

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО МАТЕРИАЛА



© 2008 Н. И. Репников, С. А. Гриднев, А. В. Бирюков, Ю. П. Лебедев

ООО «Фотон», Воронеж

Поступила в редакцию: 21.11.2008 г.

Аннотация. Изучена кристаллизация аморфного материала $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ при различных температурах изотермического отжига в окрестности температуры кристаллизации $T_{\text{cr}}=723$ К. Обнаружено, что переход материала к кристаллическому состоянию сопровождается ростом его электропроводности на протяжении всех этапов изотермического отжига. Установлено, что кинетика изотермической кристаллизации может быть описана в рамках термодинамического формализма Колмогорова — Джонсона — Мэла — Авраами. Доказано, что кристаллизованный $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ из аморфного состояния не обладает свойством высокотемпературной сверхпроводимости.

Ключевые слова: изотермическая кристаллизация, аморфные материалы, изотермический отжиг, аморфное состояние, рентгеновская дифракция, внутреннее трение.

ВВЕДЕНИЕ

Аморфное состояние по своей природе является неравновесным, причем степень метастабильности структуры зависит от условий получения материала и последующей термообработки. Переохлажденная фаза может сохранять свое состояние чрезвычайно долго, т.к. при низких температурах кристаллизация не происходит. При температурах выше температуры стеклования в аморфных материалах начинают протекать процессы перехода в кристаллическое состояние. В процессе кристаллизации происходит изменение практически всех физических свойств аморфного материала. Изменение физических свойств является основным индикатором процесса кристаллизации, так как структурные методы исследования весьма ограничены и мало доступны.

Настоящая работа посвящена изучению процесса кристаллизации в аморфном материале $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$. Интерес к изучению процесса кристаллизации обусловлен следующими причинами: во-первых, в аморфном состоянии этот материал проявляет релаксационные свойства, связанные с термоактивированным движением кислородных вакансий [1], во-вторых, кристаллический аналог, изученного материала, не содержащий в своей структуре ионы калия относится к классу высокотемпературных сверхпроводников.

Учитывая вышеперечисленные факты, возникает ряд вопросов:

- возможна ли кристаллизация аморфного $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ в кристаллическое состояние, обладающее сверхпроводящими свойствами;
 - какой закономерности подчиняется процесс кристаллизации аморфного материала $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$;
 - проявляет ли кристаллический аналог аморфного $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ релаксационные свойства, связанные с термоактивированным движением кислородных вакансий подобно аморфному диэлектрическому материалу $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$.
- поэтому целью настоящей работы является изучение процесса кристаллизации аморфного диэлектрического материала $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выяснения кинетики кристаллизации аморфных образцов $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ были проведены измерения временных зависимостей электропроводности σ при различных температурах изотермического отжига в окрестности температуры кристаллизации T_{cr} . Для этого использова-

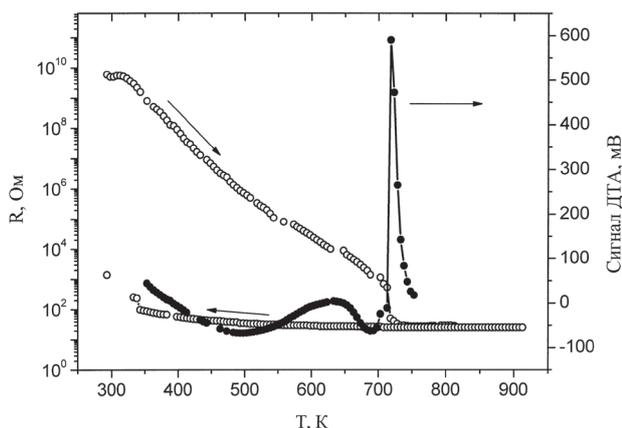


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления R и сигнала ДТ аморфного диэлектрического материала $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$.

ли образцы аморфного диэлектрического материала $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$, полученные методом «молта и наковальни» со средним размером $5 \times 5 \times 0,5 \text{ мм}^3$ [2].

