

УПРУГИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК ВТСП

В. Н. Никифоров¹, Н. А. Булычев², В. В. Ржевский¹

Рассматриваются упругие свойства керамик разных классов высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе экспериментальных данных. Проведён анализ влияния пористости для керамик ВТСП.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводники, упругие модули, акустические измерения, структурные фазовые переходы, сверхпроводимость.

Исследованию акустических свойств ВТСП посвящено значительное число работ, опубликован ряд актуальных обзоров [1–3]. Особый интерес вызывают работы, посвященные аномалиям упругих свойств высокотемпературных сверхпроводников в нормальной и сверхпроводящей фазах, связанные со структурными фазовыми превращениями в ВТСП, что может служить указанием на возможные механизмы реализации высокотемпературной сверхпроводимости. Предположение авторов открытия Беднорца и Мюллера [4] (в совместной работе с К. Фоссхаймом) о том, что определяющую роль в генезисе высокотемпературной сверхпроводимости играет смягчение фононных мод в области температур, близких к температуре структурного фазового перехода, получило развитие в многочисленных исследованиях, ориентированных на обнаружение структурных фазовых превращений. Были обнаружены аномалии на температурных зависимостях скоростей звука и затухания (упругих модулей и внутреннего трения) в области температур выше и ниже температуры сверхпроводящего перехода T_c . К сожалению, наличие противоречий в данных по акустическим аномалиям в ВТСП не приближает нас к пониманию природы явления. Причина противоречий, по-видимому, заключается в объективных трудностях работы с ВТСП-керамиками и ВТСП-монокристаллами малых размеров, а также в сложности самого объекта исследования, в котором помимо сверхпроводящего перехода могут иметь место структурные неустойчивости кристаллической решетки, а также ориентационные фазовые переходы [5, 6]. Отличаются ВТСП соединения и с точки зрения строения кристаллической структуры по сравнению с классическими сверхпроводниками и нормальными металлами, прежде всего,

¹ Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова; e-mail: nvn@lt.phys.msu.ru.

² ФИАН 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: nbulychev@mail.ru.

значительными размерами параметров решеток, которые могут достигать нескольких десятков ангстрем. Помимо этого, для ВТСП материалов типичны слоистая структура с существенной анизотропией свойств, большое количество фоновых аномалий, сингулярностей упругих и акустических свойств: в поглощении и скорости ультразвука; в поведении упругих модулей; в необычном влиянии магнитного поля на скорость, в заметных изменениях структурных параметров вблизи T_c ; в формировании страйпов (полос) в области сверхпроводящих плоскостей и т.д. [7]. Своеобразие ВТСП, как объекта ультразвуковых исследований, заключается также и в том, что, в отличие от классических металлических “низкотемпературных” сверхпроводников, соединения ВТСП чаще всего имеют структуру анизотропных керамик или упругоанизотропных поликристаллов.

Ключ к пониманию многочисленных, порой неоднозначных экспериментальных данных, возможно, лежит в установлении взаимосвязи между акустическими свойствами объектов ВТСП и такими их характеристиками, как условия приготовления, термообработка, микроструктура образцов, плотность образцов, начальная стехиометрия по кислороду и ее изменения, присутствие посторонних фаз и включений, концентрация линейных и двумерных дефектов. Приводимые ниже сведения по упругим свойствам систем ВТСП основаны на широком круге работ, включающих исследования ВТСП соединений. Механические свойства являются важными параметрами, определяющими возможность использования ВТСП в приборных устройствах. Такие параметры как твердость, модули упругости, скорость звука, во многом определяются технологическими условиями синтеза и термообработки ВТСП соединений [8, 9]. Важной характеристикой является плотность керамик. Так, упругие модули материалов ВТСП-керамик меньше в “рыхлых” керамиках с высоким коэффициентом пористости. Кроме того установлена зависимость упругих свойств от условий отжига [10]. К определенным затруднениям при механических испытаниях приводит хрупкость материала керамик ВТСП. Например, способность к образованию микротрещин у $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ более высокая, чем у перовскита $BaTiO_3$, имеющего сходную кристаллическую структуру.

