

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА СВОЙСТВА ВИСМУТОВОЙ И ИТТРИЕВОЙ ВТСП КЕРАМИК

Т. С. Орлова, Л. К. Марков, Б. И. Сирнов,
В. В. Шпейзман, Ю. П. Степанов

В настоящее время считается установленным перколяционный характер проводимости высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Поэтому большой интерес представляют работы, посвященные исследованию слабых связей, которыми определяются критический ток и некоторые другие характеристики этих материалов. Одним из факторов, воздействующих на слабые связи, является механическое нагружение. Так, известно (см., например, [1-3]), что гидростатическое давление или одноосное сжатие оказывают заметное влияние на вольт-амперные (ВАХ) характеристики иттриевых ВТСП керамик, приводя к увеличению критического тока j_c и смещению ВАХ в сторону больших токов. Поскольку изменение j_c при механическом нагружении объясняется воздействием последнего на слабые связи, представляет интерес проследить за изменением эффекта механического нагружения для керамик различного типа при изменении их состава. В данной работе указанный эффект исследовался на исходных и легированных серебром керамиках $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $Bi_{1.85}Pb_{0.35}Sr_{1.9}Ca_{2.1}Cu_{3.1}O_y$.

Образцы висмутовой керамики приготавливались следующим образом. Сначала порошки Bi_2O_3 , PbO_2 , $SrCO_3$, $CaCO_3$ и CuO смешивались в соответствующей пропорции и полученная смесь трижды подвергалась отжигу в атмосфере кислорода при $830^\circ C$ в тигле в течение 8 ч с промежуточным перетиранием с применением этилового спирта. Из полученной смеси прессовались таблетки размером $7 \times 7 \times 4$ мм, причем для получения легированных образцов эта смесь перетиралась с металлическим дисперсным серебром. Далее таблетки отжигались в течение 41 ч при $860^\circ C$, вновь перетирались, прессовались и отжигались уже при $830^\circ C$ в течение 15 ч.

Технология получения иттриевой керамики была подобна описанной в [3], с той лишь разницей, что серебро в исходную смесь вводилось как в виде порошка $AgNO_3$, так и в виде металлического мелкодисперсного серебра. Как будет видно ниже, в последнем случае получалась керамика с более высоким значением критического тока.

Для измерения электрических характеристик на боковую поверхность образца с размерами $2 \times 2 \times 4$ мм наносились четыре индиевых контакта. Экспериментально определялись температурные зависимости электрического сопротивления образцов в интервале $77-300$ К, ВАХ при 77 К, а также влияние сжимающих напряжений на ВАХ. При измерении электрических характеристик под нагрузкой токовые контакты наносились на торцы образцов, а потенциальные располагались вдоль оси сжатия. Критическая температура T_{c0} , определенная по температурной зависимости электросопротивления у иттриевых керамик, составляла $90-93$ К при $\Delta T \approx 2$ К, а у висмутовых — $94-97$ К при $\Delta T \approx 25$ К.

На рис. 1, 2 приведены ВАХ, полученные на разных керамиках при различных сжимающих напряжениях. Прежде всего видно (кривые I , I' , I'' на рис. 1), что для висмутовой керамики также наблюдается воздействие механических напряжений на ВАХ, а именно происходит увеличение критического тока и смещение ВАХ в сторону больших токов. Величина эффекта $dj_c/(j_c d\sigma) \approx 0.8$ ГПа⁻¹ приблизительно является такой же, как и для иттриевых керамик (см. [2, 3] и рис. 2).

Добавление серебра в висмутовую керамику и $AgNO_3$ в иттриевую приводит к понижению критического тока и уменьшению деформацион-

ного эффекта. Это согласуется с заключением [4] о том, что имеется корреляция между величиной указанного эффекта и значением критического тока независимо от причины понижения последнего — включение магнитного поля [4], отклонение от стехиометрии [5], разная технология приготовления образцов [6].

В то же время данные для иттриевой керамики с добавлением металлического серебра свидетельствуют о том, что понижение критического тока не является обязательным условием для уменьшения деформационного эффекта. Действительно, как видно из рис. 2 (кривые 4, 4'), этот эффект может исчезать даже при неизменном значении j_c . По нашему мнению, наблюдаемое уменьшение смещения ВАХ под действием нагрузки в легированных керамиках обусловлено влиянием серебра на структурное состояние границы зерен. Во-первых, серебро как мягкий металл, находясь на границе, должно способствовать более равномерному распределению

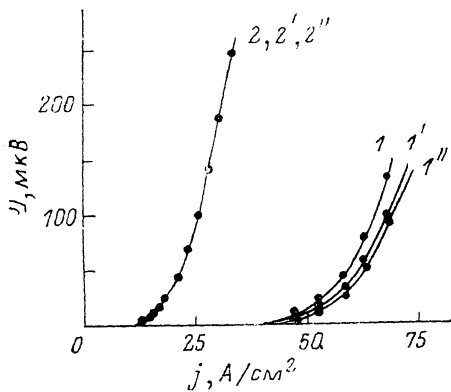


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики керамики $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.1}$.
Напряжение, МПа: 0 (1, 2), 33 (1', 2'), 66 (1'', 2''); вес. % Ag: 0 (1, 1', 1''), 5 (2, 2', 2'').

