

термоионизации мелких центров уменьшается поглощение стимулирующего света и концентрация ионизованного активатора. В итоге возрастание количества излучательных рекомбинаций при фотоионизации глубоких центров либо отсутствует, либо вуалируется меньшим поглощением стимулирующего света.

Таким образом, различные неординарные эффекты в соединениях с комплексным оксианионом возможно объяснить, исходя из особенностей электронных свойств этих анионов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Кронгауз В.Г., Канская Л.М., Шавер И.Х. // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. В. 16. С. 1003-1005.
- [2] Кронгауз В.Г., Манаширов О.Я., Михитарьян В.Б. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 12. С. 79-81.
- [3] Tale I., Kulis P., Krongauz V.-J. // Luminescence. 1979. V. 20. P. 343-346.
- [4] Кронгауз В.Г., Мерзляков А.Т. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. В. 5. С. 291-293.

Поступило в Редакцию
10 апреля 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 11

12 июня 1990 г.

05.3

© 1990

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО МЕТАЛЛОКСИДА $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + xHfO_2$

В.Н. Варюхин, А.Т. Козаков,
С.Н. Лобода, Б.А. Панасюк

Одним из важных факторов, ограничивающих широкое использование высокотемпературных сверхпроводников в микроэлектронике и приборостроении, являются их низкие механические характеристики (низкие значения прочностных и пластических характеристик: повышенная хрупкость). В работах [1-3] показано, что путем введения в систему $YBaCuO$ добавок ZrO_2 и HfO_2 можно добиться улучшения упругих и прочностных свойств получаемых образцов, не нарушая при этом их сверхпроводящие свойства. Изучение температурных зависимостей диамагнитного отклика сверхпроводящего металлооксида $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + xHfO_2$ показало [3], что увеличение x от 0.1 до 20% вес. приводит к возрастанию магнитных полей, приводящих (при фиксированной температуре) к разрушению сверхпроводящего состояния межгранульных связей. Исследование

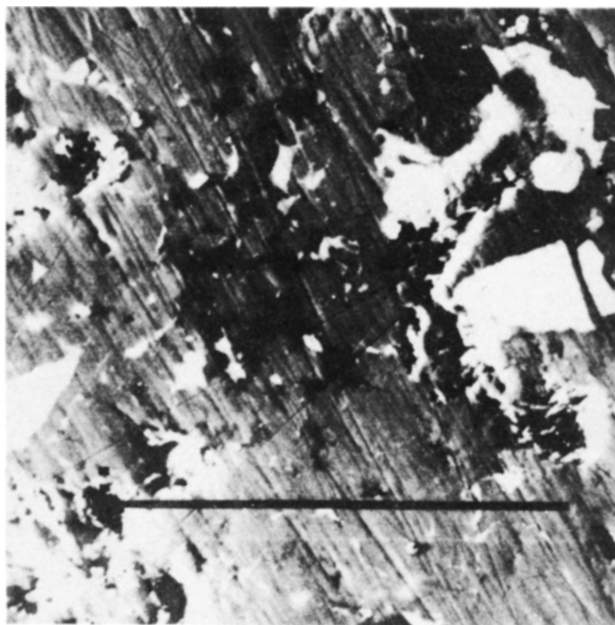


Рис. 1. Изображение во вторичных электронах типичного участка шлифа сверхпроводящего металлооксида $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + 4\% \text{ вес. } HfO_2$. Длина маркера - 100 мкм.

фазового состава системы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + x ZrO_2$ позволило установить [4], что получаемые образцы являются многофазными. Фаза, обогащенная Zr , располагается на поверхности гранул $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и в межгранульном пространстве. Улучшение механических характеристик такой системы связывается с наличием данной фазы, ее объемным содержанием и характером распределения.

Целью настоящей работы является изучение фазового состава, морфологии и объемного содержания фаз, прочностных и электрических характеристик системы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + x HfO_2$ при различном значении x .

Образцы для исследований готовились следующим образом. К смеси компонентов Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO , взятых в соотношении $Y:Ba:Cu = 1:2:3$, добавлялся HfO_2 в количестве 0.1 - 20% вес. Синтез проводился при температуре 980 °C в течение 12 часов. После охлаждения до комнатной температуры смесь дополнительно перетиралась и компактировалась в образцы ϕ 10 мм и толщиной 2-3 мм для исследования фазового состава и измерения микротвердости и бруски 1x1x20 мм для исследования температурных зависимостей электрического сопротивления. Спекание проводилось по тому же режиму, что и синтез, однако в атмосфере кислорода.