По положению экзотермического пика ДТА и скачку на температурной зависимости электрического сопротивления определена температура кристаллизации аморфного диэлектрического $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$, которая равна 723 К (рис. 1). Обнаружено, что процесс перехода материала от аморфного к кристаллическому состоянию сопровождается ростом его электрической проводимости на протяжении всего времени изо-

термического отжига (рис. 2), причем, как видно из этого рисунка, существуют участки быстрого и медленного роста $\sigma(t)$. Скорее всего, процесс кристаллизации проходит в две стадии. Первая стадия характеризуется сильным изменением электропроводности за короткий промежуток времени отжига и является термоактивированной, вторая стадия кристаллизации характеризуется медленным и длительным изменением электропроводности во времени.

При исследовании кинетики кристаллизации по измерению электропроводности относительный объём кристаллической фазы для любого момента времени определяли из следующего соотношения:

$$V_{кр} = \frac{\sigma_k \cdot [\sigma(t) - \sigma_n]}{\sigma(t) \cdot [\sigma_k - \sigma_n]}, \quad (1)$$

где σ_n и σ_k — начальная и конечная электрическая проводимость для аморфного и кристаллизованного образца соответственно, $\sigma(t)$ — проводимость в момент времени t .

Как видно из выражения (1), относительный объём кристаллической фазы $V_{кр}$ изменяется от 0 при $\sigma(t) = \sigma_n$ до 1 в случае $\sigma(t) = \sigma_k$. Графический вид зависимости $V_{кр}(t)$ для изучаемых объектов представлен на рис. 3.

Таким образом, возникает возможность, используя результаты измерений, проанализировать кинетику изотермического перехода материалов от аморфного к кристаллическому состоянию.

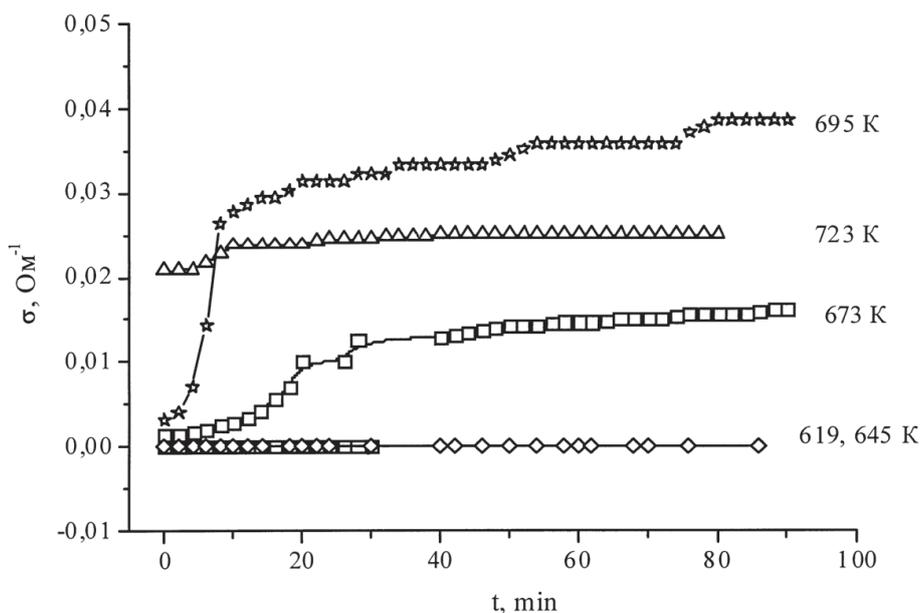


Рис. 2. Временные зависимости электропроводности аморфного материала $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$, измеренные на постоянном токе при температурах 619, 645, 673, 695 и 723 К.

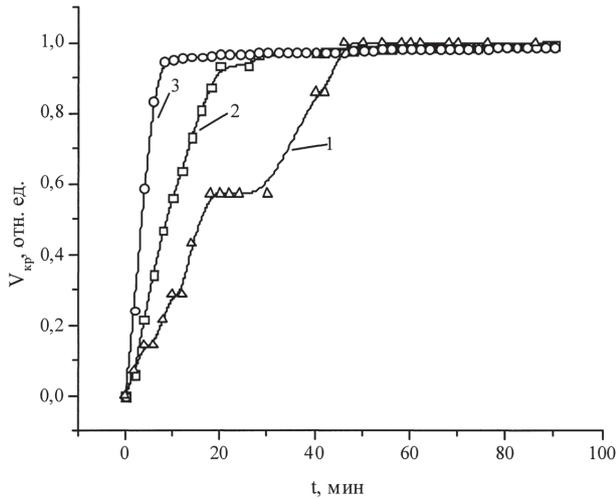


Рис. 3. Зависимости объема кристаллической фазы от времени изотермической выдержки, измеренные при 673 (1), 695 (2) и 723 (3) К.

