

УДК 541.182.3/.12.03:537.868.4/.876.23

©1993

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ ЧЕРЕЗ ЭФФЕКТИВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ «ИСКУССТВЕННЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ» ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ВТОРОГО РОДА

А. А. Раваев

Для количественного анализа фазового состава материалов, претерпевающих с изменением температуры фазовый переход второго рода, предлагается использовать двойное приближение «эффективной среды» — расчетные формулы для объемных электродинамических параметров ϵ и μ композиционных материалов типа проводник/диэлектрик. Метод апробирован на двухфазной иттриевой высокотемпературной сверхпроводящей (ВТСП) керамике, в виде микропорошка диспергированной в парафине.

При описании физических свойств композиционных материалов, представляющих собой диэлектрическую матрицу с диспергированными в ней инородными включениями, широкое применение находит приближение «эффективной среды». В электродинамике такие материалы (например, «искусственные диэлектрики» [1-4], а также радиопоглощающие [5] и другие весьма разнообразные по своей природе материалы [6-9], включая ВТСП керамику [10-12]) характеризуются эффективными (объемными) диэлектрической и магнитной проницаемостями $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ и $\mu = \mu' + i\mu''$, проводимостью и поверхностным импедансом. Методам расчета параметров ϵ и μ через характеристики составляющих композита: комплексные проницаемости ϵ_i и μ_i , размеры, форму и объемную концентрацию включений (гранул) v_i посвящены цитируемые здесь работы.

Решение обратной задачи — определение исходных проницаемостей ϵ_i и μ_i через измеряемые в эксперименте значения ϵ и μ — не является однозначным. Вместе с тем физически обоснованные ограничения, накладываемые на параметры отдельных компонентов и всего материала как целого позволяют избежать неопределенности и идентифицировать фазовый состав порошков исследуемых материалов (сверхпроводников, сегнетокерамики и др.) при температурном (магнитном и т.п.) фазовом переходе второго рода.

Суть метода заключается в следующем [13,14]. Механически измельченный и диспергированный в диэлектрике исследуемый материал при фазовом переходе второго рода, изменяя проницаемости ϵ_i и μ_i , меняет измеряемые эффективные параметры композита ϵ и μ . Это наиболее наглядно проявляется в СВЧ диапазоне электромагнитных излучений, когда длина волны в веществе частицы порошка $\lambda(\epsilon_i\mu_i)^{-1/2}$ соизмерима

с ее характерными размерами — радиусом a . Так, можно показать, что для сегнетоэлектриков с $\mu_i = 1$, но с большой проницаемостью ϵ_i' (вблизи фазового перехода) существуют значения параметра $\vartheta = 2\pi(\epsilon_i\mu_i)^{1/2}a/\lambda$, при которых $|\mu| > 1$. Напротив, для «немагнитных» проводников на высоких частотах $|\mu| < 1$ [1,2], причем потери носят «магнитный» характер [4,5,9].

Последнее относится и к диспергированным в диэлектрике микропорошкам ВТСП керамики: в сантиметровом диапазоне электромагнитных волн при температуре выше критической $\mu \simeq 1$, но при $T < T_c$ $|\mu| < 1$. Подчеркнем, что это уменьшение эффективной проницаемости μ вызвано не столько проявлением диамагнетизма сверхпроводящей компоненты материала, сколько особенностями отклика рассматриваемой системы проводник/диэлектрик на внешнее высокочастотное электромагнитное поле. Это и позволяет осуществить количественный анализ порошков ВТСП на содержание сверхпроводящей C_s и нормальной C_N фаз керамики при $N \rightarrow S$ переходе.

По сравнению с другими методами [15–17] предлагаемый отличается простотой при хорошей чувствительности и удовлетворительной точности. Механическое измельчение ВТСП позволяет исключить влияние контактов и джозефсоновских межгранулярных связей [17], а также исследовать на тех же образцах СВЧ поглощающие [17–23], магнитные [6,20,24], нелинейные и критические характеристики [25,26] порошковых материалов.

1. Приготовление образцов

В работе исследовались порошки полученной методом твердофазного синтеза керамики $YBa_2Cu_3O_x$. Гистограмма распределения частиц порошка по размерам (рис. 1) определялась методом рассеяния лазерного излучения на малые углы на установке МИД-1. Диаметр основной массы частиц (около 94%) не превышал 5 мкм при среднем размере около 2 мкм. Заметим, что уменьшение порошинок приводит к снижению поглощения СВЧ излучения в материале при азотной температуре [19–21] и тем самым к увеличению точности измерений. Диаметр гранул $2a \sim 2$ мкм является в нашем случае оптимальным.