Фазовый состав и процентное содержание фаз в системе $YBa_2Cu_3O_{7-8} + x HfO_2$ при различном значении x

№	x , % вес.	$YBa_2Cu_3O_{7-8}$	$HfBaCuO_4$	Y_2BaCuO_5	CuO	$H_{0,1}$, кг/мм ²
1	0,3	97,5	1,2	0,6	0,7	310
2	2	95,7	2,3	0,5	1,5	570
3	4	80,9	3,9	5,2	10	680
4	10	69,7	18,7	5,3	6,3	720
5	21	32	28,2	12,6	27,2	950

Элементный фазовый анализ проводился с помощью растрового электронного микроскопа – рентгеноспектрального микроанализатора Камебакс-микро по методике [5]. Дополнительно на свежем сколе образца исследовался состав границ кристаллитов с помощью ожеэлектронного спектрометра 09 ИОС – 3.

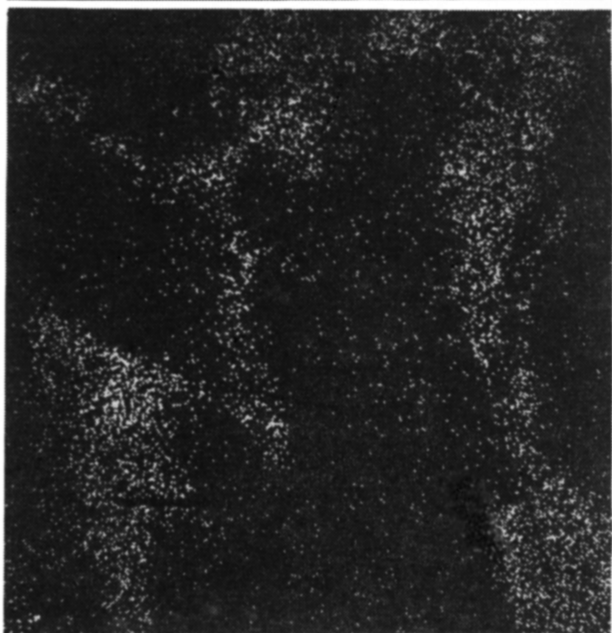
Значения микротвердости получали путем усреднения данных, полученных по 30–50 отпечаткам при нагрузке 100 г. Погрешность измерения не превышала 10%.

Исследования показали, что введение в систему $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ диоксида гафния в количестве до 20% вес. незначительно изменяет температуру сверхпроводящего перехода (уменьшает с 92 до 90К). Ширина перехода составляла 1–1,5 К. При увеличении концентрации Hf наблюдается значительное возрастание микротвердости (см. таблицу).

На рис. 1 приведено изображение во вторичных электронах типичного участка образца системы $YBa_2Cu_3O_{7-8} + x HfO_2$. Как показал последующий элементный анализ, белые участки соответствуют фазе $HfBaCuO_4$, темные – CuO , менее светлые – $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ и Y_2BaCuO_5 . Для образцов с весовым содержанием $x < 5\%$ вес. фаза $HfBaCuO_4$ находится в виде включений в пустотах между кристаллитами. Полуколичественный анализ сколов этих образцов методом оже-спектроскопии не обнаружил на границах кристаллитов присутствие Hf . Все содержание вводимого в систему Hf находится в отмеченной выше фазе. При дальнейшем увеличении $5\% \text{ вес.} < x < 15\% \text{ вес.}$ изменяется характер распределения и объем фазы $HfBaCuO_4$ (см. таблицу). Данная фаза существует в виде включений и в виде тонких прослоек, разделяющих отдельные кристаллиты. На рис. 2 изображен скол образца во вторичных электронах и в рентгеновском излучении HfL_{α} . При более высоких значениях $x < 15\% \text{ вес.}$ наблюдается резкое изменение в объемном содержании и распределении фаз. Отдельные фазы $YBa_2Cu_3O_{7-8}$, CuO , $HfBaCuO_4$ имеют примерно равный объем и протяженные границы между собой. Наличие Hf в этих образцах обнаруживается на сколах как оже-спектрометром, так и рентгеноспектральным анализатором, что говорит о значительной толщине исследуемого слоя.



а



б

Рис. 2. Изображение типичного участка скола сверхпроводящего металлооксида $YBa_2Cu_3O_{7-5} + 10\% \text{вес. } HfO_2$: а - во вторичных электронах, б - в рентгеновском излучении HfL_{α} . Длина маркера - 10 мкм.

