УДК 539.67:537.312.62

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ НА ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

© 2008 г. В. Е. Милошенко, К. А Литвинов, П. Г. Дорофеев

Воронежский государственный технический университет

Поступила в редакцию: 5.11.07

Представлены результаты экспериментального исследования влияния пористости и межгранульных границ на упругие и неупругие свойства ВТСП керамических материалов на основе соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Исследования проводились методом внутреннего трения в звуковом диапазоне частот в области температур 80—200 K. Показано, что с ростом площади межгранульных границ, уровня внутренних напряжений в структуре, диффузии кислорода в межгранульных прослойках, увеличивается поглощение энергии механических колебаний сверхпроводника.

Известно значительное число работ, посвященных исследованию упругих и неупругих свойств высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (см., например, обзоры [1, 3—4]). Несмотря на то, что основные результаты получены на керамических материалах, подробных исследований таких факторов как влияние технологии получения, микроструктуры металлокерамики, за исключением исследований влияния размера гранул и содержания кислорода, на упругие и неупругие свойства не проводилось.

В данной работе представлены результаты исследований влияния размера гранул и плотности их упаковки, а также легирования металлооксида $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на величину низкочастотного внутреннего трения (Q^{-1}) и относительное изменение динамического модуля Юнга (E/E_0).

Образцы были получены по трем технологиям: двухстадийной керамической с давлением прессования 10 и 25 МПа (партии 1, 2, 5), самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) (партия 3) и текстурирования в расплаве (Melt-Textured Growth, общепринятое сокращение MTG) (партия 4). Для изучения влияния легирования были получены образцы по керамической технологии с давлением прессования 10 Мпа с добавкой азотнокислого серебра на этапе зашихтовки (партия 6).

Состояние поверхности полученных материалов изучалось на металлографическом микроскопе. Средний размер гранул исследуемой керамики (партии 1—3, 5), определенный по методу средней длины отрезка пересекающего гранулы, составлял 25—30 мкм. Поверхность керамики, полученной при давлении прессования 10 МПа (партия 1, 5), представляет собой сетку рыхлых образований, состоящую из отдельных гранул и пор в межгранулярной среде. Увеличение давления прессования до 25 МПа позволило получить более плотные материалы (партия 2) и их поверхность представляет собой довольно плотный конгломерат соседних гранул с отдельными участками гладкой поверхности. Дальнейшего существенного увеличения плотности керамики того же состава удалось добиться только с использованием технологии СВС.

Результаты исследования металлооксидов партий 1—6 (плотность (d), удельное сопротивление в нормальном состоянии (ρ_{300}), температура сверхпроводящего перехода ($T_к$), его ширина ($\Delta T_к$) и динамический модуль Юнга (E) при 80 K представлены в таблице 1. Значения динамического модуля Юнга получены по формуле:

$$E = 48 \cdot \frac{\pi^2 l^4 d}{m^4 h^2} f^2$$

где d — плотность материала, f — резонансная частота, m — масса, h — толщина, l — длина образца.

Резистивные измерения проводились на постоянном токе четырехточечным методом с использование индиевых контактов при плотности рабочего тока 0,17А/см^2. Мощность, рассеиваемая в образце в процессе измерений, не превышала 10 мкВт. Внутреннее трение и дефект модуля упругости $\Delta E/E$ измеряли методом четвертьволнового вибра-

Таблица 1

Параметры сверхпроводящих материалов

№ партии	Содержание кислорода (7–δ)	Содержание примесной фазы 211, %	Содержание серебра, %	d, г/см^3	ρ_{300}, 10^{-5}, Ом·м	$T_к$, К	$\Delta T_к$, К	E, ГПа
1	6,86	нет	0	3,8	8,20	84,5	17,5	41,0
2	6,86	нет	0	4,8	1,40	89,6	5,0	73,2
3	6,9	нет	0	5,2	0,99	89,8	5,4	76,0
4	6,84	9	0	4,6	6,4	89,6	1,9	91,6
5	6,82	нет	0	3,8	4,07	85,7	6,0	21,1
6	6,82	нет	20	3,8	2,76	81,3	11,0	46,8

тора, реализованным на базе установки [7]. Образцы для исследований изготовляли в форме параллелипипеда с размерами $10 \times 3 \times (0{,}3 \div 0{,}57)$ мм^3. Исследования проводились в диапазоне температур $77 \div 200$ K при отогреве образцов со скоростью $0{,}2 \div 0{,}5$ K/мин.