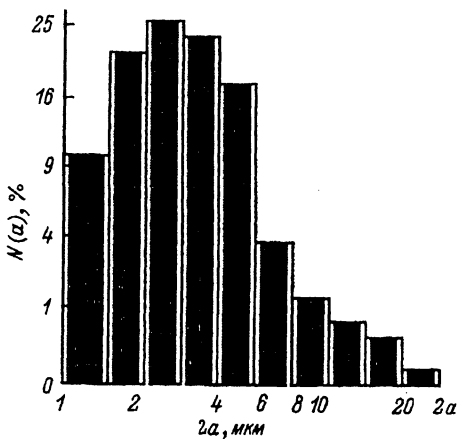


Рис. 1. Гистограмма распределения гранул $YBa_2Cu_3O_x$ по размерам.

После измельчения ВТСП порошок предварительно выдерживался в течение двух недель на воздухе. Рентгенофазный анализ показал присутствие в керамике как орторомбической, так и тетрагональной модификаций соединения. Содержание сверхпроводящей фазы C_s (ее верхняя оценка) с температурой перехода $T_c \approx 90$ К составляло около 10%.

В качестве диэлектрического связующего (матрицы) разными авторами применяются парафин [1,18], эпоксидная смола [26], полиэтилен [27] и др. В данной работе использован парафин, что обусловлено хорошей смачиваемостью ВТСП порошка в нем и тем самым возможностью получения более однородных по объему образцов. Объемная концентрация гранул ВТСП составляла $v = 0.40$, что близко к оптимальному значению: при сохранении пластичности и еще незначительной пористости образца одновременно упрощаются расчеты, увеличиваются точность и чувствительность предлагаемой методики.

2. Экспериментальная методика

«Искусственные диэлектрики» с высокой проводимостью частиц наполнителя — в данном случае ВТСП порошка — характеризуются малым поглощением электромагнитных волн при относительно высоком коэффициенте преломления [1,4,5,9]. Это позволяет необходимые для расчета искомых концентраций C_s и C_N эффективные электродинамические параметры ϵ и μ определить по сдвигу (при $N-S$ переходе) резонансных частот образца с заданным продольным размером l .

Измерения проводились в волноводном рефлектометре панорамного свип-генератора Р2-61 в трехсантиметровом диапазоне длин волн. Выбор частотного диапазона и типа измерительного прибора не критичен — можно использовать измерительные линии серии Р1 и любые другие аналогичные приборы. Поперечные размеры исследуемого образца точно соответствовали сечению СВЧ тракта 23×10 мм.

Поскольку резонансные зависимости коэффициента отражения СВЧ излучения от образца (практически удобных размеров $l = 10 \div 20$ мм) более резкие по сравнению с частотными зависимостями коэффициента прохождения, режим «короткого замыкания» в нашем случае приводит к более точным результатам. При реализации этого режима образец помещался вплотную к задней стенке короткозамкнутого отрезка волновода. Резонансные минимумы на зависимости коэффициента отражения $r(\lambda)$ — соответствующие значения длины волны излучения в свободном пространстве λ и в волноводе λ_g , продольный размер l и эффективные проницаемости образца ϵ и μ — связаны следующими простыми соотношениями:

$$l = \frac{1}{4} \lambda_g (2k + 1), \quad k = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

$$\lambda_g = \lambda \left[\epsilon \mu - \left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (1)$$

для прямоугольного волновода, возбуждаемого на TE -моду излучения. Для основного типа TE_{10} критическая длина волны λ_c равна удвоенному размеру широкой стенки волновода, 4.6 см в нашем случае.

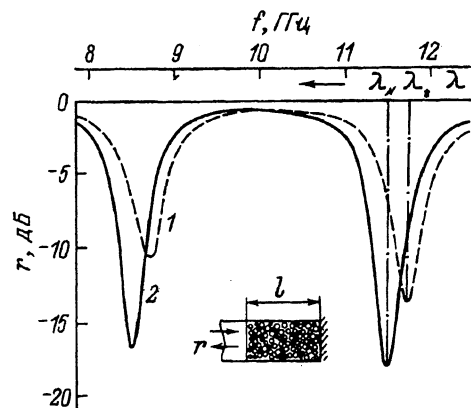


Рис. 2. Частотные зависимости коэффициента отражения образца r при $T > T_c$ (сплошная линия) и $T < T_c$ (штриховая линия).

