видно, что если в первом случае фазовый состав соответствует соотношению 2:2:2:3, то после лазерного воздействия и аморфизации соотношение элементов в поверхностном слое изменяется: при этом содержание висмута и стронция практически остается близким к исходному соединению (22%–24%), содержание меди повышается приблизительно на 5%, а содержание кальция понижается на 5%–7%. После отжига при $T = 840^\circ C$ в течение 14 ч химический состав аморфизированной плавленной зоны начинает снова восстанавливаться и приближается к исходному. Это означает, что произошла рекристаллизация керамики. Введение легирующих добавок Al_2O_3 и ZrO_2 не оказывает заметного влияния на соотношение элементов в поверхностном слое неплавленых и плавленых образцов. В обоих случаях отжиг аморфизированной зоны способствует восстановлению исходного химического состава.

На рис.6,б приведены аналогичные данные для образца $Bi(2223)$ с добавками Al_2O_3 (массовая доля 1%). Видно, что после термического отжига фазовый состав исходного материала полностью восстанавливается.



Рис.6. Элементный состав, определенный с помощью микроанализатора LINK, на различных стадиях лазерной и термической обработки для образца Bi(2223) (а) и для образца Bi(2223), легированного Al₂O₃ (массовая доля 1 %) (б).

Увеличение времени лазерного воздействия до 20–30 с (для колец толщиной 2 мм с наружным диаметром 7 мм и внутренним – 3 мм) приводит к полному и необратимому распаду исходной фазы Bi(2223). Исследования микроструктуры выявили фазу с повышенным содержанием висмута (Bi – 37.63 %, Sr – 25.43 %, Ca – 8.627 %, Cu – 20.53 %, Pb – 6.8 %, Al – 0.9 %). В свою очередь основная матрица сильно обедняется висмутом (Bi – 1.8 %, Sr – 17.829 %, Ca – 16.26 %, Pb – 0.113 %, Al – 0.921 %).

Кроме того, было исследовано лазерное плавление сверхпроводящей керамики состава YBa₂Cu₃O_{7-x} и состава (BiPb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10-y}. Плотность мощности излучения CO₂-лазера могла изменяться в широких пределах с помощью фокусировки пучка вплоть до 127 Вт/см². Применялось одно- и двукратное сканирование поверхности образца со скоростью 45 мм/мин. Отжиг образцов после лазерного плавления проводился в изотермических условиях при 920 °С в течение 50 ч для YBCO(123) и при 840 °С в течение 100 ч для Bi(2223).

Результаты экспериментов показывают принципиальную разницу в изменении микроструктур YBCO(123) и Bi(2223) ВТСП-керамики. Микроструктура YBCO(123) в результате лазерного плавления и отжига изменяется незначительно. Микроструктура Bi(2223) керамики меняется очень существенно. В результате лазерного плавления и отжига в ней возникает плоская структура с локальными (40 × 50 мкм) текстурированными зонами.

Результаты предложенного метода лазерного плавления в сочетании с кратковременным тепловым отжигом нашли наглядное отражение в опытах по измерению плотности критического тока j_c . На рис.7 приведены зависимости j_c от температуры для образцов состава

Bi(2223) при различных режимах лазерного воздействия. Как видно из рис.7, в случае оптимального режима обработки j_c при $T = 20$ К возрастает в 40 раз по сравнению с исходным образцом, а при $T = 77$ К – в 8 раз. При этом T_c в обоих случаях не изменяется.

Необходимо отметить, что приведенные данные по измерению j_c относятся ко всему образцу (толщиной примерно 1 мм), а не только к поверхностному слою, как в работах [12–14] при использовании импульсного излучения на длине волны 1.06 мкм.

В случае иттриевой керамики YBCO(123) не было получено существенного повышения j_c в результате лазерного плавления и последующего отжига. Разумное объяснение этому следующее: нельзя проводить отжиг иттриевой керамики YBCO(123) в воздушной атмосфере, его необходимо осуществлять в кислороде.

