

05.4

© 1991

СЖИМАЕМОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИКЕ $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2.5}Cu_{3.5}O_x$ 

Е.С. Баланина

Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) системы  $(Bi, Pb) - Sr - Ca - Cu - O$  являются наиболее перспективными для практического применения, т.к. обладают рядом преимуществ по сравнению со всеми материалами данного класса [1]. Исследования характеристик упругости имеют прикладное значение и представляют исходные данные для проверки и совершенствования существующих модельных представлений о поведении ВТСП.

В данной работе ультразвуковым резонансным методом [2] измерен объемный модуль упругости ( $B$ ) на двух образцах в форме дисков диаметром 15 мм и толщиной 3 мм керамики состава  $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2.5}Cu_{3.5}O_x$  в интервале (85–300) К и дано теоретическое обоснование наблюдаемых аномалий.

Исследуемая ВТСП керамика получена методом твердофазного синтеза при  $\sim 840$  °С и имеет пикнометрическую плотность  $4.00$  г/см<sup>3</sup>. Фазовый состав и параметры кристаллической решетки определялись на дифрактометре ДРОН-1.5 (излучение  $CuK\alpha$ ). Рентгеновский фазовый анализ показал, что образцы являются однофазными (фаза 2233) с точностью до 5% с параметрами решетки  $a=3.82$  и  $c=37.07$  Å. Из температурной зависимости намагниченности определены температуры начала  $T_{сн}=102$  и конца  $T_{ск}=95$  К перехода в сверхпроводящее состояние. Погрешность определения относительного изменения модуля  $B$  (при доверительной вероятности  $\eta=0.95$ ) составляет  $\Delta B(T)/B \leq 0.3\%$ . Перед исследованием  $B(T)$  образец был проциклирован от комнатной температуры до 85 К и отожжен при 483 К в течение получаса.

Объемный модуль упругости (см. рис. 1) монотонно возрастает при понижении температуры и имеет ярко выраженные аномалии в виде скачка и изменения наклона при  $\sim 102, 120, 200, 255$  К. В области, близкой к сверхпроводящему переходу ( $T_c + 15 - 30$  К), аномальное отклонение наблюдали [3, 4] на зависимости  $a(T)$ ,  $c(T)$ , объема элементарной ячейки, модуля Юнга и внутреннего трения, что согласуется с полученными данными по модулю  $B$ . Данная аномалия наблюдалась [5] также для сверхпроводящих окисных керамик на основе  $Y$  и  $Tl$ . На основании исследования  $a(T)$ ,  $c(T)$ , скорости и затухания звука, теплоемкости, ИК-спектров сделано предположение [6], что в окрестности 200 К происходит упорядоченное смещение атомов  $Bi$  и  $O$  вдоль

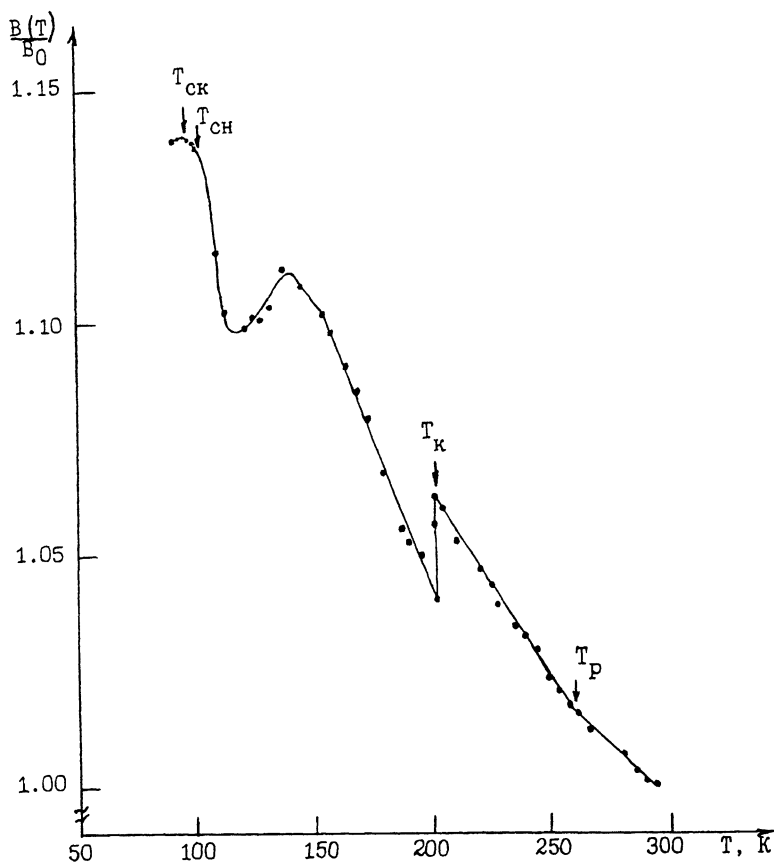


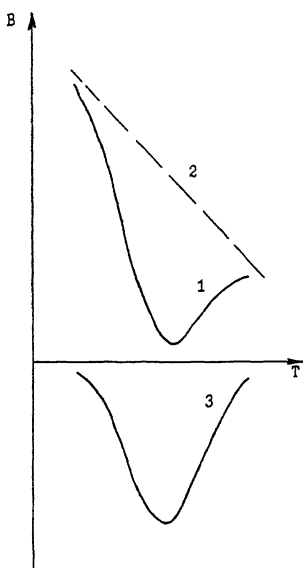
Рис. 1. Температурная зависимость приведенного объемного модуля упругости.  $B_0 = 30.0$  ГПа.