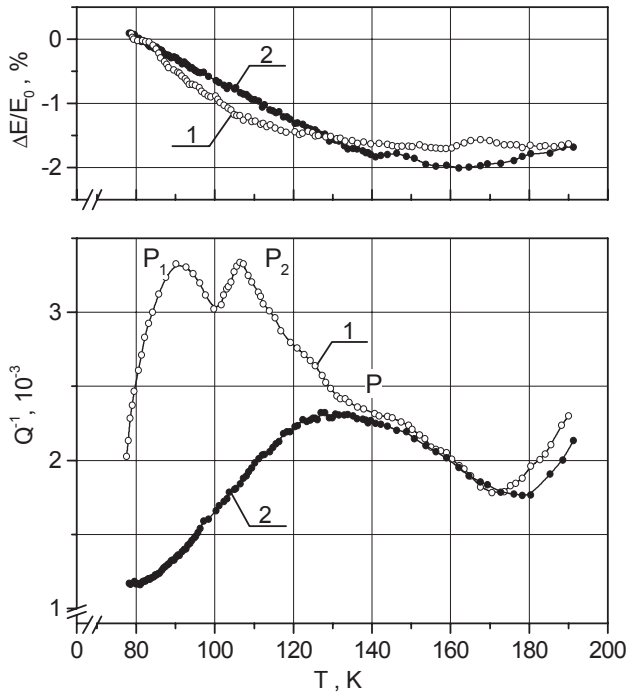

Рис. 1. Температурная зависимость внутреннего трения (Q–1) и относительного изменения динамического модуля Юнга ($\Delta E/E_0$) керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ партий № 2 (кривая — *1*) и № 4 (кривая — *2*). Измерено на частоте 2 кГц.

Исследования неупругих свойств материалов партий 2 и 4 (рис. 1) показали, что наблюдаемые релаксационные пики внутреннего трения с энергиями активации $E_1 = 0{,}125$ эВ и $E_2 = 0{,}160$ эВ, и постоянными времени релаксации $\tau_1 = 3{,}3\times10^{-12}$ с и $\tau_2 = 4{,}3\times10^{-12}$ с [2, 5—6], обозначенные в данном случае как P_1 и P_2, отсутствуют в крупнозернистых материалах с выраженной текстурой (партия 4). Причиной такого поведения аномалий внутреннего трения, как и в поликристаллических металлах, могут быть изменения суммарного объема межгранульных границ в данных материалах.

Объем межгранульных прослоек металлооксида зависит не только от размера гранул, но и величины его пористости, которая связана с плотностью межгранульных прослоек. Исследования влияния пористости на упругие и неупругие свойства были выполнены на керамических материалах, имеющих одинаковый средний размер гранул, но различную плотность их упаковки. Для получения этих металлооксидов (партии 1 и 2), которые отличаются плотностью, изменялось только давление компактирования синтезированного порошка перед заключительным отжигом, остальные технологические режимы оставались неизменными. В материалах партии 3, где использовалась технология СВС, плотность материала была существенно более высокой, как видно из таблицы.

В результате исследований было обнаружено, что увеличение плотности упаковки гранул приводит к увеличению пиков внутреннего трения P_1 и

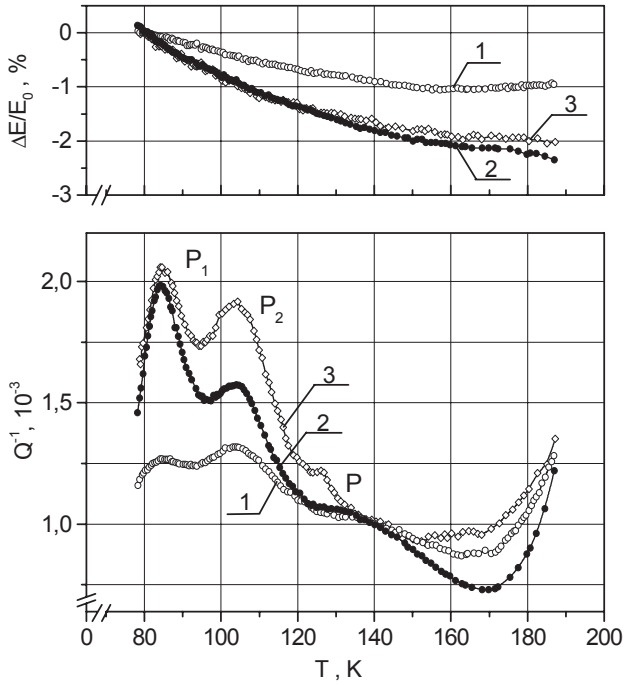

Рис. 2. Влияние плотности металлооксида иттрия на температурную зависимость пиков внутреннего трения. Цифры соответствуют номерам партий в таблице. Частота 800 Гц.

P_2 (рис. 2). В виду того, что уплотнение порошковой массы при прессовании происходит в основном путем взаимного перемещения прессуемых частиц, т.к. заметная пластическая деформация отдельных гранул отсутствует, то в результате трения и сколов при их перемещении изменяется состояние их контактной поверхности, а уплотнение сопровождается ростом координационного числа и увеличением суммарной площади контактов между ними, т.е. увеличением площади межгранульных границ. Таким образом, возрастание пиков Q^{-1} связано с ростом плотности металлооксида и свидетельствует о их зависимости от величины площади межгранульных границ в материале.