Результаты XRD-анализа образцов Bi(2223) показывают, что исходный материал состоял на 67 % из фазы Bi(2223), на 23 % из Bi(2212) и на 10 % из других примесей. Лазерное плавление приводит к тому, что фаза Bi(2223) распадается и формируется фаза Bi(2201). Последующий отжиг приводит к образованию фазы Bi(2212) (через 50 ч) и затем к восстановлению фазы Bi(2223) (более 60 % через 100 ч). Эти результаты подтверждаются измерениями магнитной восприимчивости χ (рис.8). На кривых $\chi(T)$ имеются три ступеньки при $T > 115$, 100 и 70 К. Эти ступеньки могут возникать в результате сверхпроводящих переходов в объеме и на границах зерен фаз Bi(2223) и Bi(2212) соответственно.

5. Заключение

Приведенные данные говорят о высокой эффективности применения лазеров для повышения токонесущих свойств керамических ВТСП-образцов. Изменяя длину волны излучения, а также режимы лазерного воздействия – непрерывный или импульсный – можно варьировать глубину перекристаллизации от нескольких микрометров до миллиметров, в зависимости от конкретной задачи.

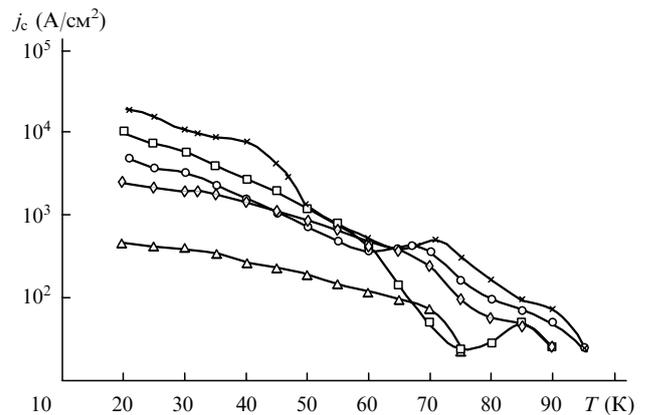


Рис.7. Зависимость критической плотности тока от температуры до и после лазерного плавления и отжига: исходная Bi(2223)-керамика, приготовленная путем прессования (Δ); плавленый CO₂-лазером ($\lambda = 10.6$ мкм) образец, плотность мощности лазерного излучения $q = 57$ Вт/см², сканирование поверхности образца однократное со скоростью 45 мм/мин (○); $q = 44$ Вт/см², сканирование поверхности образца двукратное со скоростью 45 мм/мин (□) и однократное со скоростью 45 мм/мин (◇); отжиг образцов после лазерного плавления проводился в изотермических условиях при 840 °С в течение 100 ч.

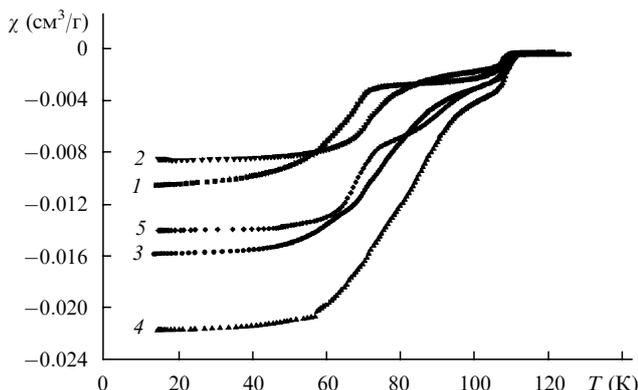


Рис.8. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры до и после лазерного плавления и отжига: исходная $\text{Bi}(2223)$ -керамика, изготовленная путем прессования (1); плавленый CO_2 -лазером ($\lambda = 10.6$ мкм) образец, плотность мощности лазерного излучения $q = 57$ Вт/см², сканирование поверхности образца однократное со скоростью 45 мм/мин (2); $q = 44$ Вт/см², сканирование поверхности образца однократное со скоростью 45 мм/мин (3) и двукратное (4); $q = 127$ Вт/см², сканирование поверхности образца однократное со скоростью 45 мм/мин (5). Отжиг образцов после лазерного плавления проводился в изотермических условиях при 840 °С в течение 100 ч.

