

05.1;05.4;12

О корреляции фазового состава в композиционных сверхпроводниках $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma} + xMeO$ с их прочностными характеристиками

© А. Т. Козаков, С. И. Шевцова

Ростовский-на-Дону государственный университет
Научно-исследовательский институт физики

Поступило в Редакцию 25 сентября 1996 г.

В работе подведены итоги экспериментальных результатов по исследованию допирования сверхпроводящей керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ различными металлами (Ti, Zr, Ag, Hf, Ta, W). В работе сделаны выводы о степени химического взаимодействия металлов с основной фазой, ответственной в композите за сверхпроводящие свойства материала в целом; а также о степени влияния допирования на прочностные характеристики, изменяющиеся в композите благодаря различным эффектам, рассмотренным в данной работе.

Повышенная хрупкость и низкие прочностные свойства высокотемпературных сверхпроводящих металлооксидов входят в число недостатков, ограничивающих их использование в качестве рабочих элементов микроэлектроники и приборостроения. Улучшение прочностных характеристик керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma}$ с сохранением ее сверхпроводящих свойств наблюдается при введении в нее некоторых металлов [1–4]. В наших работах [5–7] для Zr, Hf, Ta сообщалось о корреляции прочностных свойств системы $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma} + xMeO$ (Me=Zr, Hf, Ta) с фазовым составом.

Целью настоящей работы является систематизация металлов (Ti, Zr, Ag, Hf, Ta, W) по их деградационному и прочностному влиянию на керамику $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma}$ по экспериментальным данным и рассмотрение механизмов упрочнения.

Образцы с Ti, W, также как и в [5–7] для Zr, Hf, Ta, синтезировались из смеси компонентов Y_2O_3 , BaO, CuO, MeO при температуре 970–980°C в течение 12 ч, спекание проводилось по тому

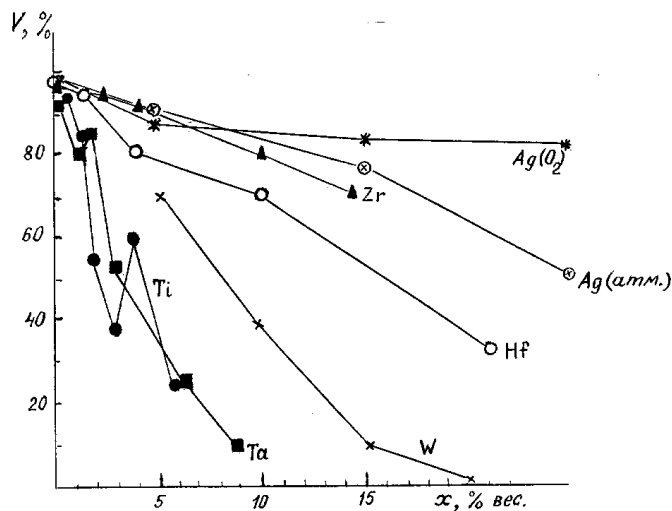


Рис. 1. Объемная доля основной фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma}$ в композиционном сверхпроводнике $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma} + xMeO$ в зависимости от степени допирования. $MeO = TiO_2, ZrO_2, Ag_2O, HfO_2, Ta_2O_5, WO_3$. (Композит с Ag отжигался на воздухе и в O_2).

же режиму в атмосфере кислорода. Образцы с Ag отжигались из смеси размолотой керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma}$ и Ag_2O при температуре $900^\circ C$ в течение 24 ч на воздухе и в атмосфере O_2 . В области малых добавок оксидов $TiO_2, ZrO_2, Ag_2O, HfO_2, Ta_2O_5, WO_3$ (в среднем $x < 10-15\%$, вес.) образцы сохраняли сверхпроводящие свойства.

Фазообразование (под фазой здесь понимается пространственное образование, однородное по химическому составу [8]) исследовалось на микроскопе-микроанализаторе Камебакс-микро с помощью разработанного нами статистического подхода [9]. Средние значения микротвердости рассчитывались по 30–50 отпечаткам при нагрузке 100 г. Погрешность измерения не превышала 10%.

