

05.3;05.4

Температурная зависимость упругих и неупругих характеристик $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

© М.У. Каланов, Т.Х. Хайдаров, М.С. Пайзуллаханов

Институт ядерной физики АН Республики Узбекистон, Ташкент

В окончательной редакции 15 июля 2002 г.

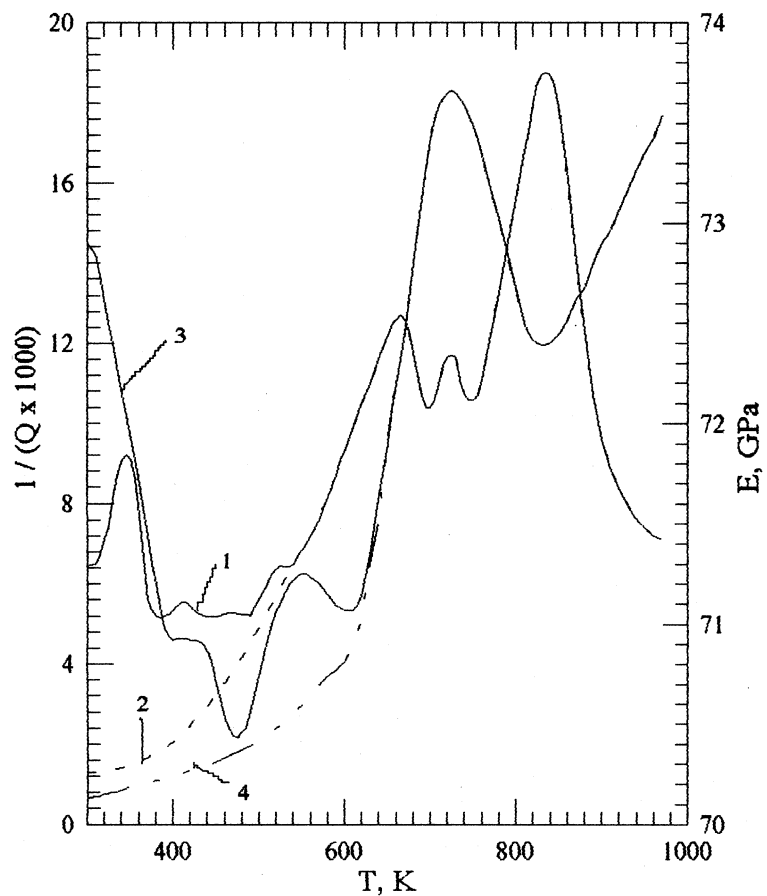
Методом ультразвукового резонанса исследовались упругие и неупругие характеристики сверхпроводящей иттриевой керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. В интервале температур от комнатной до температуры фазового перехода орто-тетра наблюдается ряд аномалий в упругих и неупругих характеристиках $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Показано, что эти аномалии связаны с поведением активного кислорода в керамике, фазовой неоднородностью самой керамики и наличием фазовых переходов в ней.

Известно, что среди методов, используемых для изучения механических свойств материалов, внутреннее трение представляется весьма структурно-чувствительным [1]. Поэтому этот метод может быть применен для изучения фазового состояния, фазовых переходов и связанных с ним механических свойств сверхпроводящей иттриевой керамики в области высоких температур. Так, в области температур 0–800°C обнаружены максимумы внутреннего трения (ВТ) около 100, 250 и 600°C и $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [2]. Пик ВТ при 250°C связывается поглощением атмосферного кислорода керамикой, аномалии при 600°C — наличием фазового перехода в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, а природа пика в окрестности 100°C остается невыясненной, но обнаружено влияние скорости нагрева на высоту этого пика. В этом же интервале температур $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ керамика комплексно исследована методом внутреннего трения, дифференциально-термическими и рентгенофазовыми анализами [3,4]. Обнаруженные пики ВТ при температурах 250, 380, 430, 680°C связываются с аномальным поведением модуля сдвига при этих температурах, за исключением низкотемпературного максимума ВТ около 70°C. При изучении температурной зависимости затухания ультразвука в мегагерцевом диапазоне частот в $YBa_2Cu_3O_x$ ($6.2 \leq x \leq 6.8$) был обнаружен пик поглощения при определенных температурах (120–180°C) в зависимости от частоты ультразвуковых

