

УДК: 548.736.442.6 : 534.22

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ ТИПА $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Н. П. Кобелев, С. Ф. Кондаков, Я. М. Соيفер

На частотах 5 МГц и 100 кГц измерены скорости ультразвука в образцах керамики типа $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в зависимости от плотности, температуры и времени отжига в кислороде или в вакууме. Обнаружено, что величины измеренных упругих модулей примерно на порядок ниже рассчитанных теоретически и существенно зависят от термохимической обработки образцов. Предположено, что в формировании упругих свойств керамики данного типа важную роль играет реальная структура материала (поры, межзеренная прослойка, микротрещины).

В последнее время много внимания уделяется исследованиям упругих и диссипативных свойств новых материалов — высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) керамик. К настоящему времени выполнено большое число работ, посвященных главным образом измерениям температурных зависимостей скорости и затухания звука в ВТСП материалах. Однако данные разных авторов часто несовпадают, а иногда и противоречат друг другу. Так, например, величины продольной скорости звука при 300 К в наиболее изученной керамике $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ у разных авторов (см., например [1-8]) имеют значения от 2 до 5 км/с. Можно думать, что столь большие различия в скорости (равно как и в затухании), их различное поведение от температуры, несмотря на то что химический и фазовый составы керамик совпадают, обусловлены в первую очередь различием реальной структуры исследуемых материалов.

В данной работе мы провели исследования влияния термохимических обработок на упругие постоянные ВТСП керамики, определяемые из измерений продольной, поперечной и юнговской скоростей ультразвука.

1. М е т о д и к а

Из порошка керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, имеющего температуру сверхпроводящего перехода $T_c \approx 92$ К, гидростатическим прессованием изготавлились при комнатной температуре (при давлениях 5, 10 и 20 кбар) заготовки диаметром ~ 12 и длиной ~ 80 мм. Из этих заготовок алмазной пилой выпиливались образцы двух типов: 1) диаметром ~ 12 , толщиной 4.5—5.5 мм; 2) $3 \times 3 \times 8$ —25 мм. Первый тип образцов использовался для измерений продольной и поперечной скорости ультразвука, второй — для измерения юнговской скорости. Плотность полученных при давлениях 5, 10 и 20 кбар образцов составляла 4.55, 5.25 и 5.55 г/см³ соответственно. Температура сверхпроводящего перехода определялась по изменению температурной зависимости магнитной восприимчивости. Контроль состояния поверхности осуществлялся методом сканирующей электронной микроскопии. Микроструктуры образцов выявлялись методами оптической микроскопии.

Для измерения продольной и поперечной скорости ультразвука использовался эхо-импульсный метод. Для возбуждения и приема продольных волн использовались пьезокерамические преобразователи, для поперечных волн — пьезопреобразователи из ниобата лития. Рабочие частоты преобразователей 5 МГц. В качестве склейки использовалась жидкая эпоксидная смола. Для измерения юнговской скорости использовался метод трехсоставного пьезоэлектрического вибратора [9]. Рабочие частоты ~ 100 кГц. Все акустические измерения проводились при комнатной температуре. Точность измерений абсолютных величин скорости была не хуже 1 %.

Различного рода термохимические обработки образцов проводились в специальных печах, позволявших осуществлять высокотемпературные отжиги как в вакууме, так и в атмосфере кислорода.

Эксперимент проводился следующим образом. После изготовления образцов в них измерялись продольная v_l , поперечная v_t и юнговская v_E скорости звука. Затем эти же образцы отжигались в атмосфере кислорода или вакууме при разных температурах и временах выдержки. После каждой серии отжигов измерялись v_l , v_t и v_E , проводился микроструктурный анализ, измерялись плотность и температурная зависимость магнитной восприимчивости. Эффективные упругие модули определялись из известных соотношений

$$v_l = \sqrt{(K + 4/3\mu)/\rho}, \quad v_t = \sqrt{\mu/\rho}, \quad v_E = \sqrt{E/\rho}, \quad (1)$$

где K — объемный модуль упругости, μ — модуль сдвига, E — модуль Юнга, ρ — плотность материала. Разброс измеряемых значений скоростей для разных образцов одной плотности в исходном состоянии был от ~ 10 % (для плотности 4.55 г/см³) до ~ 5 % в более плотных образцах; после термообработок величина разброса снижалась до ~ 3 %.

