

УДК 538.945 : 534.222.2

© 1991

СТРУКТУРА И НЕЛИНЕЙНЫЕ АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

О. Ю. Сердобольская, С. П. Токмакова, Л. А. Чернозатонский

Исследованы нелинейные акустические свойства керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ по изменению скорости звука с давлением и генерации второй акустической гармоники. Обнаружено существенное влияние структуры на величину и температурное поведение эффективных упругих модулей третьего порядка; обсуждаются возможные механизмы акустической нелинейности, связанные с каркасной структурой керамики. Обнаружено появление температурного гистерезиса скорости звука после многократной нагрузки, связанное с образованием микротрещин под давлением, величина которого близка к пределу прочности образца.

Акустические свойства керамики ВТСП в значительной мере определяются ее микроструктурой — пористостью, величиной зерна, состоянием межзеренных контактов, что обусловлено особенностями изготовления, режимом спекания и отжига [1-3]. Для керамики часто наблюдаются температурный гистерезис скорости и затухания звука, а также максимумы затухания, особенно заметные в диапазоне частот ниже 1 МГц, что указывает на релаксационный характер процессов, связанных с дефектной структурой и миграцией кислорода с временем релаксации порядка 10^{-5} — 10^{-7} с. Нелинейные акустические свойства ВТСП до настоящего времени исследовались мало, хотя нелинейные упругие модули несут информацию о постоянной Грюнайзена, характеризующей фонон-фононное взаимодействие в кристаллах [4].

В работах [5-7] измерялись производные скорости звука по гидростатическому и одноосному давлению, что позволяет рассчитывать величину постоянной Грюнайзена, однако полученные результаты показывают, что эти производные сильно зависят от структуры исследуемых образцов. Необходимо также отметить, что для пористых керамических образцов прикладываемые обычно давления (10^7 Па) могут оказать необратимое воздействие на свойства сверхпроводящей керамики. На это указывает тот факт, что необратимое увеличение затухания звука наблюдается в керамике ВТСП при достаточно малых акустических деформациях $\sim 10^{-7}$ [8].

Нами исследовались акустические нелинейные свойства керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ по изменению скорости звука от одноосного давления и по генерации второй гармоники продольной акустической волны. На различных этапах нами проводились также температурные измерения скорости затухания звука в диапазоне 77—300 К. Измерения проводились импульсным методом с фиксированной фазой на основной частоте 6 МГц. Точность относительных измерений скорости звука составляла 10^{-4} , скорость изменения температуры 0.3 К/мин.

Одноосное давление P прикладывалось перпендикулярно волновому вектору звука. Из экспериментально измеренных значений производных скорости продольных и поперечных волн по давлению, исходя из формул Браггера [9], имеем

$$dC_{11}/dP_2 = -2C_{11}S_{12} - S_{12}C_{111} - (S_{12} + S_{11})C_{112},$$

$$dC_{55}/dP_2 = 2C_{44}S_{12} - S_{11}C_{144} - \frac{1}{2}S_{12}(C_{111} - C_{112}),$$

$$dC_{66}/dP_2 = -C_{44}(S_{11} + S_{12}) - S_{12}C_{144} - \frac{1}{4}(S_{12} + S_{11})(C_{111} - C_{112}). \quad (1)$$

Здесь C_{ijk} , C_{ij} — упругие модули второго и третьего порядков соответственно; $C_{44} = C_{55} = C_{66} = \rho v_i^2$; $C_{11} = \rho v_t^2$.

В таблице приведены данные для трех образцов керамики ВТСП. Образцы были изготовлены по «сухой» технологии, величина зерна 10–30 мкм; объем образцов, вырезанных в форме прямоугольного параллелепипеда, составлял 1 см³.

Номер образца и литературная ссылка	T_c , К	$\frac{\rho}{\rho_0}$, %	C_{11}	C_{44}	v_l	v_t	α_l , дБ/см ($f = 2.5$ МГц)
			ГПа		10 ³ м/с		
1	<77	75	76	25	4.0	2.3	20
2	90	78	88	29	4.2	2.4	4
3	90	83	98	36	4.3	2.6	4
[5]	90						
[6]	90	82	86	33	4.1	2.5	
[6]	92	94	123	51	4.5	2.9	
[7]	91	87	109	40			