$T = 77$ (1), 300 К (2).

Исходя из априорных (расчетных) значений параметров ϵ и μ , зависящих в свою очередь от концентрации ВТСП гранул в композите v , по сдвигу резонансных частот при $N-S$ переходе и формулам (1) можно однозначно определить ϵ , μ и искомые фазовые концентрации C_s и C_N исследуемого материала. Аналогичная методика для изучения СВЧ поглощающих свойств ВТСП порошков применена в работе [23]. Можно рекомендовать также модификации «метода качающейся частоты», предложенные авторами [28,29] для измерений комплексной диэлектрической проницаемости материалов с умеренными поглощающими свойствами. Для измерения характеристик материалов, сильно поглощающих электромагнитные волны, — той же ВТСП керамики в «неразбавленном» виде при комнатной температуре, сегнетоэлектриков и т.п. — более удобна методика [30].

Резонансные зависимости коэффициента отражения $r(\lambda)$ для образца с объемной концентрацией порошка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ $v = 0.40$ и длиной $l = 17$ мм при температурах 300 и 77 К приведены на рис. 2. Видно, что при помещении отрезка измерительного СВЧ тракта с образцом в жидкий азот резонансы $r(\lambda)$ смещаются вверх по частоте. В дальнейших расчетах использованы значения λ , соответствующие правым на рисунке минимумам коэффициента r , что, впрочем, не принципиально.

3. Расчетные формулы и обработка результатов

В зависимости от объемной структуры композиционного материала и физических характеристик его компонентов, частотного диапазона электромагнитного поля и т.д. для расчета эффективных электродинамических параметров материала ϵ и μ разные авторы используют различные формулы (см. обзорные работы [3,6,9]), так как не существует универсального рецепта, учитывающего все возможные нюансы структуры и многообразии физических свойств реальных материалов.

Левин [2] для расчета проницаемостей ϵ и μ системы сферических частиц, образующих кубическую решетку и расположенных в диэлектрической матрице с проницаемостью ϵ_m , при произвольных параметрах ϵ_i и μ_i , радиусе частиц a и длине волны излучения λ в дипольном прибли-

жении вывел следующие формулы:

$$\varepsilon = \varepsilon_m \frac{1 + 2vL}{1 - vL}, \quad \mu = \frac{1 + 2vM}{1 - vM}, \quad (2)$$

где коэффициенты L и M — электрическая и магнитная поляризуемости

$$L = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}, \quad M = \frac{\mu_p - 1}{\mu_p + 2}. \quad (3)$$

Здесь «кажущиеся», по терминологии Левина, проницаемости частиц ε_p и μ_p связаны с их истинными значениями ε_i и μ_i соотношениями

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_i} = \frac{\mu_p}{\mu_i} = \frac{2(\sin \vartheta - \vartheta \cos \vartheta)}{(\vartheta^2 - 1) \sin \vartheta + \vartheta \cos \vartheta} = F(\vartheta), \quad (4)$$

$$\vartheta = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_i \mu_i} a.$$

Именно функция $F(\vartheta)$ и определяет поведение дисперсионных гетерогенных систем на высоких частотах. Единственное ограничение на применимость формул (2) — малость размеров частот (гранул) по сравнению с длиной волны в диэлектрике $2\pi(\varepsilon_m)^{1/2}(a/\lambda) \ll 1$.

Заметим, что в случае малых размеров частиц, когда электромагнитное поле полностью проникает в частицу, т.е. $|\vartheta| \ll 1$, имеем

$$F(\vartheta) \simeq 1 + \frac{\vartheta^2}{10} + \frac{9\vartheta^4}{700} + \dots \rightarrow 1,$$

соответственно $\varepsilon_p \simeq \varepsilon_i$, $\mu_p \simeq \mu_i$ и соотношения (2) преобразуются в известные формулы Максвелла-Гаргетта [31] либо Лорентц-Лоренца, Клаузиуса-Моссотти [2,6], отличающиеся друг от друга лишь формой записи.

Возвращаясь к рассматриваемой задаче, разобьем условно наш образец на два парциальных объема, пропорциональных концентрациям исследуемой керамики C_s и C_N ($C_s + C_N = 1$). Тогда концентрация частиц в каждом из этих объемов равна $v_i = v = 0.40$ — коэффициенту заполнения ВТСП порошка в парафине.

