

05.4

© 1992

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ МЕДИ НА СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ $YBa_2Cu_3O_{7-x}/Cu$

Н.В. Б е л я е в а, В.А. В а р а в и н,
Е.М. Г о л о л о б о в, А.С. М а с а к о в с к а я

Одним из способов улучшения механических и электрофизических свойств сверхпроводящих керамик является создание керамических композитов. Установлено, что введение небольшого количества ZrO_2 [1] существенно улучшает механические свойства, а введение оксида серебра Ag_2O [2] способствует увеличению критического тока. Представляет также интерес использование в композитах не только оксидов металлов, но и самих металлов, например, в качестве пластифицирующих добавок. Фактором, сдерживающим применение металлических добавок в сверхпроводящих композитах $YBaCuO/Me$, является деградация сверхпроводящих свойств материалов в результате потери кислорода фазой 123. Как показали исследования [3], только использование серебра в композитах $YBaCuO/Ag$ способствует окислению иттриевой керамики благодаря большой проницаемости Ag для кислорода.

В настоящей работе изучалась возможность использования металлической компоненты (Me) с модифицированной структурой в двухфазной системе $YBaCuO/Me$ с целью предотвращения необратимой потери кислорода фазой 123, а также влияния состава системы на ее электрофизические и механические свойства. С этой целью были проведены расчеты электронной структуры системы металл (возможные пластифицирующие добавки: $Cu, Ni, Fe, Co, Ti, Zr, Al, Mo, Nb$) - кислород [4], которые показали, что из рассмотренного ряда металлов только медь с достаточно разуплотненной структурой может обеспечить свободную миграцию атомов кислорода. Необходимую степень разуплотнения структуры меди можно получить в результате радиационной обработки, используя эффект радиационного распухания металлов.

Для получения образцов системы $YBa_2Cu_3O_{7-x}/Cu$ в готовую размолотую керамику $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, полученную нитратным способом, в определенном количестве вводилась порошковая медь в исходном состоянии (Cu) и обработанная γ -квантами (Cu^γ). Источником облучения являлся Co^{60} . Доза облучения составляла $1,6 \cdot 10^9$ Р. Добавки мелкодисперсной меди вводились в весовом количестве 0,5–3,0%, а размер отдельных кристаллитов в порошке Cu составлял 3–5 мкм.

Механическая смесь гомогенизировалась длительным перемешиванием, затем спрессованные образцы спекались в кислородной

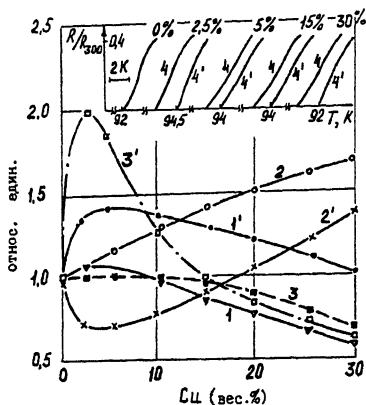


Рис. 1. Кривые изменения относительных величин V_{123} , ΔT_C , H композиционных сверхпроводников в зависимости от процентного содержания меди: 1, 2, 3 - $YBa_2Cu_3O_{7-x}/Cu$; 1', 2', 3' - $YBa_2Cu_3O_{7-x}/Cu^\dagger$. Параметры 1.1' - V_{123} ; 2.2' - ΔT_C ; 3.3' - H . На вставке показаны области перехода в сверхпроводящее состояние (R/R_{300}) для образцов: 4 - $YBa_2Cu_3O_{7-x}/Cu$; 4' - $YBa_2Cu_3O_{7-x}/Cu^\dagger$.

среде при температуре $940^\circ C$ в течение 4 ч и охлаждались до комнатной температуры вместе с печью. Образцы готовились в виде таблеток диаметром 10 мм.

Рентгенографический анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $CuK\alpha$ излучения. Резистивные характеристики образцов в интервале температур 77–300 К измерялись четырехточечным методом на постоянном токе 10 мА. Диамагнитный отклик измерялся индуктивным компенсационным методом. Микротвердость сверхпроводников определялась с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 1 Н.

