

УДК 539.612 · 678.01

© 1990

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМИССИИ СТРУКТУРНОГО КИСЛОРОДА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СЖИМАЮЩИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ

О. Ф. Поздняков, В. С. Юдин, Б. П. Редков, Б. Т. Мелех

Методом кинетической масс-спектрометрии исследованы физико-химические процессы, протекающие в ВТСП под действием одноосных сжимающих напряжений. Обнаружен эффект потери структурного кислорода при «докритическом» деформировании и макроскопическом разрушении ВТСП.

Большой практический и научный интерес представляют исследования процессов, протекающих в ВТСП под действием механических напряжений. Изучение этого вопроса особенно важно, если учесть метастабильный характер состояния ВТСП, а также то, что в целом ряде областей применения механические свойства этих материалов оказываются основным сдерживающим фактором [1, 2]. Целью настоящей работы было изучение физико-химических процессов, протекающих в ВТСП под действием механических напряжений. В исследовании нами был применен хорошо зарекомендовавший себя метод масс-спектрометрии напряженного состояния [3-5].

В работе изучены ВТСП типа  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и  $BiSrCaCu_2O_x$ , полученные методом ВЧ плавления [6]. Деформация образцов размерами  $3 \times 5 \times 7$  мм производилась вдоль длинного ребра в вакууме в непосредственной близости от ионного источника времяпролетного масс-спектрометра (рис. 1). Устройство для механического нагружения образца позволяло прикладывать одноосное сжимающее усилие  $\sigma_{сж}$  в диапазоне 0—30 МПа. Величина  $\sigma_{сж}$  измерялась тензометрическим преобразователем. Примененный масс-спектрометр обладал следующими основными характеристиками: время регистрации полного масс-спектра  $10^{-4}$  с, низкочастотный канал регистрации проводил одновременное измерение интенсивности выбранной линии масс-спектра и нагрузки на образце с постоянной времени  $10^{-2}$  с. Рабочее давление в вакуумной камере  $5 \cdot 10^{-6}$  Па.

При приложении к образцу механического напряжения обнаружена эмиссия газов, масс-спектр которых приведен на рис. 2. Вид масс-спектра, а следовательно, и состав образующихся летучих продуктов (ЛП) для ВТСП на основе Y и Bi практически одинаковы. Из анализа масс-спектра следует, что из образцов при сжатии выделяется в основном молекулярный кислород. Кроме того, обнаружены значительно меньшие количества азота, окиси углерода и, по-видимому, атомарного кислорода. Указанный состав ЛП характерен именно для ВТСП. Так, макроскопический раскол близких по технологии получения ферритов марки M1500HM3 не приводит к образованию  $O_2$ .

Начало выделения ЛП для ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , полученного методом ВЧ плавления, соответствует давлению 500 кПа и имеет характер, изображенный на рис. 3. Такая кинетика выделения ЛП, характеризующаяся крутым передним фронтом и экспоненциальным спадом интенсивности

с постоянной времени откачки вакуумной системы масс-анализатора (в нашем случае  $\tau = 0.2$  с), наблюдается обычно при проращении макро- и микротрещин [5]. При дальнейшем повышении нагрузки появляются новые импульсные выбросы кислорода. Количество  $O_2$  в каждом выбросе колеблется от  $3 \cdot 10^{12}$  до  $3 \cdot 10^{13}$  молекул. Доведение сжимающей нагрузки до макроскопического разрушения образца с множественным его расколом вызывает очень интенсивное выделение кислорода. Используя грубую оценку общей вновь образуемой поверхности образца после разрушения, получаем, что количество  $O_2$  составляет величину более  $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . При расколе ВТСП, полученных методом ВЧ плавления, интенсивность образования кислорода на порядок выше, чем в случае раскола ВТСП керамик тех же размеров, что связано, по-видимому, с различной величиной поверхности разрушения.

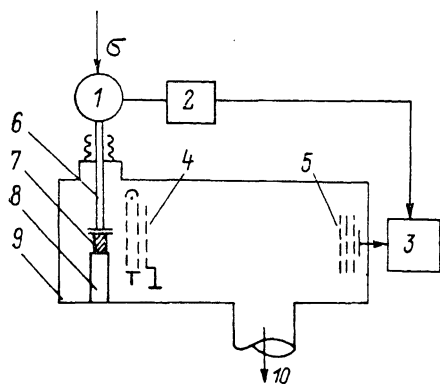


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования эмиссии газов при механическом нагружении ВТСП.