Остановимся сначала на характеристиках S -объема. Строго говоря, применение формул (2) для анализа сверхпроводящих материалов не вполне корректно. Однако объемная проводимость сверхпроводников σ_s , включая керамику $YBa_2Cu_3O_x$, на высоких частотах — величина конечная [10,32,33], что позволяет использовать этот формализм. Так, магнитная восприимчивость, описываемая лондоновской формулой [22], связана с поляризуемостью немагнитной проводящей сферы [33] соотношением

$$\chi_M = -\frac{3}{8\pi} \left[1 - \frac{3}{\vartheta^2} + \frac{3}{\vartheta} \operatorname{ctg} \vartheta \right] = \frac{3}{4\pi} M, \quad (5)$$

из которого с учетом (3) нетрудно получить выражение (4) для функции $F(\vartheta)$, характеризующей взаимодействие микроволнового поля со сферическими сверхпроводящими гранулами [9].

В формуле (5) параметр $\vartheta = ia/\Delta$ или $\vartheta = (1+i)a/\Delta$, Δ — лондоновская глубина проникновения поля либо глубина нормального скин-эффекта соответственно. В любом случае $\Delta \sim \sigma^{-1/2}$ и в парциальном S -объеме при размерах частиц порядка нескольких микрон и более $a/\Delta \gg 1$ или, иначе, $|\vartheta| \gg 1$. При этом $F(\vartheta) \simeq -2i/\vartheta \sim \sigma_s^{-1/2}$, откуда, согласно (4), получаем $|\varepsilon_p| \gg \varepsilon_m$ ($\varepsilon_p \sim \varepsilon_{is}/\vartheta \sim \sigma_s^{1/2}$, а проницаемость парафина $\varepsilon_m \simeq 2.1$) и поляризуемость $L \simeq 1$. Напротив, $|\mu_p| \ll 1$ и $M \simeq -1/2$.

К этому же вопросу можно подойти иначе. Реальным физическим параметром сверхпроводников (и вообще материалов с высокой проводимостью либо диэлектрической проницаемостью), определяемым экспериментально, в микроволновом диапазоне длин волн является поверхностный импеданс $W = \sqrt{\mu/\varepsilon}$. Соответствующее значение $W_i = \sqrt{\mu_i/\varepsilon_i}$ можно приписать и малым сверхпроводящим частицам при условии, что радиус кривизны их поверхности много больше глубины проникновения поля.

Выполнив элементарные преобразования формул (4) при $|\varepsilon| \gg 1$

$$\varepsilon_p \simeq -\frac{2i\varepsilon_i}{\vartheta} = -\frac{i\lambda}{\pi a W_i},$$

$$\mu_p \simeq -\frac{2i\mu_i}{\vartheta} = -\frac{i\lambda}{\pi a} W_i,$$

а также

$$\varepsilon_m = (\lambda/2\pi)(k_m/W_m),$$

где

$$k_m = (2\pi/\lambda)(\varepsilon_m)^{1/2}, \quad W_m = (\varepsilon_m)^{-1/2},$$

после подстановки ε_p и μ_p в формулы (3) при $T < T_c$ и $W_i/W_m \ll 1$ приходим к уже знакомому результату

$$L = \frac{2iW_m + k_m a W_i}{2iW_m - 2k_m a W_i} \Big|_{W_i \rightarrow 0} \rightarrow 1,$$

$$M = \frac{2iW_i + k_m a W_m}{2iW_i - 2k_m a W_m} \Big|_{W_i \rightarrow 0} \rightarrow -\frac{1}{2}. \quad (6)$$

Таким образом, для S -объема при температуре ниже температуры фазового перехода после подстановки (6) в исходные формулы (2) получаем первое необходимое нам приближение эффективной среды

$$\varepsilon_s = \varepsilon_m \frac{1+2u}{1-v}, \quad \mu_s = \frac{2(1-v)}{2+v}. \quad (7)$$

Для нормальной фазы $a/\Delta \ll 1$ и при малых ϑ функция $F(\vartheta) \rightarrow 1$, т.е. поле полностью проникает в гранулы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и для расчета эффективных проницаемостей композита применимы формулы Максвелла-Гарнетта [31]. Указанное условие при типичных значениях проводимости иттриевой ВТСП керамики $\sigma_N = 10^3 \div 10^4 (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ и $\lambda = 3$ см выполняется для частиц радиуса $a \leq 10$ мкм и накладывает второе ограничение на размеры порошинок сверху. Следовательно, для N -объема

$\mu_p = F(\vartheta) \simeq 1$, $M \simeq 0$ и, согласно (2), $\mu_N \simeq 1$. Но для заданного распределения частиц (см. гистограмму на рис. 1) по-прежнему $\varepsilon_p \simeq \varepsilon_{iN} \gg \varepsilon_m$, $L \simeq 1$ и эффективная проницаемость $\varepsilon_N \simeq \varepsilon_s$.