Повышенная влажность среды приводит к медленному разрушению ВТСП-керамик $YBaCuO$ за счет роста трещин, что подтверждается опытами по определению твердости материала по Виккерсу. В воде длина трещины значительно превосходит аналогичную длину для образца, исследованного в воздухе. Из данного опыта можно сделать вывод о том, что влажность интенсифицирует рост трещин, что и приводит к медленному разрушению ВТСП-керамик $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Ряд трудностей при проведении экспериментов

по исследованию механических свойств возникает из-за определенной “капризности” объекта исследования: имеются сообщения о влиянии на результаты эксперимента таких факторов, как состав газовой среды, окружающей образец (преимущество отдается гелию-4) [10], термоциклирование [11], возникновение термических градиентов [12], механических напряжений, границ двойникования [13] и ряда других факторов.

Приводим таблицы 1, 2 упругих характеристик ВТСП-керамик. Таблицы 1, 2 содержат экспериментальные данные, основанные на работах, номера ссылок на которые указаны в первой графе. Значения всех параметров приводятся для комнатной температуры, если это не оговорено особо (в этом случае температура указана в скобках). Значения частоты f указаны в мегагерцах, величины скоростей продольного ν_l и поперечного ν_t ультразвука – в 10^3 м/с. Значения модулей объемного сжатия B , B_0 , модулей сдвига G , G_0 , Юнга E , E_0 приведены в ГПа. Индекс 0 соответствует нулевой пористости, $p = 0\%$, учет пористости и был произведен по формулам Маккензи [14]. Индексы “э”, “п”, “У” в графе “работа” таблиц 1, 2 означают соответственно экспериментальные данные, пересчет на нулевую пористость и учет температурной зависимости скорости звука. (Последнее проведено по данным работы [2].) Содержание кислорода указывается индексом x , коэффициент Пуассона обозначен ν . Обозначение экспериментальных методов следующее: 1 – эхоимпульсный метод; 2 – вибрационный метод; 3 – метод составного резонатора; 4 – метод фазового детектирования; 5 – метод суперпозиции импульсов; 6 – метод стоячих волн.

Как следует из табл. 1–2, использование пересчета значений скоростей ультразвука и упругих модулей на нулевую пористость уменьшает разброс экспериментальных данных. Средние значения скоростей продольного ν_l и поперечного ν_t звуков для реальной пористости для 300 К соответственно:

$$\nu_l = 4.49 \cdot 10^3 \text{ м/с}; \quad \nu_t = 2.77 \cdot 10^3 \text{ м/с}.$$

Среднеквадратичные отклонения от средних значений равны соответственно:

$$\Delta\nu_l = 0.23 \cdot 10^3 \text{ м/с}; \quad \Delta\nu_t = 0.12 \cdot 10^3 \text{ м/с}.$$

Для случая упругоанизотропной поликристаллической керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в работе [30] получены значения скорости звука при комнатной температуре (табл. 3).

Влияние гидростатического сжатия на поликристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с различной пористостью изучалось в работе [11]. Результаты измерений упругих параметров (при $T = 295$ К), реальные и пересчитанные с учетом пористости p керамик, приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 1