направлений  $\langle 110 \rangle$  из высокотемпературных позиций в  $Bi - 0$  плоскостях с сохранением только ближнего порядка. В работе [7] сделано предположение, что аномалия при 250 К вызвана искажениями в плоскости  $li - 0$ . Эксперименты по рентгеновской дифракции установили, что симметрия решетки не меняется при охлаждении от комнатной температуры вплоть до 80 К [4, 8].

Объяснения аномалий на зависимости  $B(T)$  проведем с учетом вкладов возможных механизмов возникновения особенностей в свободную энергию  $F$ . В окрестности фазового перехода теория Ландау [9] предполагает разложимость  $F$  по степеням параметра порядка  $\eta$  и возможность ограничиться конечным числом членов разложения. Аномалии  $B(T)$  при  $T_{К} \sim 200$  и  $T_{Р} \sim 255$  К, как упоминалось выше, обусловлены сдвиговым искажением решетки

Рис. 2. Схематическая иллюстрация возникновения особенности на температурной зависимости объемного модуля упругости.

1 - полный объемный модуль упругости, 2 - решеточный вклад, 3 - вклад от распаривания биполяронов.



и в качестве  $\eta$  выберем сдвиговое искажение  $\epsilon_S$ . Термическое расширение сверхпроводника 2223 по кристаллографическим осям неодинаково [10], кристаллографические направления в контактных зонах частиц поликристаллического образца носят случайный характер, что приводит к упругой деформации кристаллитов, и, следовательно, необходимо учитывать связь между деформацией и параметром порядка. В таком случае выражение свободной энергии вблизи  $T_K$  и  $T_p$  запишется в следующем виде:

$$F(T, \epsilon_V, \epsilon_S) = F_0(T) + \frac{\alpha'(T-T_K)}{2} \epsilon_S^2 + \frac{b}{4} \epsilon_S^4 - (\varphi \epsilon_V + \beta \epsilon_V^2) \epsilon_S^2 + \frac{V_0 \epsilon_V^2}{2}, \quad (1)$$

где  $\epsilon_V$  - объемная упругая деформация,  $V_0$  - объемный модуль упругости, не связанный с фазовым переходом,  $\varphi$ ,  $\beta$  - коэффициенты, учитывающие связь между параметром порядка и деформацией. Это разложение справедливо в окрестности  $T_0$  ( $T_p$ ,  $T_K$ ), за исключением узкого интервала вблизи самой точки фазового перехода, где велика роль флуктуаций параметра порядка. Зависимость  $\epsilon_S$  от температуры и деформации определяется из условия минимальности  $F$ :

$$\epsilon_S = \pm \left[ \frac{\alpha'(T_0^* - T)}{b} \right]^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь  $T_0^* = T_0 + \frac{\gamma}{\alpha'} \epsilon_V + \frac{\beta}{\alpha'} \epsilon_V^2$  (3), т.е. деформация осуществляет перенос фазового перехода и связанных с ним аномалий по шкале температуры, что подтверждают экспериментальные результаты работ [11, 12]. Используя известное выражение для  $V = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon_V^2} \right)$  (4) и выражения (1), (2), получим перенормировку  $V_0$  ниже  $T_0^*$ :

$$B = B_0 - \frac{(\alpha')^2}{\delta} \left[ \left( \frac{\partial T_0^*}{\partial \varepsilon_V} \right)^2 + \left( \frac{\partial^2 T_0^*}{\partial \varepsilon_V^2} \right) (T_0^* - T) \right]. \quad (5)$$

Согласно выражению (5), при  $T_p \sim 255$  К  $\left( \frac{\partial T_0^*}{\partial \varepsilon_V} \right) = 0$  (см. рис. 1). Так как  $B$  всегда положительная величина, то скачок модуля  $B$  при  $T \sim 200$  К имеет отрицательное значение, что и наблюдается в эксперименте. Следует отметить, что при такой перенормировке  $B(T)$  можно определить характер зависимости температуры фазового перехода по температурной зависимости модуля упругости.

Так, в частности, для  $T_K \sim 200$  К, как видно из рис. 1,  $\frac{\partial^2 T_K^*}{\partial \varepsilon_V^2} < 0$  и, следовательно, на зависимости  $T_K(\varepsilon_V)$  будет наблюдаться минимум при  $\varepsilon_V^* = \frac{\partial T_K^*}{\partial \varepsilon_V} / \frac{\partial^2 T_K^*}{\partial \varepsilon_V^2}$ .