волн [5]. Частотная зависимость свидетельствовала о релаксационном характере этого пика поглощения, но истинная природа его связывается со структурными дефектами керамики, так как на высоких частотах существенный вклад в поглощение вносит механизм рассеяния ультразвука на неоднородностях [6]. Вместе с тем отсутствие каких-либо аномалий в механических свойствах (ВТ, модуля упругости и сдвига) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ керамики в области температур, предшествующих фазовому переходу орто-тетра сообщается в работе [7]. Таким образом, аномалии ВТ, модуля упругости и сдвига в области температур фазового перехода орто-тетра можно считать установленным фактом, и здесь мнение авторов работ [2–5,7] по механизму аномалии практически совпадает. Однако интерпретация физической природы аномалий в механических свойствах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в низкотемпературной области далеко не однозначна.

В связи с этим, чтобы заполнить этот пробел, в настоящей работе также исследовано поведение внутреннего трения (Q^{-1}) и модуля Юнга (E) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в интервале температур 300–1000 К методом ультразвукового резонанса на изгибных колебаниях образцов в форме диска ($t = 2.78 \text{ mm}$ и $d = 14.02 \text{ mm}$) в диапазоне частот 20–40 kHz на установке, подобной описанной в работе [1]. Там же описана методика определения внутреннего трения (Q^{-1}) и модуля Юнга (E) по собственным частотам круглых дисков по формуле: $Q^{-1} = 2[\Delta f_1(n, p)]/f_1(n, p)$ и $E = \rho\{[f_i(n, p) \cdot d]/K_i(n, p)\}^2$, где $f_i(n, p)$ — собственная частота образца, соответствующая i -типу колебаний; n — количество узловых окружностей формы колебаний; p — количество узловых диаметров; $K_i(n, p)$ — безразмерный частотный параметр, зависящий от соотношения толщины (t) и диаметра (d) образца, а также от коэффициента Пуассона (ν) исследуемого материала; ρ — плотность образца. Кислородный индекс исходных образцов по данным рентгеноструктурного анализа (ДРОН-УМ1, $\lambda_{\text{CuK}_\alpha} = 1.542 \text{ \AA}$) составлял $6.80 \div 6.89$ ($\delta = 0.20 \div 0.11$), температура сверхпроводящего перехода была $T_c = 87 \div 89 \text{ K}$ с шириной перехода около 1.5 К, плотность образцов составляла $\sim 4.9 \text{ g/cm}^3$. Скорость нагрева и охлаждения составляла 0.3–2 grad/min. Погрешность измерения Q^{-1} около 6%.

На рисунке приведены кривые температурной зависимости модуля Юнга (E) и внутреннего трения (Q^{-1}) образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.80}$, измеренные на частоте 39 kHz для одного цикла нагрев — охлаждение в диапазоне температур от 300 до 950 К. В цикле нагрева на температурной



Температурные зависимости модуля Юнга (3,4) и внутреннего трения (1,2) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ для одного цикла нагрева — охлаждения в диапазоне температур 300–950 К; 1 и 3 — при нагреве, 2 и 4 — при охлаждении.