Работа	Метод	f , МГц	p , %	x	ν_t	ν_{t0}	ν_t	ν_{t0}
8			12.9 32.6		4.87 3.63	5.27	2.76 2.06	2.98
15	5	20	15		4.7			
16	1	5–10	37	0	4.27		2.56	
17		3–4	32		4.32		2.35	
18 У	1	5	6	0	4.121 (5 K) 3.96	4.247 4.066	2.583 (5 K) 2.444	2.672 2.528
19	3	40	15–18					
20 У	1	10, 30	8		4.4 ч (200 K) 4.3	4.58 4.48	29 (200 K) 2.82	3.05 2.96
21 У	1	10, 30	22		3.48 (250 K) 3.42		2.01 (250 K) 1.96	
У			8		4.98 (250 K) 4.89	5.21 5.12	2.91 (250 K) 2.84	3.04 2.97
22	4	50	3		4.26	4.32	2.77	2.81
23	3	43.5	40				1.9	
24	1	10 5 5	15 18 5.6		4.664 4.067 4.537	4.66	2.783 2.507 2.893	2.99
25	1	≤ 25	28 24	0.03 0.15			2.3 2.41	
26	1	10	6		4.338			
27 У	1	70	10 5		2.17 3.52 (220 K) 3.45	3.61 3.45	2.17 (220 K) 2.11	2.23 2.17
28	1	10	30		3.14			
29	6		7 12	0.1 0.8	4.5 4.9			

Т а б л и ц а 2



Работа	T_c	G	G_0	B	B_0	E	E_0	ν	ν_0
8 п		42.3	56.5	75.4	101.6	107.0	143.0	0.26	0.27
п			56.6		102		143		0.26
п			54.6		101		139		0.27
э		42.4		75.5		107		0.26	
э		18.3		32.4		46.1		0.26	
15	91								
16		26.3		38.2		64.2		0.22	
17		35		72		91			
18 э		50.9					107.2		
п		40.0	45.5	48.5	54.4	94.1	106.8	0.18	0.17
19		39		104		115			
20 п		49.4	59.2	47.8	54.9	110.2	130.6	0.12	0.11
21 п		20.1		33.5		50.3		0.25	
э	91			33.6				0.25	
п		49.7	59.0	79.3	94.5	123.3	146.4	0.24	0.24
э	86			79				0.24	
22		47.5	50.6	49.0	51.7	107.7	114.4	0.13	0.13
23									
24 э		42.0		62.0		102.8		0.22	
э		32.9		42.7		78.5		0.19	
э		50.4		56.8		116.7		0.16	
п			56.9		62.9		131.2		0.15
25	90								
		82							
26	90.5								
27 э	85	28.5		37.0		68.1		0.19	
п			31.7		40.9		75.6		0.19
28									
29	90								

Т а б л и ц а 3

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Скорость звука по направлениям осей, м/сек

e/q	a	b	c
a	$(c_{11}/\rho)^{1/2} = 4.40 \cdot 10^3$	$[(c_{11} - c_{12})/2\rho]^{1/2}$	$(c_{44}/\rho)^{1/2} = 2.66 \cdot 10^3$
b	$[(c_{11} - c_{12})/2\rho]^{1/2}$	$(c_{11}/\rho)^{1/2} = 4.40 \cdot 10^3$	$(c_{44}/\rho)^{1/2} = 2.66 \cdot 10^3$
c	$(c_{44}/\rho)^{1/2} = 2.66 \cdot 10^3$	$(c_{44}/\rho)^{1/2} = 2.66 \cdot 10^3$	$(c_{33}/\rho)^{1/3} = 3.77 \cdot 10^3$

Здесь q – направление волнового вектора, e – направление вектора поляризации, c_{ij} – упругие модули, ρ – плотность.

Т а б л и ц а 4

Упругие постоянные текстурированных керамик и их зависимость от давления B

Упругие постоянные	YBaCuO	YBaCuO	YBaCuO ($p = 0$)	EuBaCuO	GdBaCuO
Плотность, г/см ³	5.199	5.985	6.338	4.793	5.549
Пористость (p), %	18	5.6	0		
$\nu_l \cdot 10^3$, м/с	4.067	4.537	4.780	3.520	3.995
$\nu_t \cdot 10^3$, м/с	2.507	2.895	3.010	2.129	2.306
c_{11} , ГПа	86	123	145	59.4	86.8
c_{44} , ГПа	32.7	50.1	57.4	21.7	29.5
B , ГПа	42.4	56.4	68.5	30.4	47.4
E , ГПа	78	116.0	135	52.6	73.3
Соотн. Пуассона	0.194	0.157	0.149	0.212	0.292
$dc_{11}/dp, p = 0$	69	145		30	21
$dc_{44}/dp, p = 0$	14	28		2.7	1.8
$dB/dp, p = 0$	50	108		28	18
Γ_L^{ak}	9.1	15.6		7.5	5.5
Γ_T^{ak}	11.7	23.7		1.0	1.3
Γ^{ak}	2.1	15.6		3.2	2.6
Γ_T	0.749	0.858			