Используя простое правило статистических смесей Винера [34], находим эффективные параметры всего образца (второе приближение)

$$\varepsilon_{0s} = \varepsilon_{0N} = \varepsilon_s C_s + \varepsilon_N C_N = \varepsilon_m \frac{1 + 2v}{1 - v},$$

$$\mu_{0s} = C_N + \mu_s C_s = 1 - \frac{3vC_s}{2 + v}, \quad T < T_c,$$

$$\mu_{0N} = 1, \quad T > T_c. \quad (8)$$

Помимо правила Винера можно воспользоваться логарифмическим законом Лихтенеккера [35] или его уточненной модификацией [8], что, впрочем, приведет к неоправданному усложнению расчетных формул.

Итак, измерив при $T = 300$ К резонансную длину волны λ_N (рис. 2) и оценив величину ε_{0N} , можно определить коэффициент k в соотношениях (1) и с помощью этих же формул найти магнитную проницаемость образца при $T < T_c$. Тогда если оценки ε_{0N} и ε_{0s} по формулам (7), (8) верны, то легко рассчитать искомые значения C_s и $C_N = 1 - C_s$.

Однако на практике расчетная величина ε_{0N} отличается от измеренной (напомним, что k — целое число). Это обусловлено тем, что формулы (2), (7) и соответственно (8) справедливы для регулярной структуры материалов при малых концентрациях v проводящей фазы. В них не учитываются короткодействующее мультипольное взаимодействие порошинок и особенности реальной объемной структуры композита: образование агломератов (ограниченных макрокластеров) и тип упаковки частиц. Поэтому, сохраняя логику решения задачи, осуществим необходимую коррекцию указанных выше формул.

Учет мультипольного взаимодействия частиц — уточненная Дойлем формула Рэля [36] — при $v \leq 0.4$ еще не дает требуемой поправки к дипольному приближению (2) для диэлектрической проницаемости, равно как и для магнитной (см. строгое решение мультипольной электродинамической задачи для «искусственных диэлектриков» Лэма [37]).

Реальная объемная структура композиционных материалов учтена в полуэмпирическом соотношении Нильсена [38,39]

$$\varepsilon = \varepsilon_m \frac{1 + AvL^*}{1 - \psi vL^*} \quad (9)$$

с помощью корректирующего коэффициента

$$\psi = 1 + \frac{1 - v_c}{v_c^2} v. \quad (10)$$

В выражении (9) коэффициент $A = 1/f - 1$, где f — фактор деполяризации (размагничивания). Для сферических частиц $f = 1/3$ и $A = 2$, а электрическая поляризуемость

$$L^* = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + A\varepsilon_m}$$

при $\varepsilon_p \simeq \varepsilon_i$ совпадает с аналогичным выражением (3). Вообще говоря, кристаллические гранулы ВТСП обладают анизотропией свойств и параметр L^* — величина тензорная, но статистическое усреднение хаотически расположенных в диэлектрике гранул приводит к уравнениям (9), (10).

Расчет по формуле (9) удовлетворяет измеренному значению $\varepsilon \simeq 7.1$ ($l = 17$ мм, $k = 3$) при $\psi \simeq 1.19$ и критической (максимально возможной) концентрации $v_c = 0.74$. Эти значения ψ и v_c соответствуют плотной гексагональной или ГЦК упаковке гранул ВТСП в диэлектрической матрице.

В силу симметрии исходных уравнений (2) поправочный коэффициент ψ необходимо ввести и при расчете магнитной проницаемости S -объема (7)

$$\mu_s \simeq \frac{2(1-v)}{2+\psi v}. \quad (11)$$

Тогда искомое выражение для объемной доли сверхпроводящей фазы C_s принимает вид

$$C_s \simeq (1-\mu_s)^{-1} \left\{ 1 - \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{(2k+1)\lambda_s}{4l} \right]^2 \right\}. \quad (12)$$

Другой вид расчетной формулы (12) можно получить из условий резонанса (интерференции) волн в образце (1) при $T = 300$ и 77 К

$$4l/(2k+1) = \lambda_s [\varepsilon\mu_{0s} - (\lambda_s/\lambda_c)^2]^{-1/2} = \lambda_N [\varepsilon - (\lambda_N/\lambda_c)^2]^{-1/2}.$$

Отсюда следует простое соотношение $\mu_{0s} = (\lambda_s/\lambda_N)^2$ и

$$C_s = (1-\mu_s)^{-1} [1 - (\lambda_s/\lambda_N)^2] \simeq 2\delta \frac{2+\psi v}{v(2+\psi)}. \quad (13)$$

Таким образом, если предварительно определены поправочные коэффициенты в формулах (9)–(11), расчеты диэлектрической проницаемости и коэффициента k в (1) не обязательны.