Продолжение

Номер образца и литературная ссылка	C_{111}	C_{112}	C_{114}	$\frac{dC_{11}}{dP_2}$	$\frac{dC_{55}}{dP_2}$	$\frac{dC_{66}}{dP_2}$	$\frac{dC_{11}}{dP_{ГПДР}}$	$\frac{dC_{44}}{dP_{ГПДР}}$
	ГПа							
1	-620	-480	-310	12	-9	~0	17	-9
2	4500	2600	420	-10	-2	-4	-8.1	-1.7
3	4000	2100	590	-12	-1	-2	-9.1	-1.8
[5]							37.9	6.8
[6]							69	14
[6]							145	23
[7]	-1100	-250	-300				7.4	0.7

Для образца № 1 на рис. 1 (кривая 1) представлена зависимость относительного изменения скорости продольной звуковой волны от температуры до того, как образец подвергался действию одноосного давления. При понижении температуры скорость звука возрастала, наблюдался небольшой излом в районе 200 К, однако температурный гистерезис не наблюдался. Затем образец был подвергнут многократным нагрузкам при комнатной температуре. При первых циклах давления зависимость скорости звука от давления для всех трех случаев смещений (u_l , $u_t \perp P$, $u_t \parallel P$) имела ярко выраженный нелинейный характер с гистерезисом по давлению, при этом наблюдалось возрастание затухания в области малых давлений.

На рис. 2 (кривые 1, 2) показана зависимость скорости поперечной волны от давления в образце № 1 для случая $u_t \perp P$ при начальных циклах давления. Такое поведение напоминает изменение акустических характеристик в кристаллах со слабо закрепленными дислокациями [10]. При снятии нагрузки скорость и затухание медленно возвращались к исходному состоянию, однако не полностью. После большого числа циклов (30) гистерезис по давлению существенно уменьшился, затухание увеличилось, а изменение скорости звука с давлением стало близким к линейному (рис. 2, кривая 3). После нагружения в этом образце снова была измерена

температурная зависимость скорости звука, причем был обнаружен значительный температурный гистерезис, а само изменение скорости звука значительно увеличилось и кривая $v(T)$ перестала быть монотонной (рис. 1, кривая 2). Максимальная величина прикладываемого давления

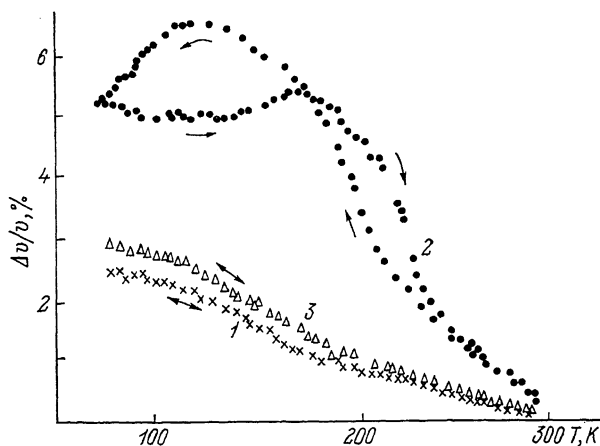


Рис. 1. Температурная зависимость скорости продольной волны ($f=6$ МГц) в образце № 1 (1 — до нагружения, 2 — после нагружения) и в образце № 2 (кривая 3).

оказалась близкой к пределу прочности образца, поэтому легко предположить, что при циклировании по давлению в нем образовались микротрещины, которые, с одной стороны, способствовали закреплению дислокаций, благодаря чему уменьшился дислокационный вклад в зависимость

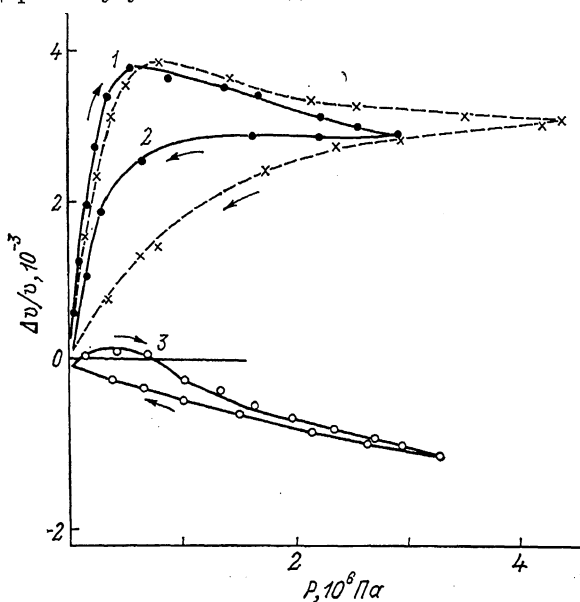


Рис. 2. Гистерезис скорости поперечной волны ($u_t \perp P$) при начальных циклах нагрузки (1, 2) и после многократной нагрузки (3).