Предшествующую сверхпроводящему переходу особенность на модуле  $B$  при использовании биполярного механизма сверхпроводимости можно объяснить частичным распариванием биполяронов [13, 14]. В биполяронном кристалле зонная структура представляет собой две узкие зоны - поляронную и биполяронную, разделенные щелью  $\Delta$  (энергия связи биполярона). Пренебрежем шириной обеих зон по сравнению с  $\Delta$ , т.е. в простейшем приближении имеем дело с двухуровневой моделью.

Свободная энергия системы имеет вид [15]:

$$F = \frac{N}{2} \left[ 2E_p - \frac{\Delta}{2} - T \ln \left( 2 \operatorname{ch} \frac{\Delta}{2T} \right) \right], \quad (6)$$

где  $N$  - полное число поляронов,  $E_p$  - энергия полярона. Используя выражения (4), (6) и считая, что  $\Delta \sim 1/\varepsilon_V$  [14], получим добавку к  $B$ .

$$B_1 = - \frac{n}{4} \Delta^2 \left[ 2 + 2 \operatorname{th} \frac{\Delta}{2T} - \frac{\Delta}{2T} \frac{1}{\operatorname{ch}^2 \frac{\Delta}{2T}} \right], \quad (7)$$

где  $n$  - концентрация поляронов. Зависимость (7) имеет минимум при  $T \sim \frac{\Delta}{3}$ , который и наблюдается при  $T \sim 120$  К, что схематично показано на рис. 2.

На температурной зависимости  $B$  (см. рис. 1) при  $T_C$  не наблюдается скачка смягчения, предсказываемого термодинамическим анализом в рамках теории среднего поля. В рамках теории биполяронной сверхпроводимости при  $T_C$ , согласно работе [16], наблюдается изменение наклона в скорости звука (происходит ужесточение решетки). Вследствие недостаточного количества экспериментальных данных в сверхпроводящем состоянии, трудно судить о характере поведения модуля  $B$ .

Подводя итог, следует подчеркнуть, что сверхпроводящему переходу предшествует постепенное частичное спаривание поляронов, которое приводит к аномальной зависимости  $V(T)$ . Предложенная перенормировка  $V$  в области  $T_K$  и  $T_P$  объясняет экспериментально наблюдаемый гистерезис.

Автор благодарен Ю.Ф. Бычкову за постоянное внимание к работе, В.Н. Яльцеву за обсуждение ряда вопросов, В.П. Жукову за ценные замечания и обсуждение работы в целом.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Васильев В.Н., Наумчик В.Д., Белопольская Т.В., Трофимов В.Б., Волков М.П., Егоров А.И. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 1. С. 169-176.
- [2] Баланкин А.С., Бычков Ю.Ф., Яковлев Е.И. // ФММ. 1983. Т. 56. № 1. С. 128-133.
- [3] Chen X., Shen H., Wang Y. // Modern Physics Letters B. 1989. V. 3. N 16. P. 1241-1246.
- [4] Yuan S.L., Guan W.Y., Chen Z.J., Huang Y.L., Jia Y.B., Zheng J.Q., Zhu B., Wang W., Zheng G.G. // Modern Physics Letters B. 1989. V. 3. N 9. P. 685-693.
- [5] Wang Y., Wu J., Shen H., Zhu J., Chen X., Yan Y., Zhao Z. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 13. P. 8981-8985.
- [6] Yusheng H., Jiong X., Hsin W., Aisheng H., Jincang Z., Fanggao C. // Physica C. 1989. V. 161. N 2. P. 226-232.
- [7] Reddy P.V., Ramana Y.V. // Solid State Commun. 1990. V. 74. N 5. P. 377.
- [8] Wang Y., Chen X., Shen H., Sun L. // Physica C. 1989. V. 162-164. P. 456-457.
- [9] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 583 с.
- [10] Журов В.В., Иванов С.А., Буш А.А., Романов Б.Н. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 10. Ч. 1. С. 2258-2266.
- [11] Yusheng H., Sihan L., Jiong X., Aisheng H., Jincang Z., Fanggao C., Chongle W., Zahni S., Jiankai H., Qianlin Z. // J. Phys. Condens. Matter. 1991. V. 2. P. 1841-1852.

- [12] Fukami T., Youssef A., Horie Y., Mase S. // Physica, 1989. V. 161. P. 34-38.
- [13] Alexandrov A.S. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 1. P. 924-927.
- [14] Alexandrov A.S., Ranninger J. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 4. P. 1796-1801.
- [15] Александров А.С., Корнилович П.Э., Шевченко А.Д., Шутьженко А.А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 1. С. 303-305.
- [16] Alexandrov A.S., Ranninger J. // Physica C. 1989. V. 157. P. 367-371.

Поступило в Редакцию

27 июня 1991 г.

В окончательной редакции

4 октября 1991 г.