В нашем случае сдвиг частоты при N – S переходе $\delta = (\lambda_N - \lambda_s)/\lambda_N \simeq 2\%$, и усредненная по серии резонансных пиков $r(\lambda)$ концентрация C_s орторомбической стехиометрической фазы керамики $YBa_2Cu_3O_x$ составила $7.6 \pm 0.6\%$. Этот результат подтвержден при магнитной сепарации порошка с использованием эффекта Мейсснера [16].

Сдвигом резонансной частоты за счет температурного ухода продольного размера образца l можно пренебречь. Продифференцируем (1) по T

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{4}{2k+1} \left(\sqrt{\varepsilon} \frac{dl}{dT} + \frac{l}{2\sqrt{\varepsilon}} \frac{d\varepsilon}{dT} \right) = \lambda \left[\alpha_T(1-v) + \frac{1}{2\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT} \right],$$

где $\alpha_T \simeq 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ — температурный коэффициент линейного расширения парафина [40]. После несложных преобразований получаем

$$\delta_T = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \simeq \alpha_T \Delta T \left[1 - v - \frac{v(2+\psi)}{2(1+2v)(1-\psi v)} \right] \simeq -2 \cdot 10^{-3}.$$

Коэффициент линейного расширения парафина существенно больше, чем у керамики, и при охлаждении образца компенсируется возрастанием объемной концентрации v и проницаемости ε : $|\delta_T| \ll \delta$. Это наблюдалось и в эксперименте — при повышении температуры заметного сдвига резонансов на рис. 2 не происходило вплоть до $T \sim T_c$. Впрочем, возможных разногласий можно вообще избежать — достаточно производить замеры сдвига резонансных длин волн λ_N и λ_s непосредственно вблизи температуры фазового перехода T_c .

Таким образом, точность определения фазового состава ВТСП материалов по предлагаемой методике не хуже 8% даже для малых значений C_s и повышается с ростом содержания сверхпроводящей фазы.

4. Обсуждение результатов и замечания

Столь подробное рассмотрение электродинамической модели композита на основе порошкообразного ВТСП вызвано не только универсальностью, на мой взгляд, предлагаемой методики и перспективами применения подобных искусственных диэлектриков как для научных, так и для прикладных целей, но и недопониманием рядом авторов некоторых ключевых моментов теории эффективной среды.

Так, после докладов [13,14], в развитие которых написана эта статья, опубликована аналогичная (по постановке задачи) работа [41]. Ряд ее принципиальных положений носит весьма спорный характер, как-то: утверждение об отсутствии гальванической связи между гранулами при объемной концентрации $v = 70\%$ или трактовка ширины резонансной кривой отражения образца как следствие «разброса толщины пластины». Или, например, вывод о том, что эффективная магнитная проницаемость образца μ_{0s} связана с концентрацией сверхпроводящей фазы $v_s = vC_s$ уравнением $\mu_{0s} = 1 - v_s$ по сути дела без учета поля Лоренца и размагничивающих факторов частиц, тогда как даже в простейшем случае — в дипольном приближении для регулярной структуры композита — из (8) следует, что такая оценка (возможно) допустима лишь при $v \simeq 1$. Но в этом случае мы имеем дело уже не с «диэлектрическим композитом», а с поликристаллической ВТСП керамикой в чистом виде. Как не трудно убедиться, на высоких частотах нарушается главное условие применимости рассмотренных выше формул [2-6,33] — о малости размеров сверхпроводящей частицы по сравнению с длиной волны в окружающей ее среде.

В этой связи заметим, что наблюдаемые многими авторами (см., например, [32]) значения комплексной магнитной проницаемости керамических ВТСП материалов $0 < \mu', \mu'' < 1$ обусловлены, видимо, не только проявлением диамагнетизма, но и фактическим измерением в микроволновом диапазоне эффективной проницаемости композиционных материалов, состоящих как из сверхпроводящей фазы, так и нормальной — своего рода аналога диэлектрической матрицы.