Замещение в основной фазе $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma}$ зафиксировано только в системах с Ag, где примерно каждый 20–30-й атом меди замещен на Ag, остальное серебро сконцентрировано в отдельные конгломераты с небольшим содержанием меди ($\approx 0.3\%$, вес.). Остальные

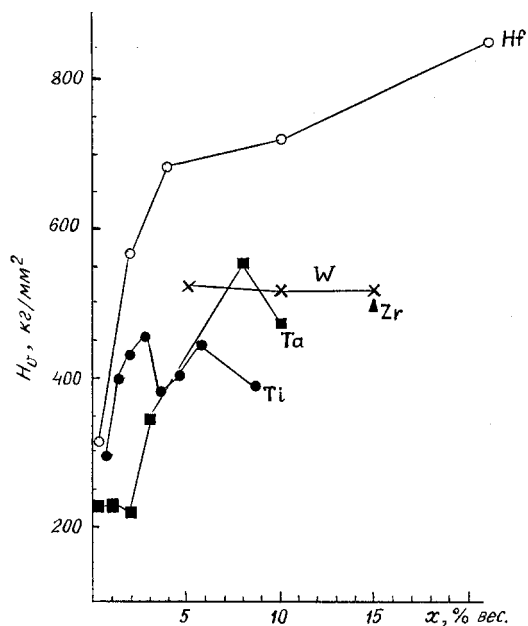


Рис. 2. Микротвердость композиционного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma} + xMeO$ в зависимости от степени допирования. $MeO = TiO_2, ZrO_2, Ag_2O, HfO_2, Ta_2O_5, WO_3$.

добавляемые металлы обнаружены вместе с Y, Ba и Cu в пространственных образованиях, примерный состав которых независимо от x соответственно для каждой системы можно записать: $YBa_3Ti_2O_{8.5}$, $Y_{0.05}Zr_{1.6}Ba_2Cu_{0.5}O_6$, $HfBaCuO_4$, $Ta_{0.5}Y_{0.5}Ba_2CuO_5$, $Y_1Ba_{2.5}WCu_{0.5}O_7$. (Такая запись использована для удобства: пространственно однородное образование, в пределах локальности эксперимента $\cong 1$ мкм, может быть как химическим соединением, так и аморфной смесью). Для всех систем с увеличением x наблюдается тенденция увеличения объемной доли посторонних фаз CuO , Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_5$ (последняя наблюдалась только в системах с Hf) и фазы, содержащей добавляемый металл. Интересно проследить степень стабильности основной сверхпроводящей

фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$ при взаимодействии с добавляемыми окислами металлов. Количественной характеристикой стабильности может служить объемная доля основной фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$, которая с ростом x уменьшается для всех систем, но с разной скоростью (рис. 1). Так, для систем с Ti, Ta можно ожидать полного отсутствия сверхпроводящей фазы уже при $x \cong 10\%$, для W — при $x \cong 20\%$. Для систем с Hf, Zr, Ag во всех исследованных нами образцах фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$ остается преобладающей, обеспечивая сверхпроводящие свойства при достаточно больших x [6,7]. Таким образом, металлы по степени их химического взаимодействия со сверхпроводящей фазой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$ можно расположить в ряд $\text{Ti} > \text{Ta} > \text{W} > \text{Hf} > \text{Zr} > \text{Ag}$.

Для исследованного ряда композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma} + x\text{MeO}$ с ростом x наблюдается рост прочностных характеристик (рис. 2), коррелирующий с ростом объемной доли посторонних фаз (или уменьшением объема сверхпроводящей фазы (рис. 1)), а также характером их распределения по границам микрокристаллитов основной фазы. Анализ совокупной информации указывает на то, что ответственными за увеличение прочности могут быть сегрегации фаз, содержащие добавляемый металл, и фаза CuO . Можно рассмотреть несколько механизмов, ответственных за упрочнение керамики. Один из них [10], хорошо проработанный для многокомпонентных металлических систем, основную роль в упрочнении материала в целом отводит сегрегациям на границах зерен: энергия связи атомов на единицу площади определяет способность сегрегирующих атомов ослаблять или упрочнять границы зерен. Этот механизм можно проследить для металлов IV группы Ti, Zr, Hf. Так как плотность энергии связи этих элементов больше, чем плотность энергии связи атомов Y, Ba, Cu, O [10], сегрегация Ti, Zr, Hf на границы зерен основной фазы должна приводить к увеличению прочностных характеристик керамики. В пользу такого механизма упрочнения свидетельствует взаимное расположение прочностных зависимостей для Ti, Zr и Hf (рис. 2), коррелирующее с плотностью энергий связи: $(E(\text{Ti}) < E(\text{Zr}) < E(\text{Hf}))$ [10]. Этот механизм упрочнения, скорее всего, доминирует при малых концентрациях добавок в системах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma} + x\text{MeO}$ (Me = Ti, Hf) (для Zr, W для этой области нет данных): основной рост прочностных характеристик происходит для малых x , когда еще нет больших объемов посторонних фаз.