зависимости внутреннего трения отчетливо проявляются максимумы вблизи температур 343, 413, 523, 663, 723 и 833 К. При охлаждении высокотемпературные пики хорошо воспроизводились (т.е. они имели обратимый характер), а низкотемпературные, начиная с пика при 523 К, исчезали. Кроме того, низкотемпературные пики внутреннего трения

не наблюдались при повторном нагреве и охлаждении второго цикла. Изменение модуля Юнга с температурой также носило достаточно сложный характер: в цикле нагрева до температуры 390 К происходило резкое его уменьшение с ростом температуры, модуль выходил на небольшое плато, затем уменьшение с температурой возобновлялось и достигало минимума при температуре 473 К. Однако выше 473 до 723 К следовало очень резкое увеличение модуля (более чем в 7 раз) с небольшой особенностью при 553 К („полка“ на температурной зависимости), после чего модуль Юнга снова уменьшался при продолжении нагрева и приобретал второй минимум при температуре 833 К, затем наблюдалось снова увеличение его с температурой. При охлаждении в высокотемпературной области никаких новых особенностей в поведении модуля Юнга не наблюдалось, но значение его в низкотемпературной области менялось и оно при комнатной температуре составляло примерно 6–7% первоначальной величины. Такая же температурная зависимость Q^{-1} и E наблюдалась и на частоте 26 kHz. С увеличением содержания решеточного кислорода в образце положение максимумов Q^{-1} и E в области температур выше 500 К несколько сдвинулось в сторону высоких температур.

Сопоставление полученных результатов с данными структурных исследований этих же образцов в зависимости от температуры показывает, что аномалии внутреннего трения и модуля Юнга наблюдаются приблизительно при температурах, соответствующих различным фазовым состояниям иттриевой керамики. Следовательно, можно предположить, что аномалии в механических свойствах иттриевой керамики в исследуемом диапазоне температур определяются теми структурными изменениями, которые происходят в процессе нагрева и охлаждения образцов. Например, максимум при 833 К на $Q^{-1}(T)$ и соответствующий ему минимум $E(T)$ отражают не что иное, как хорошо известный факт существования при этой температуре фазового перехода орторомбической фазы в тетрагональную. Так как характерные особенности этого пика следующие: в узком температурном интервале высота Q^{-1} с максимумом при 833 К и уровень фона под пиком возрастают в несколько раз по сравнению со средним уровнем фона для низких температур. Кроме того, положение пиков при разных частотах практически не меняется. Подобные эффекты в области фазового перехода наблюдались и в исследованиях других авторов [2–5,7].

Пики внутреннего трения в области температур 663 и 723 К во многих случаях имеют дублетную природу и сильно зависят от концентрации решеточного кислорода керамики [2,4,9]. Последнее обстоятельство позволяет предположить, что эти пики обусловлены диффузионными процессами, связанными с внедрением атомов кислорода в решетку или их уходом из керамики. Обнаруженная зависимость высоты этих пиков от содержания кислорода также подтверждает сделанное предположение. Так, в образце с меньшим содержанием кислорода высоты рассматриваемых пиков Q^{-1} возрастают после каждого последующего измерения, т.е. образец приобретает дополнительное количество кислорода из окружающей среды и этот процесс обуславливает рост высоты пиков ВТ. Увеличение содержания кислорода в этом образце подтверждается также результатами структурного анализа, а именно: после двух циклов нагрев–охлаждение содержание решеточного кислорода увеличилось с 6.80 до 6.83. В образцах с меньшим индексом δ (но $\delta \neq 0$) практически не наблюдается изменение высоты пиков, т.е. в этих образцах процессы сорбции и десорбции находятся в динамическом равновесии. Такое anomальное поведение кислорода в температурных зависимостях характерно для многих перовскитоподобных материалов [8], в частности и для иттриевой керамики [9]. Таким образом, диффузионные процессы в интервале температур 663 и 723 К, связанные с сорбцией и десорбцией кислорода, делают керамику в фазовом отношении неоднородностей, т.е. в этом температурном интервале в керамике могут существовать различные ромбические фазы, мало отличающиеся между собой индексом кислорода δ , и они могут определять сложную форму наблюдаемых пиков внутреннего трения. Внедрение дополнительного кислорода в решетку обуславливает усиление химической связи между структурными фрагментами керамики. Это приводит к сильному росту модуля Юнга в интервале температур 663 и 723 К. Большая ширина пика $E(T)$ при 723 К также свидетельствует о фазовой неоднородности керамики. Следует отметить, что интервал температур 663 и 723 обычно используется технологами для насыщения кислородом сверхпроводящей иттриевой керамики в случае $7 - \delta < 7$.