2. Результаты измерений

На рис. 1 показана зависимость юнговской скорости v_E керамики с исходной плотностью 4.55 г/см³ от времени отжига в атмосфере кислорода при 600°C . Видно, что v_E монотонно растет (с тенденцией к насыщению) с увеличением времени выдержки. Изменение v_E составляло ~ 35 %

при наибольшей выдержке (25 ч). В исходном состоянии образцы были несверхпроводящими (по крайней мере выше 50 К), после отжига в кислороде сверхпроводя-

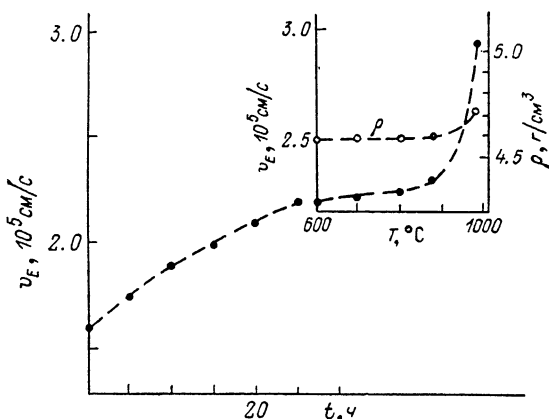


Рис. 1. Изменение юнговской скорости звуковой волны в зависимости от времени отжига в кислороде при 600°C .

На вставке — изменение плотности и скорости звука в том же образце после серии 5-часовых отжигов в кислороде при последовательно повышающихся температурах.

щие свойства восстанавливались ($T_c \sim 75\text{--}80$ К). Плотность керамики с точностью до 1 % не менялась, микроструктура образцов (размер выявляемых частиц) также практически не менялась. Отжиг этих же образцов в вакууме при 600°C уменьшал v_E (на 5—10 % за 5 ч). Последовательное повышение температуры отжига до 870°C (см. вставку к рис. 1) не приводило к существенному изменению v_E . Плотность также почти не менялась. Однако отжиг в кислороде при 980°C приводил к резкому увеличению v_E , примерно на 35 % (и около 80 %

относительно исходного состояния). Отжиг образцов при 980 °С из исходного состояния, минуя промежуточные отжики, приводил к тем же результатам (увеличению v_E на ~80 %). Отжиг в вакууме при 870 °С (в течение 5 ч) образцов, прошедших отжиг в кислороде при 980 °С ($T_c \sim 90 \div 92$ К), не изменял практически величины v_E , хотя сверхпроводящие свойства исчезали ($T_c < 50$ К).

На рис. 2, 3 показано, как меняются величины v_E , v_l , v_t в зависимости от плотности и отжигов в кислороде при 980 °С (температуре максимального изменения упругих свойств). Как видно из рис. 2, юнговская скорость в исходных образцах примерно линейно меняется с изменением плотности керамики, от ~1.68 до ~2.9 км/с. Отжиг в кислороде приводит к возрастанию v_E , однако величина приращения скорости существенно зависит от

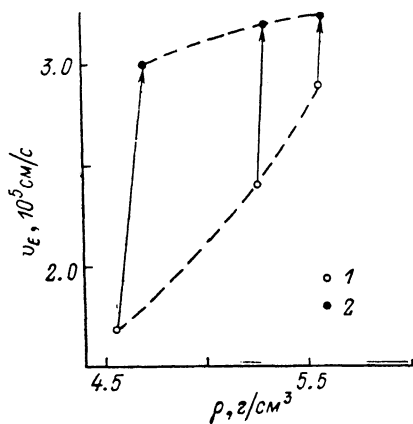


Рис. 2. Изменение скорости юнговской волны от плотности материала в исходном состоянии (1) и после отжига в кислороде при 980 °С (2).

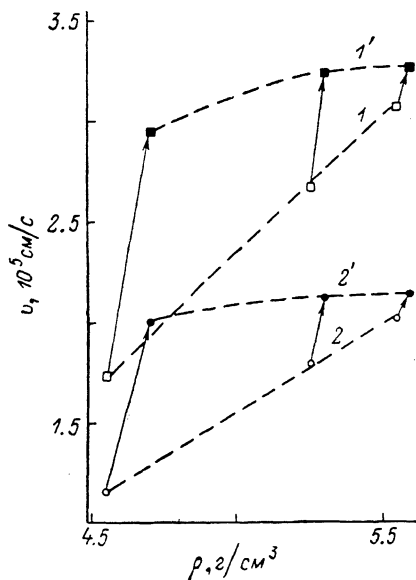


Рис. 3. Величины скоростей продольных (1, 1') и поперечных (2, 2') волн в зависимости от плотности керамики в исходном (1, 2) состоянии и после отжига в кислороде при 980 °С (1', 2').