$\sigma$  — механическая нагрузка, 1 — дифференциальный тензодатчик, 2 — тензометрический усилитель, 3 — регистрирующее устройство масс-спектрометрического комплекса, 4 — ионный источник масс-спектрометра, 5 — ВЭУ, 6 — толкатель, 7 — образец ВТСП, 8 — стойка крепления образца, 9 — вакуумная камера масс-спектрометра, 10 — откачка.

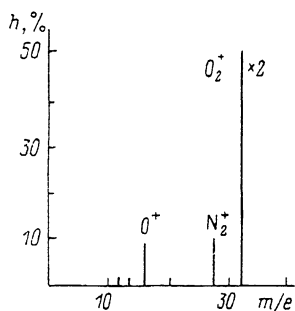


Рис. 2. Масс-спектр летучих продуктов, образующихся при деформировании и разрушении ВТСП.

Зависимость скорости образования  $O_2$  при циклическом нагружении плавящихся образцов ВТСП на основе Y приведена на рис. 4. Нагружение образцов проводилось в режиме, не приводящем к их макроскопическому разрушению. Из рис. 4 видно, что выделение кислорода имеет импульсный характер, причем с возрастанием нагрузки эмиссия кислорода приобретает характер суперпозиций большого числа отдельных импульсов, аналогичных по форме импульсу рис. 3. Выделение  $O_2$  происходит при наличии непрерывного возрастания нагрузки. На стадии воздействия на образец постоянной нагрузки эмиссия кислорода из образца прекращается. На стадии разгрузки также имеет место образование  $O_2$ , однако в значительно меньших количествах, чем на стадии нагружения. Повторение цикла «нагружение—выдержка при постоянном давлении—разгрузка» показывает, что образец обладает механической «памятью», выделение  $O_2$  на стадии динамического нагружения начинается только после достижения нагрузкой предшествующего максимального значения. Однако если последующее нагружение производить через несколько часов после разгрузки, материал образца релаксирует и «забывает» про предшествующий цикл нагрузки.

Интересным представляется подчеркнуть, что опыты, проведенные на образцах ВТСП после непрерывного их пребывания в вакууме  $10^{-3}$  Па в течение трех месяцев, показали хорошее воспроизведение результатов, изложенных выше. Деформирование образцов ВТСП при различных температурах в диапазоне 120—300 К приводило к описанным выше эффектам без заметных изменений.

Рассмотрим вопрос о происхождении  $O_2$ , выделяющегося при деформировании ВТСП. Это может быть или кислород, захваченный на стадии получения ВТСП и закапсулированный в виде газа во внутренних микропорах (так называемый примесный кислород), или кислород, образующийся при изменении физико-химической структуры ВТСП материала (так называемый механохимический кислород). Образование механохимического кислорода наблюдалось нами ранее на кислородсодержащих кристаллах неорганических солей [7]. Доводы в пользу механохимической природы эмиссии  $O_2$  при деформации ВТСП следующие.

1. В процессе изготовления и отжига ВТСП в принципе возможен захват газов окружающей среды (в нашем случае атмосферного воздуха) в микропоры образца. При раскрытии микропор в составе эмиттируемых из них захваченных газов соотношение  $N_2$  и  $O_2$  должно быть 3 : 1, как для атмосферного воздуха. При деформации же ВТСП соотношение между

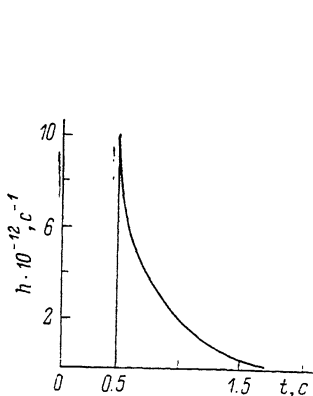


Рис. 3. Импульсный характер кинетики образования кислорода  $O_2$  при деформировании ВТСП сжатием.