Исследования микроструктуры и химического состава образцов, а также сверхпроводящих параметров показывают, что с помощью лазерных методов плавления ВТСП-керамики в сочетании с непродолжительным термическим отжигом возможно существенное повышение плотности критического тока j_c вплоть до $10^4 - 10^5$ А × см⁻². В некоторых случаях отжиг не требуется. Повышение j_c происходит главным образом за счет уплотнения керамики и улучшения контактов между зёрнами. Возможно образование текстуры.

В ходе дальнейших исследований планируется усовершенствование описанных лазерных методов.

Авторы выражают благодарность соавторам по цитируемым работам.

1. Golovashkin A.I., Ekimov E.V., Krasnosvobodtsev S.I., Pechen E.V. *Physica C*, **153-155**, 1455 (1988).
2. Гриднев В.Н., Дехтер И.Я., Иванов Л.И., Карлов Н.В., Кузьмин Г.П., Нищенко М.М., Прохоров А.М., Рыкалин Н.Н., Янушкевич В.А. *Письма в ЖЭТФ*, **18** (4), 258 (1973).
3. Михайличенко А.Л., Михайлова Г.Н., Прохоров А.М., Сеферов А.С., Троицкий А.В., Медников А.О., Михайлов Б.П., Бурханов Г.С., Лапшина И.Е. *Квантовая электроника*, **23** (8), 696 (1996).
4. Mikhailova G.N., Prokhorov A.M., Troitskii A.V., Mikhailov B.P., Grigorashv D.I., Kazin P.E., Lennikov V.V., Aksenova T.D. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3404**, 230 (1997).
5. Михайлова Г.Н., Прохоров А.М., Троицкий А.В., Михайлов Б.П., Григорашев Д.И., Казин П.Е., Ленников В.В., Аксенова Т.Д. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 10, 25 (1999).
6. Jagannadham K., Narayan J. *Mater. Sci. Eng. B*, **8**, 201 (1991).
7. Ekin J.W., Braginski A.I., Panson A.J., et al. *J. Appl. Phys.*, **62** (12), 4821 (1987).
8. Ли С.Р., Олейников Н.Н., Гудилин Е.А. *Неорганич. матер.*, **29** (1), 3 (1993).
9. Jin S., Tiefil T.H., Sherwood R.C., et al. *Phys. Rev. B*, **37** (13), 7850 (1988).
10. Cava J.R., Batlogg B., van Dover R.B., et al. *Phys. Rev. Lett.*, **58** (16), 1676 (1987).
11. Kupfer H., Keller C., Meier-Hirmer R., et al. *IEEE Trans. Magn.*, **27** (2), 1369 (1991).
12. Горольчук И.Г., Уляшин А.Г., Бумай Ю.А., Есепкин В.А., Доманевский Д.С., Малаховская В.Э., Близняк Н.В., Татур Г.А., Батище С.А., Кузьмук А.А. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **3** (11), 2616 (1990).
13. Есепкин В.А., Уляшин А.Г., Горольчук И.Г., Близняк Н.В., Бумай Ю.А., Татур Г.А., Батище С.А., Кузьмук А.А., Кононюк Н.Ф., Махнач А.В., Ломоносов В.А. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **4** (7), 1344 (1991).
14. Денисов Ю.В., Мадий В.А., Красилов Ю.И. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **7** (1), 109 (1994).
15. El Azrak A., Nahoum R., Bontemps N., et al. *Phys. Rev. B*, **49** (14), 9846 (1994).
16. Михайлов Б.П., Бурханов Г.С., Лейтус Г.М., Михайлова Г.Н., Прохоров А.М., Сеферов А.С., Троицкий А.В., Лапшина И.Е. *Неорганич. матер.*, **32** (10), 1225 (1996).



На выездной сессии Отделения общей физики и астрономии АН СССР в Ташкенте, вторая половина 80-х годов.