$v(P)$, а с другой стороны, усилились процессы эмиссии и адсорбции кислорода [11], что отразилось на температурной зависимости скорости звука. Это влияние проявилось прежде всего в области неустойчивости, которая, как показано в ряде работ [3], лежит для керамики $YBa_2Cu_3O_x$ в температурном диапазоне от 60 до 220 К.

Для образцов № 2 и 3 зависимость $v(P)$ с самого начала была линейной и циклирование по давлению не изменяло температурной зависимости

скорости звука (рис. 1, кривая 3). По-видимому, контакты между кристаллитами в них были более прочными и прикладываемые давления были далеки от пределов разрушения.

Однако представленные в таблице производные упругих модулей второго порядка по давлению и рассчитанные по формулам (1) эффективные упругие модули τ_i третьего порядка, скорее всего, отражают свойства структуры исследуемых образцов, а не свойства кристаллической решетки материала ВТСП. В частности, эффективный упругий модуль C_{111} для образцов № 2 и 3 оказался положительным, хотя обычно для твердых тел $C_{111} < 0$. Чтобы иметь возможность сравнения с другими работами, нами рассчитывались производные упругих модулей второго порядка по гидростатическому давлению по известным формулам [9]

$$dC_{11}/dP = -1 - 2C_{11}(S_{11} + 2S_{12}) - (S_{11} + 2S_{12})(C_{111} + 2C_{112}),$$

$$dC_{44}/dP = -1 - 2C_{44}(S_{11} + 2S_{12}) - (S_{11} + 2S_{12})(C_{144} + \frac{1}{2}(C_{11} - C_{112})). \quad (2)$$

Как видно из таблицы, для керамики ВТСП имеет место большой разброс данных, связанный с особенностями структуры образцов. Уменьше-

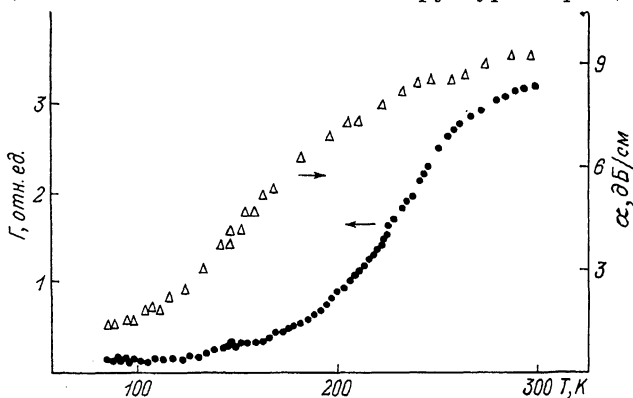


Рис. 3. Температурная зависимость нелинейного акустического параметра Γ и затухания α продольной волны ($f=6$ МГц).

ние скорости звука с давлением, полученное в наших экспериментах, связано, скорее всего, с большим изменением плотности образцов за счет сокращения объема пор. Действительно, изменение скорости звука под действием давления можно записать в виде

$$\frac{dn}{dP} = \frac{1}{2} \left(-\frac{C}{\rho^2} \frac{d\rho}{dP} + \frac{1}{\rho} \frac{dC}{dP} \right), \quad (3)$$

где производная $d\rho/dP$ обусловлена как сжатием твердотельной матрицы, так и сокращением объема пор. В крупнозернистой керамике последний эффект может превышать все остальные, в том числе и увеличение модулей упругости при сжатии. Другой причиной может быть особенность каркасной структуры керамики, состоящей из крупных микрочастиц в форме пластинок. Упругие свойства каркасной структуры, как показано в [12], резко отличаются от упругих свойств сплошной среды; так, например, коэффициент Пуассона в них может иметь отрицательный знак.