С учетом поправок Нильсена, подставляя (11) во вторую формулу (8), получаем

$$\mu_{0s} \simeq 1 - \frac{(2 + \psi)vC_s}{2 + \psi v}.$$

Еще более усложнится расчет μ_{0s} при строгом учете мультипольного взаимодействия частиц [36,37], необходимым при концентрациях гра-

нул ВТСП, близких к пороговому для заданной структуры значению v_c . Впрочем, детальное изучение этих закономерностей при концентрациях частиц проводящей фазы $v \simeq v_c$ и тем более при $v \simeq 1$ (но с $v_s \simeq C_s < 1$ для ВТСП керамики) относится скорее к теории перколяции, которая в электродинамике делает лишь первые шаги.

Что же касается микроволновых свойств композиционных материалов на основе ВТСП порошков во внешних постоянных магнитных полях, то результаты [4¹] представляют несомненный интерес. Авторы работы указывают на сдвиг резонансной частоты образца $YBa_2Cu_3O_x$ /парафин во внешнем поле $H = 100$ Э, справедливо объясняя этот эффект уменьшением доли сверхпроводящей фазы $v_s(H, T)$. Отличительной особенностью эксперимента являлся субмикронный размер гранул ВТСП — $2a \leq 0.5$ мкм при $v = 0.7$.

В нашем случае [13,14] аналогичные опыты в полях ~ 50 Э при размерах частиц порядка единиц микрон и $v = 0.40$ не привели к заметному сдвигу резонансов $r(\lambda)$. При $T < T_c$ наблюдались лишь некоторое уменьшение коэффициента отражения волны в тракте (возрастание потерь в образце) и захват магнитного потока. Очевидно, в этом случае относительное изменение магнитной поляризуемости частиц M во внешнем поле для более крупных гранул меньше: ядро остается в сверхпроводящем состоянии. Указанные различия, видимо, можно описать в рамках модели искусственного диэлектрика на основе двухслойных сферических частиц [4,7]. Хотя это уже тема самостоятельного исследования. Укажем только, что наблюдаемые особенности микроволнового поглощения и гистерезисный захват магнитного потока в микронных порошках ВТСП керамики косвенно говорят о сложной объемной структуре малых частиц $YBa_2Cu_3O_7$ [24].

В заключение отметим, что порошковые ВТСП искусственные диэлектрики могут найти широкое применение в качестве нелинейных ключевых элементов и аттенуаторов СВЧ волноводных трактов, радиопоглощающих материалов, устройств магнитной памяти и чувствительных датчиков магнитных полей и во многих других областях экспериментальной физики.

За помощь в работе и обсуждение результатов автор выражает признательность В.П.Алексееву, А.Р.Буеву, А.О.Кожевникову и В.С.Мамайкину.

Список литературы

- [1] Kelly J.M., Stenoien J.O., Isbell D.E. // J. Appl. Phys. 1953 V. 24. N 3. P. 258–262.
- [2] Lewin L. Theory of Waveguides. Newnes-Butterworth: London, 1975.
- [3] Хижняк Н.А. Интегральные уравнения макроскопической электродинамики. Киев: Наукова думка, 1986. 280 с.
- [4] Галстян Е.А., Раваев А.А. // Изв. вузов. Радиофизика. 1987. Т. 30. № 10. С. 1243–1248.
- [5] Ковнеристый Ю.К., Лазарева И.Ю., Раваев А.А. Материалы, поглощающие СВЧ излучения. М.: Наука, 1982. 165 с.
- [6] Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
- [7] Ravaev A.A., Seleznev V.D. // Mater. Res. Soc. Symp. L. April 17–20. 1990. San Francisco, California. Abstr. L10.10. P. 298.
- [8] Раваев А.А., Кожевников А.О. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 10. С. 1–6.
- [9] Галстян Е.А., Раваев А.А. // ЖТФ. 1992. Т. 62. № 1. С. 40–52.
- [10] Cohen L., Gray I.R., Porch A., Waldram J.R. // J. Phys. F: Met. Phys. 1987. V. 17. P. L179–L183.