исходной плотности материала. При отжиге меняется и плотность материала, причем наибольшее изменение плотности наблюдается в наименее плотных образцах. Исходная структура характеризуется повышенным содержанием мелкой фракции (размером 1—2 мкм). После отжигов при 980 °С количество мелкой фракции резко сокращается, наблюдается укрупнение размеров частиц до 20—30 мкм. Следует отметить наличие в зернах микротрещин, число которых повышается с увеличением плотности образцов. Изменение продольной v_l и поперечной v_t скоростей ультразвука в таких же образцах в зависимости от плотности и температуры отжига имеет тот же характер, что и изменение v_E от тех же параметров (рис. 3). Полученные данные позволяют оценить, согласно (1), изменение упругих модулей. Так, минимальное значение K в исходном состоянии равно $\sim 6 \cdot 10^{10}$ дин/см², максимальное $\sim 22 \cdot 10^{10}$ дин/см²; после отжига при 980 °С $K_{\min} \sim 16 \cdot 10^{10}$, $K_{\max} \sim 25 \cdot 10^{10}$ дин/см².

3. Обсуждение

Рассмотрим полученные в эксперименте результаты в рамках существующих теоретических представлений об упругих свойствах ВТСП керамики типа Y—Ba—Cu—O. Согласно Бриджу и Раунду [1], объемный модуль K , рассчитанный в изотропном приближении для орторомбической монофазной системы $YBa_2Cu_3O_7$, равен ~ 250 ГПа, что примерно

на порядок выше значений K , определенных по данным наших измерений. Высокие значения величин упругих постоянных следуют и из теоретической работы Гупты [11]. Так, для тетраэдрической ячейки $YBa_2Cu_3O_6$ он получил $C_{11}=C_{22}=3.62 \cdot 10^{12}$, $C_{33}=3.3 \cdot 10^{12}$ дин/см², а для орторомбической $C_{11}=3.15 \cdot 10^{12}$, $C_{22}=2.75 \cdot 10^{12}$, $C_{33}=2.79 \cdot 10^{12}$ дин/см². Как видно из приведенных значений C_{ii} , величины усредненных модулей должны быть того же порядка, как и рассчитанные Бриджем и Раундом. Обращает на себя внимание еще один факт. Усредненные модули в случае орторомбической фазы должны быть меньше, чем в случае тетраэдрической фазы. Поэтому можно было бы ожидать, что измеряемые в эксперименте скорости звука v_l , v_t и v_E для образцов, отожженных в кислороде (для которых характерно наличие в них преимущественно орторомбической фазы), должны быть меньше, чем, скажем, в неотожженных или отожженных в вакууме образцах, для которых характерно наличие тетраэдрической фазы. Как можно видеть, в эксперименте такой зависимости не наблюдается. Более того, после отжига в кислороде упругие модули образцов увеличиваются, а после отжига в вакууме либо уменьшаются (отжиг при 600 °C), либо не меняются (отжиг в вакууме при 870 °C после предварительного отжига при 980 °C в кислороде). Существенной оказывается зависимость упругих модулей исследуемой керамики от величины исходной плотности образцов.

По-видимому, все это свидетельствует о важной роли реальной структуры ВТСП керамики в формировании ее упругих свойств. Об этом, наверное, свидетельствуют также столь различающиеся данные о скоростях звука в $Y-Ba-Cu-O$ -керамике, полученные в [1-8]. Подобное предположение было высказано и в [12], где было обнаружено резкое возрастание скорости звука после отжига в кислороде при высоких температурах.

Какие же параметры реальной структуры ВТСП керамики могут существенным образом сказываться на ее упругих свойствах и на условиях распространения упругих волн в этих материалах. Заметим, что керамика $Y-Ba-Cu-O$ — это поликристаллическая, часто многофазная среда. Важной характеристикой такой среды является состояние межзеренных границ или прослоек. Объем такого рода границ (или прослоек) может быть достаточно большим (до 10 %) и характеризоваться отличной от матричной кристаллографической и даже химической структурой [13] и соответственно упругими свойствами. Это означает, что состояние и структура межграницной прослойки могут сказаться на конечных упругих свойствах керамики, особенно если предположить возможность зернограницного проскальзывания при определенных условиях.