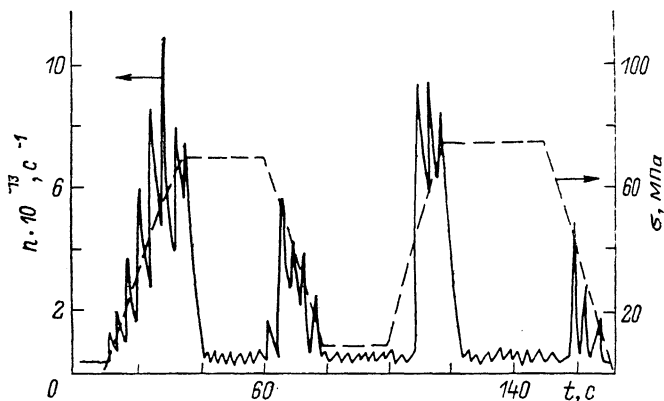


Рис. 4. Зависимость от напряжения сжатия скорости образования  $O_2$  при циклическом нагружении.

количеством эмиттируемых  $N_2$  и  $O_2$  отличается от вышеприведенного в 30 раз и составляет 1 : 10. Т. е. количество примесного кислорода в составе эмиттирующего из ВТСП  $O_2$  не должно превышать 3 %.

2. Опыты по термической обработке образцов ВТСП в вакууме говорят о том, что кислород выделяется в заметных количествах начиная с 300 °С (см. также [8]), а следовательно, свободного (примесного) кислорода в материале пренебрежимо мало.

3. Отсутствие каких-либо признаков «истощения» эффекта выделения  $O_2$  после длительного пребывания образца в вакууме, когда захваченный кислород удаляется через микротрещины образца и путем диффузии.

4. Сопоставительные опыты по разрушению в вакууме ферритов, получаемых, как известно, также из оксидов металлов в виде керамики по близкой технологии, но иной кристаллической структуры, не показали эффекта выделения кислорода.

Таким образом, наиболее вероятный источник кислорода при деформации и разрушении ВТСП материалов — механохимическая реакция, связанная с удалением атомов кислорода из плоскостей и(или) цепей  $Su-O$ .

В заключение рассмотрим вопрос о причинах импульсного характера эмиссии  $O_2$ . Газовыделение, особенно столь кратковременное, импульсное, которое наблюдается в наших опытах, может происходить лишь со свежесформированных поверхностей, а не из объема материала (см., в частности, [9]). Это в свою очередь приводит к двум возможным объяснениям: возникновение поверхностных микротрещин при деформировании, в вершине которых интенсивно протекают механохимические реакции, или

образование двойников в поверхностных слоях материала с потерей некоторого количества структурного кислорода. Разделение этих источников возможно при дальнейших исследованиях.

Таким образом, в результате проведенного исследования обнаружен эффект эмиссии структурного кислорода при деформации ВТСП материалов в широком диапазоне температур.

#### Список литературы

- [1] Chemistry of high-temperature superconductors / Ed. D. R. Nelson, G. T. F. George. ASC-Symposium, ser. 351. Am. Chem. Soc. Washington D. C., 1987.
- [2] Moor J. // Superconductor Week, 1988. N 48. Dec. 19. P. 4.
- [3] Поздняков О. Ф., Регель В. Р. // Современные физические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1982. С. 165.
- [4] Поздняков О. Ф., Юдин В. С. // Высокомолекул. соед. 1986. Т. 28А. № 9. С. 1865—1868.
- [5] Поздняков О. Ф., Редков Б. П., Смирнов А. Г., Беликова Т. С., Сизова Н. Л. // Кристаллография. 1988. № 4. С. 994—999.
- [6] Мелех Б. Т., Филин Ю. Н., Картенко Н. Ф., Волков М. П., Андреев А. А., Парфеньев Р. В., Смирнов И. А. // Физика, химия и технология ВТСП материалов. М.: Наука, 1989. С. 332.
- [7] Болдырев В. В., Регель В. Р., Уракаев Ф. Х., Быльский Б. Я. // ДАН СССР. 1975. Т. 221. № 3. С. 634—637.
- [8] Burger J. P. // J. Phys. 1987. Т. 48. N 9. P. 1419.
- [9] Регель В. Р., Поздняков О. Ф. // ФТТ. 1968. Т. 10. С. 3664—3669.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
18 октября 1989 г.