В таблице приведены температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние T_C^H (определялась по началу появления диамагнитного отклика), температуры T_{10} и T_{90} (определялись по 10- и 90-процентному значению диамагнитного отклика), ширина перехода в сверхпроводящее состояние $\Delta T_C = T_{10} - T_{90}$. Анализ представленных данных показывает, что добавки Cu^\dagger в иттриевую керамику $\sim 2.5\%$ повышают T_C^H на 3 К по сравнению с исходной керамикой, а дальнейшее увеличение содержания Cu^\dagger приводит к постепенному уменьшению T_C^H .

Представленные на рис. 1 кривые показывают общий характер выявленных закономерностей влияния величины вводимой добавки Cu и Cu^\dagger на некоторые параметры, характеризующие свойства композитов, а именно: объемную долю фазы 123 (V_{123}), ширину перехода в сверхпроводящее состояние ΔT_C , величину микротвердости

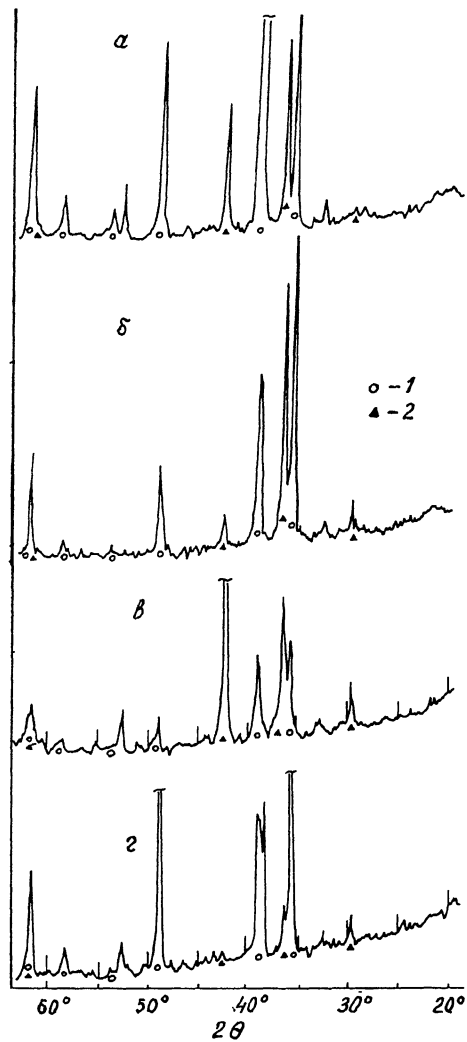


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов Cu^{2+} (а, б) и Cu (в, г) после спекания: а, в – охлажденные на воздухе; б, г – охлажденные вместе с печью. Фазы: 1 – CuO , 2 – Cu_2O .

(Н), а также температуру полного перехода в сверхпроводящее состояние ($R(T)/R_{300}$), T_c . Как видно, введение предварительно обработанной γ -квантами меди, Cu^{2+} в количестве $\sim 2.5\%$ в иттриевую керамику приводит к улучшению параметров характеризующих сверхпроводящие свойства керамики: увеличение объема сверхпроводящей фазы, уменьшение ширины и повышение температуры перехода

Характеристика свойств образцов

Состав образцов	T_c^H , К	T_{10} , К	T_{90} , К	ΔT_c , К
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	94	92.5	84	8.5
$YBa_2Cu_3O_{7-x} + 2.5\% Cu$	94	92.5	84	8.5
$YBa_2Cu_3O_{7-x} + 2.5\% Cu^{\dagger}$	97	96.0	92.5	3.5
$YBa_2Cu_3O_{7-x} + 5\% Cu$	94	92.5	83	9.5
$YBa_2Cu_3O_{7-x} + 5\% Cu^{\dagger}$	95.5	94.5	88	6.5
$YBa_2Cu_3O_{7-x} + 15\% Cu$	92	91	72	13
$YBa_2Cu_3O_{7-x} + 15\% Cu^{\dagger}$	94.5	94	87	7

в сверхпроводящее состояние. Результаты измерения микротвердости композитов свидетельствуют также о заметном влиянии Cu^{\dagger} на спекаемость керамики.