Акустическая нелинейность керамики, определяемая по эффекту генерации второй гармоники, может помимо решеточной нелинейности обуславливаться гранулярностью структуры; в то же время нелинейный механизм, связанный с изменением объема пор, здесь отсутствует. Хотя абсолютные измерения модулей упругости третьего порядка при наблюдении второй гармоники затруднительны из-за ошибок, связанных с точным определением величины акустической деформации, однако по порядку величины нелинейность керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при комнатной температуре совпадает с нелинейностью сегнетоэлектрических кристаллов типа тригли-

цинсульфата вдали от фазового перехода. Для продольной волны нами измерялась температурная зависимость второй гармоники. Поскольку измерения проводились в широком интервале температур, для выделения эффекта были связаны с процессом замерзания склейки, измерения проводились одновременно по двум каналам — для основной частоты и второй гармоники. Полагая зависимость затухания от частоты близкой к линейной, что наблюдалось в эксперименте (см. таблицу и рис. 3), и пренебрегая температурной зависимостью скорости звука, получим

$$u_{2\omega}|_{x=l} = \frac{\Gamma}{8} k^2 u_{\omega}^2|_{x=0} \frac{e^{-2\alpha_{2\omega}l} - e^{-\alpha_{2\omega}l}}{2\alpha_{\omega} - \alpha_{2\omega}} \rightarrow \frac{\Gamma}{8} k^2 u_{\omega}^2|_{x=l}, \quad (4)$$

где $\Gamma = (C_{111} + C_{11})/C_{11}$. В этом случае отношение амплитуды сигнала второй гармоники к квадрату амплитуды первой гармоники (гармоник, снимаемых с приемного преобразователя при $x=l$) сразу дает величину, пропорциональную Γ .

Результаты для образца № 2 приведены на рис. 3. Для сравнения приведена также зависимость акустического затухания от температуры в том же образце, для которого в пределах ошибок наших измерений релаксационные пики не наблюдаются. Нами обнаружено резкое уменьшение нелинейного параметра Γ и коэффициента затухания α с понижением температуры без аномалий, связанных со сверхпроводящим переходом. Отсутствие гистерезиса указывает на хорошую спеченность микрокристаллитов между собой, что подтверждается существованием довольно высоких значений T_c и критического тока $j_c \sim 100$ А/см² при большой пористости образца (см. таблицу). Падение эффективной нелинейности, скорее всего, связано с дефектностью структуры керамики. К такому же эффекту приводит уменьшение подвижности дислокаций и сегнетоэластических доменов [13].

Таким образом показано, что для крупнозернистых спеченных керамик ВТСП одним из основных механизмов температурных гистерезисов физических параметров в диапазоне 77—300 К может служить образование микротрещин в приконтактных областях зерен, облегчающее миграцию кислорода. Нелинейные акустические свойства и их температурная зависимость определяются структурой керамики, что позволяет использовать эти эффекты для контроля качества ВТСП керамик.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Кобелев Н. П., Кондаков С. Ф. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 57—62.
- [2] Evert S., Guo S., Lemmens P., Stellmach F., Wynants J., Arit G., Bonnenberg D., Kliem H., Comberg A., Passing H. // Sol. St. Commun. 1987. V. 64. N 8. P. 1153—1156.
- [3] Мамсурова Л. Г., Пигальский К. С., Сакун В. П., Щербакова Л. Г., Грабой И. Е., Кайль А. Р. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 4. С. 199—201.
- [4] Ledbetter H. // Physica C. 1989. V. 159. N 4. P. 488—490.
- [5] Almond D. P., Saunders G. A., Lambson E. F. // Supercond. Sci. Tech. 1988. V. 1. N 1. P. 163—166.
- [6] Cancurtaran M., Saunders G. A., Willis J. R., Al-Kneffaji A., Almond D. P. // Phys. Rev. B: 1989. V. 39. N 4. P. 2872—2875.
- [7] Воронов Б. Б., Коробов А. И., Моцалков В. В. // Препринт физич. фак. МГУ. М., 1990. № 1/1989.
- [8] Лебедев А. Б., Буренков Ю. А., Иванов В. И., Кардашев Б. К., Никаноров С. П., Степанов Ю. П. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 300—303.
- [9] Thurston R. N., Brugger K. // Phys. Rev. 6A. 1964. V. 133. P. 1604—1610.
- [10] Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир, 1972. С. 307.
- [11] Поздняков О. Ф., Юдин В. С., Редков Б. П., Малах Б. Т. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 5. С. 1356—1360.
- [12] Evans R. T. // J. Phys. D. 1989. V. 22. N 12. P. 1870—1876.
- [13] Nakahara S., Jin S., Tiefel T. H., Sherwood R. G. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. N 19. P. 1926—1928.