Полученные в эксперименте временные зависимости зарождения и роста кристаллической фазы аппроксимировали уравнением Колмогорова — Джонсона — Мэла — Аврами [3]:

$$1 - V_{кр} = \exp(-Kt^n), \quad (2)$$

где $V_{кр}$ — доля закристаллизовавшегося материала за время t , n — показатель степени Аврами, характеризующий природу зарождения и роста кристалла, K — кинетический коэффициент, зависящий от температуры согласно уравнению Аррениуса.

Уравнение (2) было выведено для условия, что зародыши новой фазы случайным образом распределены в объеме и что скорость роста зависит от температуры.

Для удобства пользования уравнение (2) можно представить в виде:

$$V_{кр} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right], \quad (3)$$

в котором время релаксации τ определяется по формуле:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_k}{kT}\right), \quad (4)$$

где E_k — энергия активации процесса кристаллизации, k — постоянная Больцмана.

Чтобы найти из эксперимента показатель степени Аврами, прологарифмируем уравнение (3). В результате получаем:

$$\ln[-\ln(1 - V_{кр})] = n \ln t - n \ln \tau. \quad (5)$$

Нетрудно убедиться, что в координатах $\ln[-\ln(1 - V_{кр})]$ от $\ln(t)$ формула (5) представляет собой

уравнение прямой, позволяющее находить n и τ при разных температурах изотермического отжига и затем E_k из формулы (4).

На рис. 4 представлена зависимость $\ln[-\ln(1 - V)]$ от $\ln t$, из которой был определен показатель степени Аврами n . Для аморфного материала $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ показатель n оказался равным 1,08, 1,5 и 1,7 для линейных участков, которые можно выделить на зависимостях, показанных на рис. 4 (кривые 1—3, соответственно). Дробная величина показателя n , по-видимому, говорит о фрактальной природе зародышей.

Отметим, что нецелочисленные значения показателя, характеризующего рост новой фазы, были обнаружены в KNO_3 [4] $n = 1.6$ и в ЦТС-19 [5, 6] $n = 2.5$. Поскольку теория Аврами применима ко многим реальным превращениям (кристаллизация, переключение сегнетоэлектрика и др.), то честно на основании величины n делаются выводы о механизме превращения.

В условиях нашего эксперимента полученные значения $n = 1.08—1.7$, согласно [7], свидетельствуют о том, что при выбранных температурах изотермической кристаллизации происходит в основном не возникновение новых мест зарождения, а рост частиц заметного начального объема в виде игл и пластинок конечной длины при убывающей скорости зарождения в результате уменьшения количества заранее существующих (скрытых) зародышей. При этом увеличение n с ростом температуры отжига происходит из-за того, что при низких температурах происходит рост зародышей малых размеров, а при более высоких температурах основной вклад в процесс кристаллизации дает

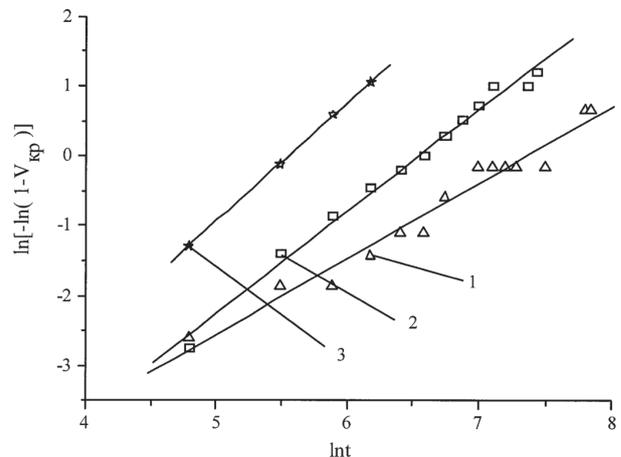
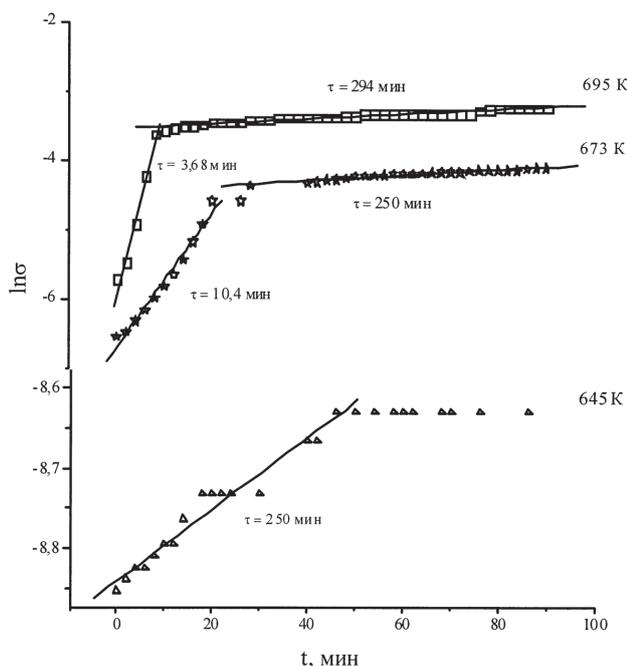


