

Д. Л. Гурьев

ВОЗДЕЙСТВИЕ УВ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ЗАКАЛКИ  
ПОТОКОМ ОХЛАДИТЕЛЯ НА  $YBa_2Cu_3O_x$ 

Ударные волны (УВ) могут использоваться как для синтеза сверхпроводниковых материалов, так и для модификации их свойств [4—7]. Открытие нового класса сверхпроводниковых материалов — высокотемпературных металлокерамик — вызвало широкий интерес к изучению ударно-волнового воздействия на новые материалы. Ударное воздействие ( $p = 17 \div 22$  ГПа) на смесь оксидов и карбонатов лантана, стронция и меди [8] привело к синтезу фазы со структурой типа  $K_2NiF_4$ , однако лишь незначительная часть сохраненного продукта обладала сверхпроводящими свойствами. Последующая термообработка на воздухе (827 К, 1 ч) значительно повысила концентрацию сверхпроводящей фазы. В [9, 10] взрывное нагружение ( $p \approx 4$  ГПа) впервые применено для получения композиционных сверхпроводящих слоистых материалов, содержащих каналы из орторомбической  $YBa_2Cu_3O_7$  в алюминиевой и медной матрицах. Значительное увеличение критической плотности тока  $I_c$  в полученном композите [9] обусловлено эффектом пиннинга на двойниках и дефектах кристаллической структуры, генерированных фронтом УВ.

В [11] получены образцы из сверхпроводящей керамики импульсным компактированием порошка  $YBa_2Cu_3O_7$ . Исходный порошок содержал 14,7 % сверхпроводящей фазы с критической температурой  $T_c = 88,5$  К и шириной перехода  $\Delta T_c = 6$  К. После импульсного компактирования значения  $T_c$  и  $\Delta T_c$  не изменялись, однако количество сверхпроводящей фазы уменьшилось на 26 %. Последнее объясняется пластическим разогревом поверхности частиц при импульсном прессовании в компактный образец. Получены также сверхпроводящие образцы системы  $Y - Ba - Cu - O$  импульсным прессованием смеси оксидов  $Y_2O_3$ ,  $CuO$  и  $BaCO_3$  в соотношении 1 : 2 : 3 с последующей термообработкой на воздухе ( $T_c = 91 \div 92$  К,  $\Delta T_c = 5 \div 14$  К). Величина давления не приведена, однако вероятнее всего  $p < 20$  ГПа.

На перспективность использования ударного сжатия для получения новых метастабильных фаз в сверхпроводящих высокотемпературных керамиках указывается в [12]. При этом предлагается использовать воздействие ударников на исследуемый образец, расположенный в медной матрице. Предлагаемое устройство на основе легкогазовой двухступенчатой пушки позволяет сохранять образцы после нагружения до  $p \approx \sim 100$  ГПа и осуществлять закалки со скоростью 10 МПа/с и  $10^9$  К/с.

В настоящей работе исследуется воздействие УВ амплитудой 100—150 ГПа и последующей закалки потоком охладителя на сверхпроводящие свойства орторомбической  $YBa_2Cu_3O_x$ . Методика закалки потоком позволяет производить разгрузку ударно-сжатого состояния вещества по существенно неадиабатическому пути. При этом сброс температуры и давления в волне разгрузки не связан изоэнтропической зависимостью. Закалка новой фазы происходит под давлением. Сохранение метастабильной фазы основано на принципе, аналогичном используемому при статическом сжатии. Первоначально сбрасывается температура, а только потом давление. Используемая ударно-волновая методика закалки потоком позволяет создавать давления до 500 ГПа и осуществлять закалку со скоростями  $10^{11}$  К/с.

Новая методика применена для синтеза метастабильных фаз оксидов  $Ti$ ,  $Zr$  и  $Hf$  давлением 60 ГПа [13]. Впервые полученная методом ударного сжатия кубическая фаза  $HfO_2$  исследовалась на рентгеновском

микроанализаторе микроскопа JCM-35-CF с целью выявления стабилизирующих примесей, так как хорошо известно, что сохранить кубическую фазу удается только при использовании добавок, например CaO или  $Y_2O_3$  [14]. В сохраненном образце обнаружена только примесь Fe ( $\sim 10^{-2}$  %), которая вошла в образец из стенки использовавшейся ампулы сохранения. Стабилизация кубической фазы, вероятно, вызвана микронапряжениями при дефектообразовании в волне разгрузки.

Интерес к сохранению метастабильной фазы после воздействия УВ вызван предполагаемой возможностью получения сверхпроводящей фазы с более высоким, чем у исходной, значением  $T_c$ , так как известно, что статическое давление приводит к росту  $T_c$  [15].

В качестве исходного материала использовался порошок орторомбической фазы  $YBa_2Cu_3O_x$  с  $T_c = 91$  К и  $\Delta T_c = 1$  К. В опытах контролировалась скорость движения УВ в стенке рабочей ячейки с исследуемым веществом. Для вычисления давления в стенке  $p_1$  бралась ударная адиабата стали  $D = 4000 + 1,58u$ . Охладителем служила вода. Максимальное давление в  $YBa_2Cu_3O_x$ , по-видимому, близко к  $p_1$ , точные расчеты не удается провести из-за отсутствия ударной адиабаты как  $YBa_2Cu_3O_x$ , так и близкой по свойствам CuO [16]. Сохраненный продукт ударного сжатия подвергался рентгеноструктурному анализу на аппарате ДРОН-УМ1.