Различие транспортных (удельное электрическое сопротивление при комнатной температуре ρ_{300} для материала партии 1 почти в 6 раз больше, чем для материала партии 2 (см. табл.)) и сверхпроводящих свойств (ширина сверхпроводящего перехода у материала партии 2 существенно уже, чем партии 1 (рис. 3)) материалов партий 1 и 2 можно связать с давлением компактирования чем выше давление, тем больше число и суммарная площадь контактов гранул, в том числе, образованных в результате сколов, в материалах партии 2 увеличивается по сравнению с партией 1.

Таким образом, результаты исследований показали, что с ростом площади контактов между гранулами амплитуда пиков P_1 и P_2 увеличивается, другой возможной причиной увеличения пиков Q^{-1} может быть возрастание уровня внутренних напряжений, возникающих вследствие несоответствия анизотропии теплового расширения соседних гранул структуры металлооксида.

Присутствие пика P на зависимости $Q^{-1}(T)$ для керамик и материалов, полученных по MTG технологии, а также независимость величины его амплитуды от давления прессования, т.е. нечувствительность его к технологии получения сверхпроводника, можно объяснить связью пика P с процессом, протекающим в объеме кристаллической решетки гранул.

Наблюдаемое уменьшение энергии активации и увеличение амплитуды пика P_1 при потере металлокерамикой кислорода [5, 8] объясняется его связью с диффузией атомов кислорода в объеме кристаллической решетки [5]. Однако, обнаруженная в данной работе прямая зависимость амплитуды пика от площади межгранульных границ подтверждает ранее высказанное нами предположение о том, что диффузия кислорода происходит в межгранульных прослойках [8].

Подавление пика Q^{-1} [2], обозначенного как пик P_2, за счет приложения к образцу сдвигового механического напряжения, связывается с уменьшением в образце количества двойниковых границ. Обнаруженную нами связь амплитуды пика Q^{-1} с плотностью упаковки гранул связываем с возник-

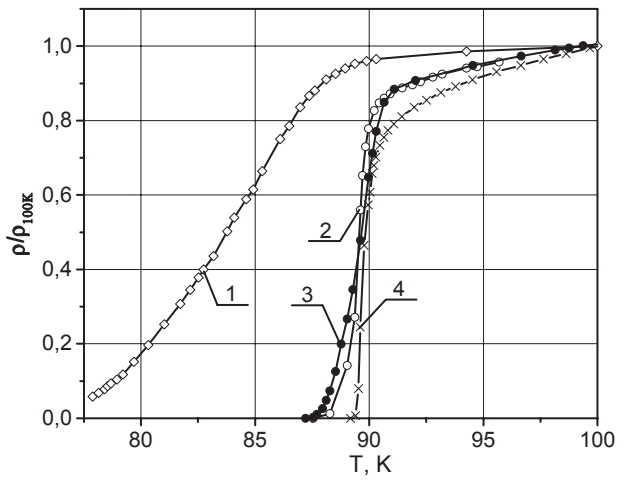

Рис. 3. Влияние технологии приготовления $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на характер резистивного перехода в сверхпроводящее состояние. Цифры соответствуют номерам партий в таблице.

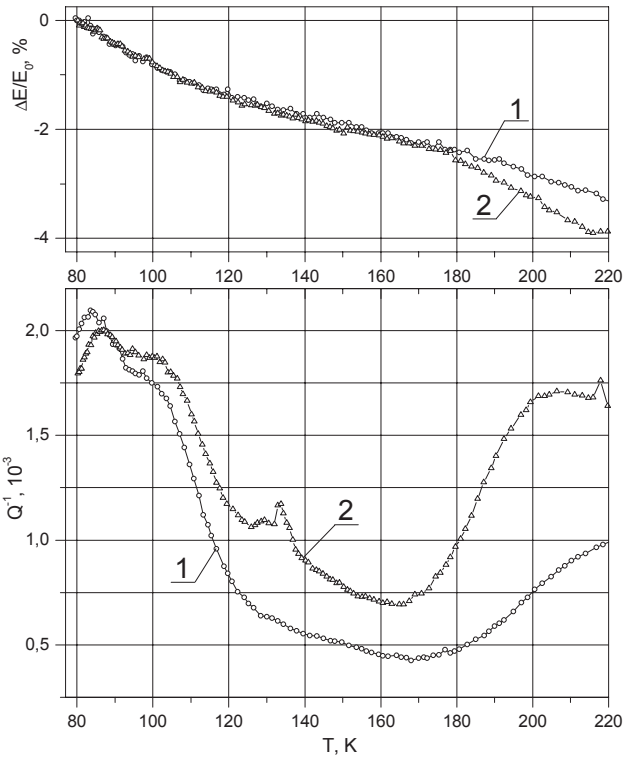

Рис. 4. Влияние легирования металлокерамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на температурная зависимость внутреннего трения и относительного изменения модуля Юнга: *1* — не легированный (партия № 5); *2* — легированный (партия № 6). Измерено на частоте 1кГц.