Рис. 4. Зависимости $\ln[-\ln(1 - V_{кр})]$ от $\ln t$, построенные для аморфного $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$, при 673 (1), 695 (2) и 723 (3) К.

Рис. 5. Зависимости $\ln\sigma(t)$.

разрастание существенно больших по размеру частиц.

Колмогоров предложил рассматривать две категории кристаллов. К первой категории относятся кристаллы, в которых нет заранее существующих (скрытых) зародышей, и скорость зародышеобразования остается постоянной, в то время как в кристаллах второй категории с самого начала имеются скрытые зародыши, и новые зародыши не возникают. Очевидно, в реальных материалах реализуются случаи, промежуточные между категориями I и II. В этом случае — возможна нецелочисленная размерность роста новой фазы n в уравнении (2) из-за смешивания обеих категорий.

В качестве возможной рассматривается следующая причина нецелочисленности n . Если в процессе кристаллизации имеет место непрерывное зародышеобразование, то эффективная размерность $n = D$, где D — геометрическая размерность системы ($D = 1$ для пластинчатых зародышей, $D = 2$ для цилиндрических зародышей и $D = 3$ для сферических зародышей). Если же доминирует случай со скрытыми зародышами, то $n = D + 1$ [8]. Другой вероятной причиной нецелочисленных значений n считается зависимость скорости движения межфазной стенки при росте зародыша от ее кривизны (изгибов на ней).

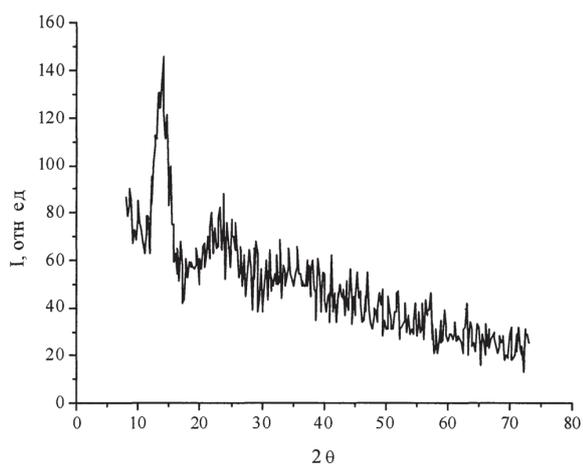
Предполагая, что временная зависимость электропроводности в процессе кристаллизации

подчиняется экспоненциальному закону типа $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(t/\tau)$, из эксперимента можно найти время релаксации τ , построив зависимость $\ln\sigma$ от t (рис. 5). Видно, что τ уменьшается с ростом температуры изотермического отжига, свидетельствуя о том, что процесс кристаллизации является термически активированным.