- [11] Gittleman I.J., Matey J.R. // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 65. N 2. P. 688–691.
- [12] Ho W., Hood P.J., Hall W.F., Kobrin P., Harker A.B., DeWames R.E. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. N 10. P. 7029–7032.
- [13] Ravaev A.A., Kozhevnikov A.O. // *Intern. Cryogenic Materials Conf.* June 11–14, 1991. Huntsville, Alabama. Abstr. DP1–19.
- [14] Ravaev A.A., Kozhevnikov A.O. // *Mater. Res. Soc. Symp. P. Interfaces in High Temperature Superconducting Systems.* April 29–May 3, 1991. Anaheim, California. Abstr. P7. 68.
- [15] Onari S., Ohshima K., Arai T., Uwe H., Sakudo T. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. Pt 2. N 5. P. L631–L632.
- [16] Barsom M., Patten D., Tyagi S.D. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. N 23. P. 1954–1956.
- [17] Kim B.F., Bohandy J., Moorjani K., Adrian F.J. // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 63. N 6. P. 2029–2032.
- [18] Афанасьев М.М., Блинов Е.В., Власенко Л.С. и др. // *ЖЭТФ.* 1990. Т. 51. № 10. С. 529–532.
- [19] Gould A., Jackson E.M., Renouard K., Grittenden R., Bhagat S.M., Spencer N.D., Dolhert L.E. // *Physica C.* 1988. V. 156. N 4. P. 555–558.
- [20] Gould A., Tyagi S.D., Bhagat S.M., Manheimer M.A. // *IEEE Trans. Magn.* 1989. V. 25. N 5. P. 3224–3226.
- [21] Gould A., Bhagat S.M., Manheimer M.A., Tyagi A.D. // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 67. N 9. P. 5020–5022.
- [22] Jackson E.M., Liao S.B., Silvis J., Swihart A.H., Bhagat S.M., Crittenden R., Glover R.E., Manheimer M.A. // *Physica C.* 1988. V. 152. N 2. P. 125–129.
- [23] Tateno J., Masaki N. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. Pt 2. N 10. P. L1654–L1656.
- [24] Александров В.В., Волошин И.Ф., Дзугутов В.М. и др. // *Проблемы высокотемпературной проводимости. Информационный сборник. Свердловск, УрО АН СССР, 1987. Ч. 2. С. 168–169.*
- [25] Амадуни Л.Э., Ахумян Ф.Ф., Константиныч К.И. и др. // *Там же. С. 139.*
- [26] Kumakura H., Uehara M., Togano K. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. N 19. P. 1557–1559.
- [27] Kuroda N., China F., Sasaki Y., Kikuchi M., Tokiwa A., Syono Y. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1987. V. 56. N 11. P. 3797–3800.
- [28] Van Loock W. // *SMBO Intern. Microwave Symp. Proc. Rio de Janeiro, July 27–30, 1987. Gathering World Through Microwaves. Sao Paulo, 1987. V. 2. P. 1047–1052.*
- [29] Vorotnitzky Yu.I., Ivanov S.A., Lukjanetz V.G. // *Bulg. J. Phys.* 1987. V. 14. N 6. P. 565–572.
- [30] Раваев А.А., Ковнеристый Ю.К., Лазарева И.Ю. // *Тез. докл. V Всесоюз. конф. «Методы и средства измерений электромагнитных характеристик материалов на ВЧ и СВЧ».* Новосибирск, СНИИМ, 1983. С. 107–108; *Препринт ИМЕТ им. А.А.Байкова АН СССР. М., 1983. 31 с.*
- [31] Maxwell Garnett J.C. // *Philos. Trans. Roy. Soc. London.* 1904. V. A203. P. 385–420. 1906. V. A205. P. 238–288.
- [32] Goretzki M., Helberg H.W., Winzer K. // *Synth. Metals.* 1989. V. 29. N 2–3. P. F569–F574.
- [33] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика. Электродинамика сплошных сред. М.: ГИФМЛ, 1959. 532 с.*
- [34] Wiener O. // *Phys. Zeit.* 1904. Bd 5. N 12. P. 332–338.
- [35] Lichteneker K. // *Phys. Zeit.* 1924. Bd. 25. N 10. P. 225–233.
- [36] Doyle W.T. // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. N 2. P. 795–797.
- [37] Lam J. // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 60. N 12. P. 4230–4235.
- [38] Nielsen L.E. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1974. V. 7. N 11. P. 1549–1554.
- [39] Nielsen L.E. // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1974. V. 13. N 1. P. 17–20.
- [40] *Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К.Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.*
- [41] Гришин А.М., Дьяконов В.П., Мезин Н.И., Шаповалов В.А., Старостин Н.Ю., Ярош Г.С. // *Письма в ЖТФ.* 1992. Т. 18. № 19. С. 39–43.

Поступило в Редакцию
26 мая 1993 г.