На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных при спекании медных порошков Cu^{\dagger} и Cu при температуре $940^{\circ}C$ в течение 4 ч и охлажденных на воздухе (рис. 2, а, в, соответственно) и вместе с печью (рис. 2, б, г). Рентгенографические исследования рефлексов подтверждают повышенную диффузионную подвижность атомов кислорода в Cu^{\dagger} . Так, количество оксидов меди в образце Cu^{\dagger} после закалки выше, чем в аналогичном образце Cu (рис. 2, а, в). После медленного охлаждения количество оксидов меди в образце Cu^{\dagger} уменьшается по сравнению с закаленным образцом того же состава (рис. 2, а, б), то есть при медленном охлаждении происходит разложение оксида меди. В отличие от облученной меди в образцах Cu количество оксидов меди в закаленном образце меньше, чем в медленно охлажденном, что связано с уменьшением времени выдержки закаленных образцов в среде кислорода.

Исходя из анализа физической модели образования соединения в системе медь-кислород и данных, представленных на рис. 2, можно предположить, что в процессе высокотемпературной обработки керамики $YBaCuO/Cu^{\dagger}$ происходит растворение избыточного кислорода в Cu^{\dagger} и его выделение при охлаждении. При этом давление кислорода в объеме образца повышается и происходит насыщение кислородом решетки соединения $YBaCuO$, что приводит к увеличению T_c $YBaCuO/Cu^{\dagger}$ по сравнению с керамикой $YBaCuO$. В то же время введение добавок меди в иттриевую керамику не исключает также и диффузии атомов Cu в поверхностные слои СП-зерен, обедненных медью [6], что способствует некоторому увеличению объема сверхпроводящей фазы 123.

Кроме того, введение в керамику радиационно-обработанной меди интенсифицирует процесс спекания системы $YBaCuO/Cu^{II}$, о чем свидетельствует увеличение микротвердости образцов. Данное обстоятельство обусловлено радиационно-стимулированной диффузией компонентов системы $YBaCuO/Cu^{II}$.

Исследование температурных зависимостей электрического сопротивления исходных образцов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $YBa_2Cu_3O_{7-x}/Cu^{II}$, выдержанных в течение года на воздухе, показывает, что сопротивление в нормальном состоянии в образцах $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ возрастает с течением времени, в отличие от композитов $YBa_2Cu_3O_{7-x}/Cu^{II}$. Это свидетельствует о повышении устойчивости системы $YBa_2Cu_3O_{7-x}/Cu^{II}$ к фазовому расслоению.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования небольших добавок радиационно-обработанной меди в качестве транспортной фазы кислорода в композите $YBaCuO/Cu^{II}$.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Варюхин В.Н., Козаков А.Т., Демьяненко В.А., Шевцова С.И. // СФХТ. 1989. Т. 2. В. 10. С. 26.
- [2] Михайлов Б.П., Кадырбаев А.Р., Бурханов Г.С., Шабатин В.П., Елашкин М.В. // СФХТ. 1990. Т. 3. В. 8. С. 1947.
- [3] Гаренков В.Ю., Дьяченко А.И., Черняк О.И., Афанасьева Д.И., Василенко А.В., Климов В.В., Сви́стуннов В.М. // СФХТ. 1989. Т. 2. В. 11. С. 79.
- [4] Степаненко А.В., Варавин В.А., Масаконская А.С., Беляева Н.В., Боровик Ф.Н., Голлобов Е.М., Шиманская Н.М. // СФХТ. 1991. Т. 4. В. 10. С. 1981.
- [5] Высокотемпературные сверхпроводники / Под ред. Д. Нельсона, М. Уиттингема, Т. Джорджа. М.: Мир, 1988. С. 400.

Поступило в Редакцию
4 сентября 1991 г.
В окончательной редак-
ции 13 февраля 1992 г.