В таблице 4 также приводятся параметры Грюнайзена, полученные как из измерений упругих постоянных под давлением ($\Gamma_L^{ak}, \Gamma_T^{ak}$), в соответствии с формулами (1)-(2), так и из тепловых измерений (Γ_T).

$$\Gamma_L^{ak} = (B/6c_{11})[3 - (2c_{12}/B) - (3dB/dp) - (4dc_{44}/dp)], \quad (1)$$

$$\Gamma_T^{\text{ак}} = (1/6c_{44})[2c_{44} - (3B \cdot dc_{44}/dp) - (3B/2) + (3c_{12}/2)]. \quad (2)$$

Следует отметить, что большие значения параметра Грюнайзена $\Gamma^{\text{ак}}$, полученные из акустических измерений, несопоставимы по величине с Γ_T , полученными из тепловых измерений (см. также работу [31]). Такое несоответствие трудно объяснить учетом вклада длинноволновых акустических мод в Γ_T , маловероятно и то, что смягчение оптических фононных мод при воздействии гидростатического сжатия приводит к возникновению фононных мод с отрицательным параметром Грюнайзена.

Т а б л и ц а 5

Предел прочности YBaCuO-керамик

Давление опресс. p , кбар	Плотность ρ , г/см ³	Предел прочности Σ_{max} , кг/мм ²
–	4.1	7–11
4	4.5	11–15
28	4.8	33–38
50	5.2	50–55

Разрушение образцов является хрупким.

Упругие свойства YBaCuO-керамик при анизотропном сжатии исследовались в работе [13]. Показано, что при одноосной деформации предел прочности не зависит от температуры и определяется давлением опрессовки керамики в процессе их синтеза, что видно из табл. 5.

Ультразвуковые измерения показали сильную корреляцию между уменьшением скорости ультразвука и увеличением пористости керамики [32].

Экспериментальные данные свидетельствуют о некоторых характерных чертах акустики ВТСП материалов: наличие акустических аномалий, происхождение которых дискутируется [3, 4, 7, 33–36], сильная зависимость упругих свойств образцов от технологии изготовления, термообработки и других внешних факторов.