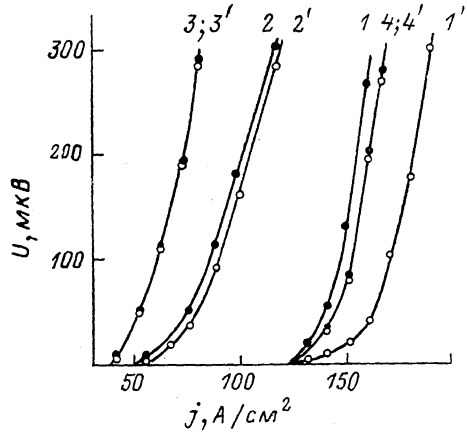


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.
Напряжение, МПа: 0 (1—4), 50 (1'—4'); вес. % Ag: 0 (1, 1'), 1.6 (2, 2'), 2.9 (3, 3'), 3.5 (4, 4').
Кривые 2, 2', 3, 3' и 4, 4' соответствуют разным способам введения Ag.

напряжений на границе и тем самым уменьшать локальные напряжения на слабых связях при действии внешней нагрузки. Во-вторых, серебро в виде отдельных атомов, вкраплений или каких-либо соединений может создавать дальнедействующие поля напряжений, на фоне которых напряжения от внешней нагрузки будут выглядеть лишь малой добавкой. Все это должно приводить к уменьшению влияния нагрузки на ВАХ для керамик с серебром по сравнению с исходными керамиками, что и наблюдается на опыте.

В заключение заметим, что изменение ВАХ при всестороннем давлении до 10 кбар в исходных и легированных серебром иттриевых керамиках исследовалось в [7]. Как в [3-6], так и в настоящей работе для большинства керамик смещение ВАХ под давлением коррелировало с величиной j_c , которая возрастала после легирования. Прямое сравнение наших результатов с данными [7], как нам кажется, затруднено в связи с разницей в способе создания давления и его величине. Кроме того, формы ВАХ для наших образцов и в [7] различны. Для описания ВАХ авторы [7] привлекают модель крипа потока, которая приводит к экспоненциальной зависимости $U(j)$. Полученные нами ВАХ, однако, не удовлетворяют этой зависимости, поэтому оценить по ним характеристики перколяционного кластера и влияние на них добавок серебра с использованием модели крипа потока не представляется возможным.

Работа поддерживается Научным советом по проблеме ВТСП и выполнена в рамках проекта № 90156 Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость».

- [1] Барьяхтар В. Г., Григуть О. В., Василенко А. В., Дьяченко А. И., Свистунов В. М., Таренков В. Ю., Черняк О. И. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 9. С. 457—459.
- [2] Песчанская Н. Н., Смирнов Б. И., Шпейзман В. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 292—294.
- [3] Орлова Т. С., Смирнов Б. И., Шпейзман В. В., Степанов Ю. П., Чернова С. П. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 4. С. 1031—1037.
- [4] Марков Л. К., Смирнов Б. И., Шпейзман В. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2818—2820.
- [5] Shpeizman V. V., Orlova T. S., Smirnov B. I., Markov L. K., Engert J., Kaufmann H.-J., Rudolf K., Matz W. // Cryst. Res. Technol. 1990. V. 25. N 7. P. 827—831.
- [6] Орлова Т. С., Песчанская Н. Н., Марков Л. К., Смирнов Б. И., Шпейзман В. В., Енгерт Й., Кауфманн Х.-Й., Шлефер У., Шнайдер Л. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 166—173.
- [7] Таренков В. Ю., Дьяченко А. И., Черняк О. И., Афанасьев Д. Н., Василенко А. В., Климов В. В., Свистунов В. М. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 11. С. 79—87.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
12 июля 1991 г.

УДК 548.736

© Физика твердого тела, том 33, № 12, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 12, 1991

АТОМНАЯ СТРУКТУРА И ОДНОМЕРНАЯ ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТРИБОРАТА ЛИТИЯ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

С. Ф. Радаев, Н. И. Сорокин, В. И. Симонов

В работе [1] установлено, что кристаллы боратов лития LiVO_2 и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ относятся к ионным проводникам. Для тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ измерения электропроводности и магнитный резонанс на ядрах ^7Li и ^{11}B показали, что тетрагональные монокристаллы этого соединения ($a=9.479$ (3), $c=10.290$ (4) Å, пр. гр. $I 4_1 cd$) обладают проводимостью по ионам Li^+ при 300 °С, которая вдоль оси c достигает $\sigma_{lc}=3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ [2, 3]. В данной работе представлены рентгеноструктурные и электрофизические исследования трибората лития LiB_3O_5 . Монокристаллы этого соединения выращены В. А. Дьяковым в МГУ им. М. В. Ломоносова методом раствор-расплавной кристаллизации.

Для рентгеноструктурного исследования монокристалл LiB_3O_5 был приготовлен в форме сферы диаметром 0.320 (7) мм. Измерения интегральных интенсивностей рентгеновских дифракционных отражений выполнены на автоматическом дифрактометре CAD-4F при комнатной температуре в полной сфере обратного пространства: $\text{Mo } (K_\alpha)$ -излучение, графитовый монохроматор, $\omega-(1/3) \text{ \circ}$ и метод сканирования, $\sin \theta/\lambda \leq 1.0 \text{ \AA}^{-1}$. Всего было измерено 8586 интенсивностей, которые после усреднения эквивалентных по симметрии отражений дали массив из 1229 независимых структурных амплитуд. Ромбическая симметрия кристалла характеризуется пр. гр. $Rna2_1$. В элементарной ячейке $a=8.447$ (1), $b=7.3789$ (8), $c=5.1408$ (6) Å размещаются $Z=4$ формульные единицы состава LiB_3O_5 . В качестве исходной для уточнения была использована структурная модель из работы [4]. Все вычисления проведены по системе программ «ПРОМЕТЕЙ» [5]. Уточнение атомной модели выполнено методом наименьших квадратов в полноматричном варианте с учетом анизотропии тепловых колебаний атомов в гармоническом приближении. Экстинкция учитывалась в изотропном приближении по формализму Беккера—Коппенса [6]. Заключительные факторы расходимости между эксперименталь-