новением в металлооксиде внутренних напряжений. Возможность этого процесса подтверждается совпадением по порядку величины, численной оценки уровня внутренних термоупругих напряжений ~10 МПа, приведенной в [3], с коэрцитивным напряжением для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [2].

Исследование влияния легирования иттриевой керамики на внутреннее трение и динамический модуль Юнга проводилось на образцах серий №5 и №6. Образцы из этих серий обладают одинаковой плотностью, но образцы из серии № 6 были получены с добавлением 20 % серебра (см. табл. 1).

При легировании металлоксидов нормальными металлами, в частности серебром [9], они располагаются прежде всего по границам гранул керамики, что должно обеспечивать улучшение электрического и механического контакта между отдельными гранулами материала. Из-за пластичности серебра также уменьшаются термоупругие напряжения в керамике, возникающие вследствие анизотропии коэффициентов теплового расширения отдельных гранул.

Указанная выше возможность повышения качества контактов между гранулами подтверждается уменьшением удельного электрического сопротивления и увеличением модуля Юнга в легированных образцах (см. табл. 1).

Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} и относительного изменения динамического модуля Юнга легированных и не легированных сверхпроводников показаны на рис. 4. Из графика видно, что фон внутреннего трения легированного образца выше, это скорее всего обусловлено дополнительной диссипацией энергии упругих колебаний, вызванной легирующей добавкой серебра между гранулами керамики. В легированном образце пики P_1 и P_2 незначительно возросли.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать заключение, что релаксационные процессы, приводящие к появлению пиков Q^{-1} в области температур 80—120 K, характерны только для металлооксидов на основе иттрия. Показано, что величина пиков Q^{-1} увеличивается с ростом площади межгранульных границ и уровнем термоупругих напряжений, возникающих между отдельными гранулами в такой поликристаллической структуре, которую они демонстрируют.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беломестных В.Н., Хасанов О.Л., Кон-Сю Ю.* Анализ акустических свойств системы Y-Ba-Cu-O // СФХТ. 1989. Т. 2. № 9. С. 119—127.

2. *Гриднев С.А., Иванов О.Н.* Влияние сегнетоэластической двойниковой структуры на физические свойства $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ // СФХТ. 1992. Т. 5. № 7. С. 1143—1172.

3. *Лубенец С.В., Нацик В.Д., Фоменко Л.С.* Модули упругости и аномалии акустических свойств ВТСП // ФНТ. 1995. Т. 21. № 5. С. 475—497.

4. *Бутенко Т.Ф., Волкова Л.П., Дорошенко Н.А., Иванов А.Г., Изотов А.И., Кудряшова С.Н., Мишин В.А., Панченко О.Ф., Цымбал Л.Т., Черкасов А.Н.* Упругие свойства ВТСП-материалов, их зависимость от структуры керамики и дефицита кислорода для $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R = Ho, Y, Gd, Sm) // Препр. / АН УССР. Донец. физ.-техн. ин-т. 1990. № 3. С. 1—42.

5. *Нацик В.Д., Паль-Валь П.П., Энгерт Й., Кауфманн Х.-Й, Рудольф К., Матц В.* Зависимость низкотемпературного акустического спектра керамики $YBa_2Cu_3O_x$ от величины кислородного индекса. // ФНТ. 1990. Т. 16, № 3. С. 293—299.

6. *Паль-Валь П.П., Паль-Валь Л.Н., Демирский В.В., Нацик В.Д., Прыткин В.В.* Изменение низкотемпературного релаксационного спектра керамики $YBa_2Cu_3O_x$ при уменьшении кислородного индекса (6,95>x>6,3) // СФХТ. 1991. Т. 4, № 8. С. 1542—1551.

7. *Голев И.М., Милошенко В.Е.* Установка для измерения внутреннего трения металлов в токовом состоянии при температурах 4,2—300К // ПТЭ. 1988. № 5. С. 215—217.

8. *Дорофеев П.Г., Милошенко В.Е., Голев И.М., Андреева Н.А.* Влияние кислорода на низкочастотное внутреннее трение металлооксида иттрия в области азотных температур // Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение. 2000. Вып. 1.7. С. 45—47.

9. *Shamray V. F., Efimov Yu. V.* Interaction of Ag with $YBa_2Cu_3O_7$ // Practical Metallography. 1992. V. 29. № 2. P. 58—100.