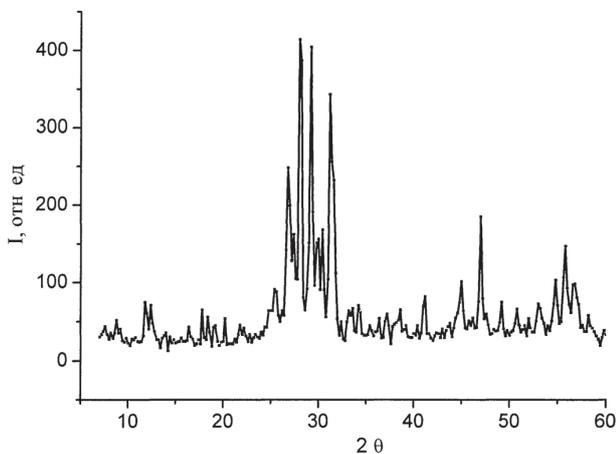
Используя формулу (4) и значения времён релаксации τ при разных температурах, была определена энергия активации процесса кристаллизации E_K , которая оказалась равной 3,2 эВ. Полученные значения энергий активаций хорошо согласуются с величинами E_K в работах [7, 9—12], поэтому можно с полной уверенностью сказать, что процесс кристаллизации в изотермических условиях достаточно хорошо может быть описан в рамках термодинамического формализма Колмогорова — Джонсона — Мэла — Аврамы в предположении о росте зародышей фрактальной (дробной) размерности на начальной стадии процесса.

Изучение процесса кристаллизации аморфного $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ не является полным без структурных исследований и исследований каких-либо физических свойств в сравнении с кристаллическим аналогом. Поэтому были проведены исследования внутреннего трения и структурных свойств образца $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$, кристаллизованного из аморфного состояния в сравнении с поликристаллическим образцом $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$, спеченным по керамической технологии [13].

Сравнение рентгеновских дифрактограмм аморфного образца $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ (рис. 6 а) и кристаллизованного из аморфного состояния $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ при 873 К в течение 4 часов (рис. 6, б) говорит о том, кристаллическая фаза материала $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ преобладает над аморфной. Если кривая для аморфного образца имеет вид гало без каких-либо рефлексов, характеризующих кристаллические включения в структуре материала, то дифрактограмма кристаллизованного $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ содержит ярко выраженные рефлексы в диапазоне углов 2θ от 25 до 35°. Чтобы сравнить кристаллизованный объект исследования с его поликристаллическим аналогом, был спечен образец $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ с последующим рентгеновским исследованием (рис. 7). Из этого рисунка видно, что на зависимости $I(2\theta)$ существует набор рефлексов в том же диапазоне углов, что и в кристаллизованном из аморфного состояния образце. Поэтому можно сделать вывод, что 4 часов отжига при 873 К аморфного материала со-



а)



б)

Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$: а — аморфного, б — кристаллизованного из аморфного состояния в течение 4 часов при 873 К.

става $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ хватает для его полной кристаллизации.

Измерение температурной зависимости внутреннего трения на кристаллизованных образцах $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ в температурном интервале от комнатной до 95 К показало единственный пик при 225 К (рис. 8). Уменьшение модуля упругости в виде «ступеньки» вблизи температуры пика внутреннего трения говорит в пользу релаксационной природы пика Q^{-1} . Отсутствие пика на зависимости $Q^{-1}(T)$ при температуре сверхпроводящего перехода $T_c = 107$ К связано с наличием в структуре исследуемого материала ионов калия, которые согласно работе [14], разрушают сверхпроводящие свойства системы Bi-Sr-Ca-Cu-O.