В работе [6] показано, что в металлических материалах улучшение механических свойств может быть достигнуто за счет образования сегрегаций определенных элементов на границах кристаллитов. При замещении на границе зерна атома матрицы атомом легирующего компонента, имеющего более высокое значение энергии связи, прочность материала возрастает. В работах [7, 8] отмечается, что в многофазных системах упрочнение может быть достигнуто за счет свойства одной из фаз испытывать структурные изменения под действием упругих полей. Это приводит к релаксации локальных напряжений вблизи концентратора напряжений, улучшает прочностные характеристики кристалла. Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что даже при малых значениях x сегрегационных скоплений Hf на границах зерен практически не обнаруживается. Поэтому увеличение твердости для таких образцов, по-видимому, связано с наличием в системе фаз $HfBaCuO_4$ и CuO . Фаза CuO в виде малых добавок до 5% вес. часто встречается в системе $YBa_2Cu_3O_{7-5}$ однако ее влияние на механические свойства не отмечалось. Можно полагать, что улучшение механических характеристик исследуемых образцов связано с наличием фазы $HfBaCuO_4$. При больших значениях $x > 15\%$ вес. изменение прочностных свойств может быть обусловлено изменением объема и характера расположения фазы $HfBaCuO_4$. Однако для выяснения механизма упрочнения в таких системах требуются дополнительные исследования, и, в первую очередь, необходимы получение и систематическое исследование механических свойств фазы $HfBaCuO_4$.

Незначительное уменьшение температуры сверхпроводящего перехода при возрастании концентрации Hf обусловлено, по-видимому, некоторым уменьшением значения кислородного индекса в фазе $YBa_2Cu_3O_{7-8}$.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Regnier R., Gupta R.P., Truhot P. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1988. V. 21. N 14. P. 463-468.
- [2] Барьяхтар В.Г., Варюхин В.Н., Стронгин С.Б. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 5. С. 17-19.
- [3] Михеенко П.Н., Варюхин В.Н. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 23, с. 38-41.
- [4] Варюхин В.Н., Козаков А.Т., Демьяненко В.А., Шевцова С.И. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1989. Т. 2, № 10. С. 26-29.
- [5] Шевцова С.И., Козаков А.Т., Фесенко Е.Г. и др. // Журнал аналитической химии. 1989. Т. 44. № 1. С. 45-50.
- [6] Seah M.P. // Acta Metall. 1987. V. 25. P. 345-351.

[7] Бульбич А.А. // Металлофизика. 1987. Т. 9. № 4. С. 88-92.

[8] Бенделиани И.А., Попова С.В., Верещагин П.Ф. // Геохимия. 1967. № 6. С. 677-682.

Поступило в Редакцию
14 октября 1989 г.
В окончательной редакции
23 февраля 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 11

12 июня 1990 г.

04; 05.2

© 1990

ПРОВОДИМОСТЬ МЕТАЛЛА ОТ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ДО 10^6 К. СРАВНЕНИЕ ШИРОКОДИАПАЗОННОГО МЕТОДА РАСЧЕТА С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

И.М. Беспалов, А.Я. Полищук,
В.Е. Фортвов

В предыдущих работах авторов [1, 2] был предложен метод расчета статической и динамической проводимости и теплопроводности плазмы в широком диапазоне плотностей и температур, который является синтезом двух моделей – расчета ионизационного равновесия с учетом как термической ионизации, так и эффекта делокализации связанных электронных состояний (переход металл-диэлектрик и кулоновских столкновений в неидеальной плазме. Основой моделей, с одной стороны, являются строгие теоретические результаты, справедливые в определенных предельных случаях, а с другой – апелляция к физическому смыслу при разработке интерполяционных соотношений. Хотя физический смысл играет немаловажную роль в оценке достоверности широкодиапазонной модели в областях, где строгие результаты отсутствуют (и их получение затруднено), в конечном итоге степень достоверности определяется сравнением с экспериментальными данными. До последнего времени такими данными являлись экспериментальные результаты для конденсированной фазы металлов при относительно невысоких температурах от 300 К до 4000 К. После публикации упомянутых работ [1, 2] авторам стало известно, что проведен эксперимент [3], в котором измерялся коэффициент отражения плазмы алюминия плотности $\rho \approx 2.7 \text{ г/см}^3$ в экстремально широком температурном интервале от 300 до 10^6 К. Тем самым возникает возможность количественного сопоставления широкодиапазонной модели [1, 2] с широкодиапазонным экспериментом [3].