Работа частично поддержана грантами РФФИ NN 14–02–92019, 15–02–03559, 14–02–31515, 14–02–00602.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] H. Ledbetter, J. of Metals **40**, 24 (1988).
- [2] J. Dominec, Supercond. Sci. Technol. **2**, 91 (1989).
- [3] S. Bhattacharya, in: *Ultrasonics of High- T_c and Other Unconventional Superconductors*. Ed. by M. Levy. Physical acoustics, v. 20 (Academic Press, London, 1992), p. 303.
- [4] K. Fossheim, T. Laegreid, E. Sandvold, et al., Solid. St. Comm. **63** (6), 531(1987).
- [5] V. Muller, D. Maurer, Ch. Roth, et al., Physica C **153-155**, 280 (1988).
- [6] A. Migliori, W. M. Visscher, S. Wong, et al., Phys. Rev. Lett. **64**, 2458 (1990).
- [7] А. И. Головашкин, Препринт N 10, (М., ФИАН им. П.Н.Лебедева, 2005).
- [8] Дж. Е Блендер, С. К. Чианг, Д. С. Кренмер и др, В кн.: *Высокотемпературные сверхпроводники*, Под ред. Д. Нельсона и др. (М., Мир, 1988), с. 290.
- [9] V. N. Nikiforov, V.G. Sredin, Yu. V. Kochetkov, et al., Russian Phys. Journ. **43** (4), 334 (2000).
- [10] Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева, З. А. Казей и др. СФХТ **2**(2), 47 (1989).
- [11] A. Al-Kheffaji, Sankurataran, G.A. Saunders, et al., Phil. Mag. **59**(5), 487 (1989).
- [12] Л. А. Чернозатонский, А. И. Головашкин, О. М. Иваненко и др. ФТТ **30**(3), 882 (1988).
- [13] В. И. Доценко, И. Ф. Кисляк, Е Д. Нацик, ФНТ **15** (1), 82 (1989).
- [14] J. K. Mackenzie, Proc. Phys. Soc. (London) **63B**, 2 (1950).
- [15] V. Ramachandran, G. A. Ramadass, and R. Srinivasan, Physica C **153-155**, 278 (1988).
- [16] R. Round and B. Bridge, J. Matter. Sci. Lett. **6**, 1471 (1987).
- [17] N. M. Ledbetter, M. W. Austin, S. A. Kim, et al., J. Mater. Res. **2**, 786 (1987); N. M. Ledbetter, M. W. Austin, S. A. Kim, et al., J. Mater. Res. **2**, 790 (1987).
- [18] D. P. Almond, E. F. Lambson, G. A. Saunders et al, J.Phys. F. **17**, L261 (1987).
- [19] J. L. Tallon, A. H. Schuitema & N. E. Tapp, Appl. Phys. Lett. **52**, 507 (1988).
- [20] S. Ewert, S. Guo, P. Lemmens et al, Solid State Comm. **64**, 1153 (1987).
- [21] P. Lemmens, F. Stellmach, S. Ewert et al., Physica C **153-155**, 294 (1988).
- [22] А. Л. Гайдук, С. В. Жерлицын, О. Р. Приходько и др., ФНТ **14**, 718 (1988).
- [23] Я. Н. Блиновсков, А. М. Бурханов, В. В. Гудков и др., ФММ **65**, 397 (1988).
- [24] D. F. Lee and K. Salama, Mod. Phys. Lett. **2**, 1111 (1988).
- [25] M. J. McKenna, A. Hikata, J. Takeuchi et al, Phys. Rev. Lett. **62**, 1556 (1989).

- [26] D. Tingzhang, Zh. Liangkun, G. Hulcheng et al., *Chin. Phys. Lett.* **5**(10), 461 (1988).
- [27] B. Wolf, T. J. Kim, H. Kuhnberger et al., *Physica C* **153-155**, 284 (1988).
- [28] K. Sun, M. Levy, and B. K. Sarma, *Phys. Lett. A* **131**(9), 541 (1988).
- [29] M. Suzuci, Yu. Okuda, I. Iwasa et al., *Physica C* **153-155**, 266 (1988).
- [30] Z. Zhao, S. Adenwalla, A. Moreau et al., *Phys. Rev. B* **39** (1), 721 (1989).
- [31] В. В. Воронов, А. И. Коробов, В. В. Моцалков, Препринт Т N 31 , (М., МГУ, Физический факультет, 1990).
- [32] P. K. Choi, K. K. Takagi, and T. Suzuki, *Solid. St. Comm.* **70** (12), 1175 (1989).
- [33] А. И. Головашкин, А. П. Русаков, *УФН* **170**(2), 192 (2000).
- [34] V. N. Nikiforov, V. V. Moshchalkov, M. G. Miheev et al., *Physica C* **185-189**, 1161 (1991).
- [35] В. Н. Никифоров, Л. И. Леонюк, М. Г. Михеев и др., *СФХТ* **4** (2), 376 (1991)
- [36] В. В. Ржевский, *Вестник МГУ, Серия 3*, **1**, 93 (2009)

Поступила в редакцию 20 октября 2014 г.