Другим очень важным фактором реальной структуры керамики является наличие в ней свободного объема (пор). Наличие пор, естественно, должно сказаться на упругих свойствах материала, приводя к их снижению. Расчет влияния пористости на упругие свойства керамики был выполнен в [14]. В рамках перколяционной модели была оценена зависимость модуля Юнга материала от величины объема, занятого порами. Согласно этим оценкам, величина юнговской скорости должна зависеть от плотности материала следующим образом: $v_E \approx v_0 (\rho/\rho_0)^\alpha$, где v_0 , ρ_0 — величины скорости и плотности материала с нулевой пористостью; $\alpha \sim 1.3 \div 1.4$. Из этой формулы видно, что влияние пор сводится к перенормировке величины скорости с учетом плотности материала. В рамках этих представлений можно было бы объяснять рост скорости с увеличением исходной плотности образцов. Однако изменение скорости наблюдается и при отжиге в кислороде при 600 °C, когда практически не меняются ни плотность материала, ни размер частиц, составляющих керамику. Т. е., кроме плотности, на упругие свойства может скорее всего оказывать влияние и изменение состояния межзеренной прослойки. Об этом, по-видимому, свидетельствуют и отжиги в кислороде при повышенных (980 °C) температурах. При этих отжигах происходит видимое укрупнение зерен, пропадает мелкая фракция (зерна 1—2 мкм), преобладающей ста-

повится фракция более крупных зерен (20—30 мкм). Это означает уменьшение объема межзеренной прослойки, и поскольку при этом происходит и повышение плотности, то все это ведет к усилению роли упругих свойств матричного материала и соответственно увеличению упругих модулей.

Еще одним фактором, возможно, влияющим на упругие свойства керамики, является наличие в этих материалах микротрещин. Как известно, микротрещины уменьшают величину усредненных упругих модулей в поликристаллических материалах. В ВТСП керамиках наблюдается значительное число микротрещин, причем их количество растет с увеличением плотности образцов. Влиянием трещин, возможно, и объясняется тот факт, что даже в достаточно плотных и отожженных при высоких температурах образцах упругие модели все равно значительно ниже рассчитанных.

Таким образом, из полученных в настоящей работе экспериментальных данных можно сделать качественный вывод, что реальная структура играет важную роль в формировании упругих свойств ВТСП керамики типа Y—Ba—Cu—O, причем особое значение имеют структура и химический состав межзеренных прослоек, поры и микротрещины. Нужно заметить, что эти же факторы могут оказаться определяющими в формировании критических сверхпроводящих параметров (например, критического тока). Для количественных оценок и прогнозов необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования взаимодействия упругих волн с элементами реальной структуры ВТСП материалов.

Авторы выражают благодарность Г. К. Барановой и Л. Н. Завельской за помощь в проведении микроструктурных измерений.

Список литературы

- [1] Ewert S., Guo S., Lemmens P. et al. // *Sol. St. Comm.* 1987. V. 64. N 8. P. 1153—1156.
- [2] Suzuki M., Okuda Y., Iwasa I. et al. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27. N 3. P. L308—L310.
- [3] Lang M., Lechner T., Riegel S. et al. // *Z. Phys. B.* 1988. V. 69. P. 459—463.
- [4] Кобелев Л. Я., Нугаева Л. Л., Горин Ю. Ф. и др. // *ФТТ.* 1988. Т. 30. № 4. С. 1226—1231.
- [5] Ramachandran V., Ramdass G. A., Srinivasan R. // *Physica C.* 1988. V. 153—155. P. 278—279.
- [6] Wolf B., Kim T. J., Kühnberger H. et al. // *Physica C.* 1988. V. 153—155. P. 284—285.
- [7] Lemmens P., Stellmach F., Ewert S. et al. // *Physica C.* 1988. V. 153—155. P. 294—295.
- [8] Jericho M. H., Simpson A. M., Tarascon J. M. et al. // *Sol. St. Comm.* 1988. V. 65. N 9. P. 987—990.
- [9] Голосовский М. А., Сойфер Я. М. // *ФТТ.* 1979. Т. 21. № 9. С. 2789—2791.
- [10] Bridge B., Round R. // *J. Mater. Science Lett.* 1988. V. 8. N 7. P. 63—65.
- [11] Gupta H. C. // *Mod. Phys. Lett. B.* 1988. V. 2. N 6. P. 811—817.
- [12] Гантмахер В. Ф., Долгополов В. Т., Мурзин С. С. и др. // *ФНТ.* 1989. Т. 15. № 2. С. 217—220.
- [13] Ourmazd H., Rentschler J. A., Spence J. C. et al. // *Nature.* 1987. V. 327. N 6120. P. 308—310.
- [14] Kantor J., Webman I. // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 52. P. 1891—1895.

Институт физики твердого тела АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
11 января 1989 г.