Ударное сжатие  $YBa_2Cu_3O_x$  давлением  $p_1 = 104$  ГПа при начальной температуре охлаждения  $T_0 = 291$  К привело к значительному разложению орторомбической  $YBa_2Cu_3O_x$  на  $Y_2O_3$ ,  $Cu_2O$ , BaO,  $BaCO_3$ ,  $BaSO_3$  мог образоваться только в остаточном режиме за счет взаимодействия BaO с влагой и  $CO_2$  воздуха. Уменьшение  $T_0$  до 268 К при  $p_1 = 104$  ГПа привело к существенному улучшению условий закалки, в конечных продуктах наряду с орторомбической  $YBa_2Cu_3O_x$  обнаружено около 5 %  $BaCO_3$ . Отсутствие окислов иттрия и меди может быть связано как с низкой чувствительностью (1—3 %) методики рентгеноструктурного анализа, так и с расщеплением окислов в потоке охлаждаителя и потерей части из них. Увеличение  $p_1$  до 159 ГПа при  $T_0 = 268$  К привело к росту концентрации  $BaCO_3$  в конечном продукте до 20—30 %, орторомбическая фаза сохранилась.

Продукты ударного сжатия прессовались в таблетку диаметром 5 мм давлением  $\sim 5$  ГПа при комнатной температуре. Измерялось электросопротивление таблетки в зависимости от температуры. На середине перехода  $T_c = 91$  К,  $\Delta T_c = 10$  К (10—90 %). Прессование исходного порошка  $YBa_2Cu_3O_x$  в тех же условиях не привело к изменению  $T_c$  и  $\Delta T_c$ .

Известно, что сверхпроводимость  $YBa_2Cu_3O_x$  разрушается из-за взаимодействия с водой, при этом в зависимости от условий реакции исходная фаза распадается на тетрагональную  $YBa_2Cu_3O_x$ ,  $Y_2BaCuO_5$ , CuO,  $BaCuO_2$ ,  $Y_2O$ ,  $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ ,  $V_3Y_4O_3$  [17, 18]. В случае взаимодействия  $YBa_2Cu_3O_x$  с водой в условиях ударного сжатия образования большинства указанных выше фаз не наблюдалось. Объяснить это можно реакцией в области высоких температур и давлений в условиях быстрой закалки в волне разгрузки. Известно, что при  $T = 2299$  К CuO распадается на  $Cu_2O$  и  $O_2$ , а  $Ba(OH)_2$  при  $T = 720 \div 920$  К переходит в BaO. По своему действию на  $T_c$  ударная волна аналогична облучению электронами, протонами [19] или нейтронами [20] определенными дозами, когда  $T_c$  остается постоянной, орторомбическая структура сохраняется, а  $\Delta T_c$  растет.

Суммируя изложенное, можно сделать следующие выводы. Ударное сжатие до  $p \approx 100$  ГПа и последующая закалка потоком охлаждаителя не приводят к значительной деградации сверхпроводящей орторомбической фазы  $YBa_2Cu_3O_x$ . Взаимодействие орторомбической  $YBa_2Cu_3O_x$  с водой при ударном сжатии ведет к образованию BaO,  $Cu_2O$ ,  $Y_2O_3$ , что свидетельствует о протекании реакции в области высоких температур и давлений (10—20 ГПа) в волне разгрузки. Ударно-волновая методика закалки потоком охлаждаителя может быть использована для поиска новых метастабильных структур в сверхпроводящей керамике.

В заключение автор выражает благодарность О. Е. Омеляновскому за предоставление исходных образцов и проведение измерений электропроводности, а также Л. И. Копаневой и В. В. Гаврюшину за рентгеноструктурный и элементный анализы образцов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Otto G., Reese O., Roy V. Appl. Phys. Lett., 1971, 18, 10, 418.
2. Барский И. М., Диковский В. Я., Матыцин А. И. ФГВ, 1972, 8, 4, 578.
3. Пап В. М., Алексеевский В. П., Попов А. Г. и др. Письма ЖЭТФ, 1975, 21, 8, 494.
4. Dew-Hughes D., Linse V. D. J. Appl. Phys., 1979, 50, 5, 3500.
5. Olinger B., Newkirk L. R. Solid State Com., 1981, 37, 8, 613.
6. Ohshima S., Wakiyama T., Goto T. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1983, 22, 2, 264.
7. Метревели А. А., Бреусов О. П., Беликов А. Ф. и др. // Детонация и ударные волны.— Черногоровка, 1986.
8. Graham R. A., Venturini E. L., Morosin B. et al. Phys. Lett., 1987, A123, 2, 87.
9. Murr L. E., Monson T., Javadpour J. et al. J. Met., 1988, 40, 1, 19.
10. Murr L. E., Hare A. W., Eror N. G. Nature, 1987, 329, 6137, 37.
11. Дерibas А. А., Матизен Э. В., Нестеренко В. Ф. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1988, 5, 84.
12. Nellis W. J. Scr. Met., 1988, 22, 2, 121.
13. Гурьев Д. Л., Копанева Л. И., Бацапов С. С. ФГВ, 1987, 23, 2, 137.
14. Келер Э. К. Дioxid гафния и его соединения с окислами РЗМ.— Л.: Наука, 1984.
15. Берман И. В., Брайт Н. Б., Грабой И. Э. и др. Письма ЖЭТФ, 1988, 47, 12, 634.
16. Van Thiel M. Compendium of Shock Wave Data. Sec. A — E, LLNL, 1977.
17. Kazuo S. et al. J. Ceram. Soc. Jap., 1988, 96, 4, 421.
18. Superconductors hit a watery problem. New Sci., 1987, 115, 13, 1575.
19. Maisch W. G. et al. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1987, 34, 6, 1, 1782.
20. Kozo A. et al. J. Ceram. Soc. Jap., 1988, 96, 4, 360.

*п. Менделеево*

*Поступила в редакцию 27/VII 1988,  
после доработки — 12/VI 1989*