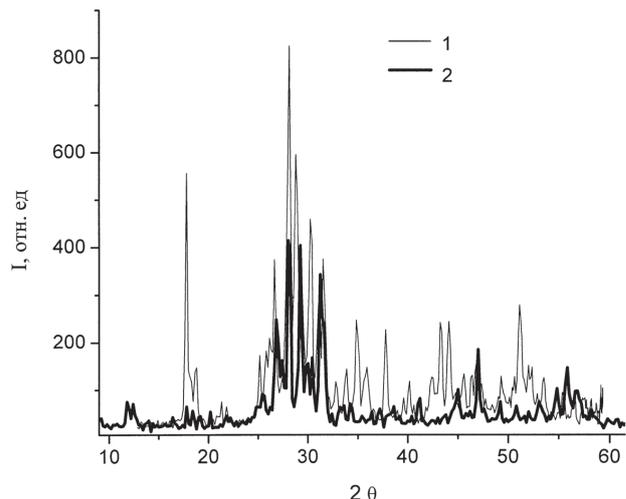
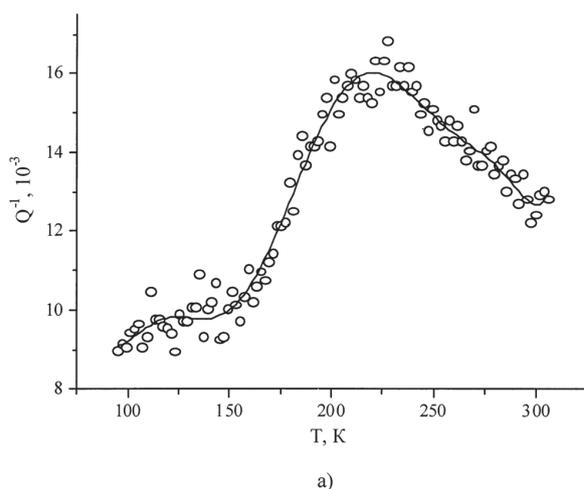
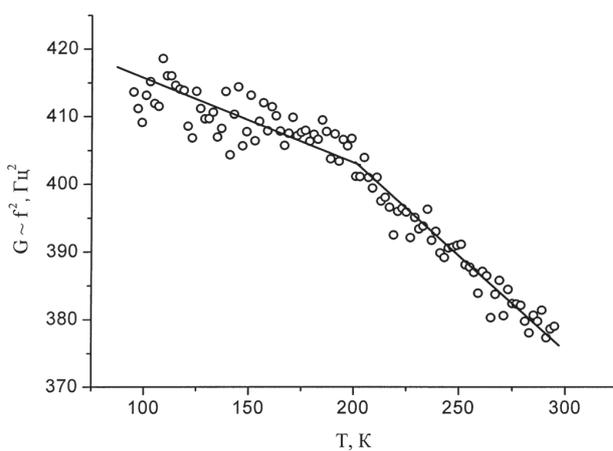


Рис. 7. Рентгеновская дифрактограмма керамического (1) и кристаллизованного из аморфного состояния в течение 4 часов при 873 К (2) образца $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$.



а)



б)

Рис. 8. Температурная зависимость внутреннего трения (а) и модуля упругости (б) образца $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$, кристаллизованного из аморфного состояния при 873 К в течение 4 часов.

В работе [15] приведено исследование температурной зависимости внутреннего трения $Q^{-1}(T)$ кристаллической системы Bi-Sr-Ca-Cu-O, где были обнаружены пики, соответствующие температурам сверхпроводящего перехода равные 84 К и 107 К, и пик в температурном интервале 210—250 К, который имеет спорную природу. В одних работах его природу связывают с дебаевским релаксационным механизмом, а в других — с фазово-подобным переходом [ссылки в 15].

Таким образом, кристаллизация аморфного $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ приводит к образованию кристаллической структуры слоистого типа, схожей со структурой системы Bi-Sr-Ca-Cu-O, а измерения внутреннего трения подтвердили результаты работы [14] о снятии сверхпроводящих свойств при добавлении в состав системы Bi-Sr-Ca-Cu-O ионов калия.

Согласно результатам, изложенным в работе [1], в аморфном диэлектрическом материале $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ при температуре ~ 550 К существует пик на зависимости $\varepsilon(T)$, причиной чему является наличие в структуре материала кислородных вакансий. Причем, пик $\varepsilon(T)$ имеет релаксационную природу, а, следовательно, зависит от частоты. Естественно возникает вопрос о существовании аномалий подобного рода в поликристаллическом диэлектрическом материале $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$. Однако, характерной особенностью кристаллического многокомпонентного аморфного диэлектрического материала $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ является то, что его сопротивление имеет значения при комнатной температуре 300—500 Ом в отличие от его аморфного состояния, в котором сопротивление $R \sim 10^9$ Ом. Поэтому проведение низкочастотных диэлектрических измерений в высокотемпературной области невозможно осуществить на керамическом образце.

В связи с этим было проведено измерение температурной зависимости низкочастотного внутреннего трения в керамическом образце $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ (рис. 9). Также как и в кристаллизованном $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$, в керамическом аналоге при температуре 220 К существует пик на зависимости $Q^{-1}(T)$, что подтверждает идентичность образцов (рис. 9а). С другой стороны, в температурном интервале от 300 до 550 К на зависимости $Q^{-1}(T)$ существует размытый пик, при этом происходит смягчение модуля упругости (рис. 9б). Для выяснения природы этого пика была рассчитана энергия активации по его полуширине, используя формулу [16]:

$$E = \frac{2.63 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}, \quad (6)$$

где T_1 и T_2 — температуры, соответствующие половине высоты пика. В результате такого расчета $E = 0,32$ эВ, что является близким по порядку величины значением к энергии активации кислородных вакансий в аморфном диэлектрическом материале $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ [1].