При больших x , возможно, преобладает другой механизм упрочнения, характерный для многофазных систем и достигаемый за счет свойства одной из фаз испытывать структурные изменения под действием локальных полей [11,12]. Это приводит к релаксации локальных напряжений вблизи концентратора напряжений, улучшает прочностные характеристики материала. Для такого механизма упрочнения должна наблюдаться корреляция между H_v и объемом одной из посторонних фаз. Так, рост H_v для Hf ($x \geq 4\%$, вес.), скорее всего, связан с ростом объемной доли гафниевого фазы, а нелинейность $H_v = f(x)$ — с изменением характера распределения гафнийсодержащей фазы [7] от объемного до "по границам зерен" в интервале $4 < x < 10\%$, вес. (незначительный рост H_v) и вновь объемного для $x > 10\%$, вес. Аналогичный механизм упрочнения действует и для Ta ($x \geq 2\%$, вес.) и может быть связан с ростом объема танталовой и (или) CuO фаз [6].

Выводы. Допирование сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma}$ металлами приводит к его химическому разложению. По степени химического взаимодействия со сверхпроводящей фазой (и как следствие уменьшение ее доли) исследуемые в данной работе металлы можно поместить в ряд: $Ti > Ta > W > Hf > Zr > Ag$.

Прочностные свойства сверхпроводящей керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma}$ улучшаются при ее допировании HfO_2 (до $\cong 20\%$, вес.) и TiO_2 , Ta_2O_5 , WO_3 , ZrO_2 (до 10–15%, вес.). В зависимости от степени допирования в композиционном материале могут доминировать те или иные механизмы упрочнения.

Авторы выражают благодарность В.Н. Варюхину, С.И. Лободе, А.Н. Клевцову за предоставленные для исследований образцы и измерения микротвердости.

Список литературы

- [1] Regnier R., Gupta R.P., Truhot P. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1988. V. 21. N 14. P. 463–468.
- [2] Барьяhtar В.Г., Варюхин В.Н., Стронгин С.В. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 5. С. 17–19.
- [3] Барьяhtar В.Г., Варюхин В.Н., Стронгин С.В. // ДАН УССР. Сер. А. 1989. № 3. С. 55–57.

- [4] Панова Т.И., Савченко Е.П., Глушкова В.Б., Комаров А.В., Антрощенко Э.С. // Сверхпроводимость, физика, химия, технология. 1992. Т. 5. № 5. С. 914–918.
- [5] Варюхин В.П., Козаков А.Т., Демьянченко В.А., Шевцова С.И. // Сверхпроводимость, физика, химия, техника. 1989. Т. 2. № 10. С. 26–29.
- [6] Варюхин В.П., Козаков А.Т., Лобода С.И., Панасюк В.А. // Докл. АН УССР. Физ.-мат. и техн. науки. 1990. № 4. С. 59–62.
- [7] Варюхин В.П., Козаков А.Т., Лобода С.И., Панасюк В.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 11. С. 75–80.
- [8] Чернявский Л.И., Рояк А.Я., Мазалов Л.Н. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1987. Т. 4. № 12. С. 35–45.
- [9] Шевцова С.И., Козаков А.Т. // Заводская лаборатория. 1992. № 9. С. 17–20.
- [10] Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.: Мир, 1987. 600 с.
- [11] Бульбич А.А. // Металлофизика. 1987. Т. 9. Вып. 4. С. 88–92.
- [12] Бенделитин И.А., Попова С.В., Верещагин П.Ф. // Геохимия. 1967. № 6. С. 677–682.