Пик ВТ при 343 К обнаружен во всех исследованных образцах. Следовательно, он не связан с содержанием решеточного кислорода в керамике. Однако зависимость высоты этого пика от скорости нагрева позволяет предположить, что он обусловлен поведением активного кис-

лорода на приповерхностных и в межгранульных слоях керамики [10]. Насыщение этих слоев активным кислородом вызывает их деформацию. Поэтому можно считать, что пик внутреннего трения при 343 К имеет деформационный характер [11]. Известно, что деформация материала снимается отжигом. Ранее нами было показано, что активный кислород легко уходит из межгранульных слоев керамики при нагреве образцов до 500 К [10]. Следовательно, с уходом активного кислорода снимается деформация вышеупомянутых слоев керамики и исчезает связанный с ним пик внутреннего трения, что и наблюдается в эксперименте. Видимо, при медленном нагреве (0.3 grad/min) также почти весь активный кислород успевает десорбироваться из межзеренных слоев керамики, деформация снимается и пик ВТ не наблюдается, а при сравнительно быстром (2 grad/min) нагреве десорбция осуществляется частично, деформация снимается не полностью и пик ВТ сохраняется. Уход любого количества активного кислорода из упомянутых слоев сопровождается ослаблением химической связи между гранулами. Это обуславливает резкое уменьшение модуля Юнга в интервале температур от комнатной до ~ 500 К в первом цикле нагрева. Отсутствие во втором цикле нагрева пика Q^{-1} при 343 К и аномалии в поведении E в низкотемпературной области также объясняется десорбированным состоянием межзеренных слоев керамики в результате предыдущего нагрева, так как величина пика Q^{-1} и аномалии модуля E восстанавливаются после выдержки образцов в нормальных условиях (300 К и влажность 50%) не менее 7–8 суток после нагрева.

Таким образом, в интервале температур от комнатной до температуры фазового перехода орто–тетра наблюдается ряд аномалий в упругих и неупругих характеристиках сверхпроводящей иттриевой керамики. Эти аномалии связаны с поведением активного кислорода в керамике, фазовой неоднородностью самой керамики и с наличием фазовых переходов в ней.

Список литературы

- [1] Баранов В.М. Ультразвуковые измерения в атомной технике. М.: Атомиздат, 1973. 264 с.
- [2] Аржавитин В.М., Головин В.И., Тихинский Г.Ф., Финкель В.А., Шаповал Б.И. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 10. С. 153–156.

- [3] Варюхин В.Н., Иванченко Ю.М., Резников А.В., Стронгин С.Б. // Укр. физ. журн. 1989. Т. 34. № 5. С. 713–718.
- [4] Баряхтар В.Г., Варюхин В.Н., Назаренко А.Б. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 6. Ч. 2. С. 1145–1170.
- [5] Леманов В.В., Шерман А.Б., Андрианов Г.О., Эргашев И. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 2161–2164.
- [6] Буренков Ю.А., Иванов В.И., Лебедев А.Б., Баскин Б.Л. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 3188–3192.
- [7] Tallon J.L., Schuitema A.H., Tapp N.E. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 6. P. 507–509.
- [8] Galasso P.S. Structure, Properties and Preparation of Perovskite — Type Compaunds. New York: Pergamon Press, 1969. 463 p.
- [9] Nairing Zhu // Z. Phys. B. 1988. V. 70. N 4. P. 409–411.
- [10] Каланов М.У., Пайзуллаханов М.С., Рустамова В.М., Абдурахманова С.Н., Ахмедов Э.И. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 1. С. 13–18.
- [11] Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах / Пер. с англ. под ред. Э.М. Надгорного, Я.М. Соифера. М.: Атомиздат, 1975. 475 с.