Учитывая то, что измерения внутреннего трения проводились на частоте $f = 20$ Гц, и, полагая, что пики на зависимостях $\varepsilon(T)$ и $Q^{-1}(T)$ имеют одинаковую природу, из условия $\omega\tau = 1$ и $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$ было рассчитано температурное положение пика ε при частоте измерительного поля 20 Гц. В результате получено, что пик должен сместиться к температуре $T = 385$ К, которая близка к температуре пика на зависимости $Q^{-1}(T)$.

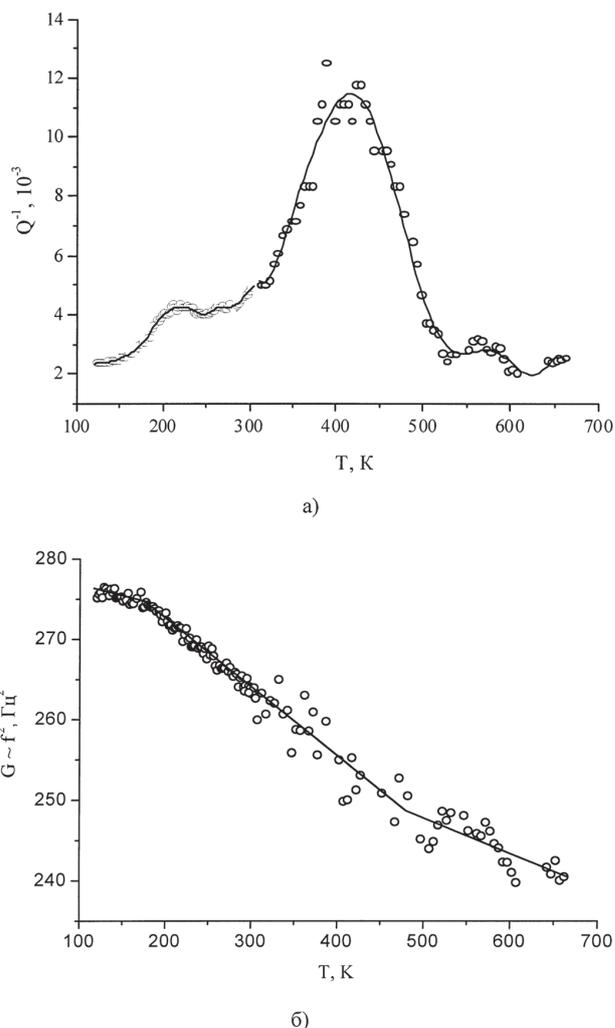


Рис. 9. Температурная зависимость внутреннего трения (а) и модуля упругости (б) керамического образца $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$.

Таким образом, по совокупности экспериментальных фактов можно заключить, что пик на зависимости $Q^{-1}(T)$ при температуре 400 К в керамическом материале $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ имеет ту же природу, что и пик на зависимости $\varepsilon(T)$ в аморфном материале аналогичного состава, т.е. обусловлен кинетикой кислородных вакансий.

Причем, в отличие от кристаллической системы Bi-Sr-Ca-Cu-O, в которой отсутствуют ионы калия, кристаллический $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ не обладает свойством высокотемпературной сверхпроводимости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Таким образом, из результатов выполненной работы можно сделать следующие выводы:

- процесс изотермической кристаллизации в аморфном $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ может быть достаточно хорошо описан в рамках термодинамического формализма Колмогорова — Джонсона — Мэла — Аврами в предположении о росте зародышей фрактальной (дробной) размерности на начальной стадии процесса;

- энергия активации процесса кристаллизации аморфного диэлектрического материала $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ в изотермических условиях составляет величину 3,2 эВ;

- процесс кристаллизации в изотермических условиях аморфного материала $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ проходит в две стадии. Первая стадия характеризуется сильным изменением электропроводности за короткий промежуток времени отжига и является термоактивированной, вторая стадия кристаллизации характеризуется медленным и длительным изменением электропроводности во времени;

- кристаллизация аморфного $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ происходит в основном в результате роста заранее существующих (скрытых) зародышей;

- на основе изучения температурных зависимостей низкочастотного внутреннего трения Q^{-1} и модуля сдвига G для образцов $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ после кристаллизации из аморфного состояния и образцов, полученных по керамической технологии, установлено, что релаксационный пик на зависимости $Q^{-1}(T)$ вблизи 400 К в кристаллическом $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ и релаксационный пик ε вблизи 500 К в аморфном $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ имеют одинаковую природу, связанную с кинетикой кислородных вакансий;

- кристаллический $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ не обладает свойством высокотемпературной сверхпроводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-08-99071-р-офи) и РФФИ (грант № 06-02-96310).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Репников Н.И. Релаксационные процессы и кристаллизация аморфных диэлектриков на основе $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ и PbTiO_3 // Дисс. к.ф.-м.н. Воронеж. 2001. 172 с.

2. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов/ Сб. науч. трудов под ред. Германа Г. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1986. 375 с.

3. Кристиан Дж. У. Фазовые превращения / В книге: Физическое металловедение. Вып. 2. М.: Мир, 1968. С. 227.

4. Dimmler K., Parris M., Butler D. [et all]. Switching kinetics in KNO_3 ferroelectric thin-film memories // J. Appl. Phys. 1995. V. 61. № 12. P. 5467—5470.

5. Scott J.F., Kammerdiner L., Parris M. [et all]. Switching kinetics of lead zirconate titanate submicron thin-film memories // J. Appl. Phys. 1998. V. 64. № 2. P. 787—792.

6. Шур В.Я. и др. Эволюция фрактальной поверхности аморфных пленок ЦТС при кристаллизации // ФТТ. 1999. Т. 41. № 2. С. 306.

7. Судзуки К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.

8. Isibashi Y., Takagi Y. Note on ferroelectric domain switching // J. Phys. Soc. Jap. 1971. V. 31. № 2. P. 506—510.

9. Коротков Л.Н., Гриднев С.А., Ходоров А.А. и др. Диэлектрический отклик в титанате свинца в процессе перехода от аморфного состояния к кристаллическому // Изв. РАН. Сер. физ. 2002. Т. 66. №. 6. С. 834—838.

10. Бетехтин В.И., Кадошцев А.Г., Толочко О.В. Врожденная субмикрорпористость и кристаллизация аморфных сплавов // ФТТ. 2001. Т. 43. № 10. С. 1815—1820.

11. Abd-Eltrahman M. I., Abu-Sehly A.A., Afify N. and Shuriet G. Crystallization kinetics of $\text{Ge}_{17.5}\text{Te}_{82.5}$ chalcogenide glass // Phys. Stat. Sol. (a). 2003. V. 198. № 1. P. 49—55.

12. Константинов С. А. Диэлектрические и электрические свойства аморфного материала на основе PbTiO_3 // Дисс. к.ф.-м.н. Воронеж. 2001. 118 с.

13. Глозман И.А. Пьезокерамика. М.: Энергия, 1972. 288 с.

14. Mukherjee S., Sakata H., Chaudhuri B.K. [et all]. Transport and dielectric properties of K doped glassy for high T_c superconductor showing ferroelectric behavior due to embedded nanocrystalline ferroelectric phase // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 1211—1217.

15. Wang Y., Shen H., Zhu M. and Wu J. Elasticity study on lattice instability in Bi-Sr-Ca-Cu-O // Solid State Commun. 1990. V. 76. № 11. P. 1273—1275.

16. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1974. 352 с.

Репников Николай Иванович — кандидат физико-математических наук, начальник участка, ООО «Фотон»; e-mail: repnikov@inbox.ru

Гриднев Станислав Александрович — доктор физико-математических наук, профессор Воронежский государственный технический университет

Бирюков Александр Викторович — кандидат физико-математических наук, начальник технологического бюро, ООО «Фотон»

Лебедев Юрий Павлович — кандидат технических наук, начальник отдела, ООО «Фотон»

Repnikov Nikolay I. — candidate of physical and mathematical sciences, engineer, ООО «Foton»; e-mail: repnikov@inbox.ru

Gridnev Stanislav A. — doctor of physical and mathematical sciences, professor of Voronezh State Technical University

Biryukov Alexander V. — candidate of physical and mathematical sciences, engineer, ООО «Foton»

Lebedev Yury P. — candidate of physical and mathematical sciences, engineer, ООО «Foton»