

УДК 537.311.3

ЭФФЕКТИВНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ АНИЗОТРОПНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

Ю. А. Дрейзин, А. М. Дыхне, Т. Ю. Лисовская

Методом эффективной среды найдены выражения для тензора эффективной проводимости $\hat{\sigma}$ анизотропного поликристалла с текстурой в двумерном и трехмерном случаях.

В последнее время в связи с разработкой новых сверхпроводящих материалов с высокими T_c на основе окислов с металлической проводимостью (керамик, пленок) с сильной анизотропией физических свойств составляющих их зерен возник ряд вопросов о зависимости свойств среды как целого от организации элементарных структурных элементов в ней.

Как известно, монокристаллы соединений $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (фаза 123), $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ и $Bi_2Sr_2CaCu_2O$ обладают сильной анизотропией многих макроскопических свойств (критических полей H_{c1} , H_{c2} , критических токов J_c , проводимости $\hat{\sigma}$, упругих модулей и т. д.). Так, для монокристаллов соединений 123 отношение σ_{ab}/σ_c при температуре 100 К равно приблизительно 30 [1, 2] (здесь σ_{ab} — проводимость в плоскости, содержащей атомы Cu и O; σ_c — проводимость в перпендикулярном направлении). Экспериментально установлено также, что с точностью до погрешности эксперимента обе проводимости в плоскости ab : σ_a и σ_b равны (надо учесть, что пока не научились делать пригодные для надежных измерений электропроводности однодоменные монокристаллы, т. е. без плоскостей двойникования, сбивающих упорядоченную в плоскости ab структуру, хотя первые сообщения на эту тему говорят о том, что для однодоменных монокристаллов в плоскости ab могут наблюдаться две разные проводимости $\sigma_a \neq \sigma_b$ [3]).

Керамики и поликристаллические пленки, как показывают многочисленные электронно-микроскопические исследования, образуются из маленьких монокристаллов, примыкающих друг к другу или сросшихся между собой. Способ контакта, плотность упаковки и ориентация этих кристаллитов в значительной степени определяются технологией изготовления этих керамик и пленок.

Поставим задачу определения эффективной проводимости плотноупакованной системы изометрических анизотропных кристаллитов, не вводя дополнительных контактных сопротивлений между зернами (их роль будет обсуждена в конце статьи).

Точное (скажем, на ЭВМ) решение этой задачи требует очень большого объема информации о статистических и геометрических свойствах среды, которыми обычно не располагают. Поэтому для полуколичественного решения этой задачи нужно выделить основные параметры и выбрать приближенный метод решения. В определении эффективной проводимости таким методом является развитый еще Максвеллом [4] метод эффективной среды. Мы его применим к особенностям нашей задачи — тензорному характеру проводимости, задаваемому текстурой среды.

Будем считать, что электропроводность каждого кристаллита задается тензором $\hat{\sigma}^i$, главные значения которого равны σ_1^i и σ_2^i (двумерный случай) и $\sigma_1^i = \sigma_2^i, \sigma_3^i$ (трехмерный случай). Тензор внешней по отношению к кристаллиту среды равен $\hat{\sigma}^e$.

Сначала представим себе, что поле внутри включения направлено по одной из главных осей внутреннего тензора проводимости, например ξ (рис. 1, 2). Тогда формально внутреннюю среду можно считать изотропной с проводимостью, равной соответствующему главному значению тензора внутренней проводимости (в нашем случае — σ_1^i), и, спроектировав внутреннее поле F на внешние оси и преобразовав, как обычно, внешнюю по отношению к кристаллиту среду в изотропную, найдем соотношение между F_ξ и E_x, E_y, E_z . Аналогичные соотношения получим, направляя внутреннее поле по остальным главным осям тензора внутренней проводимости. Просуммировав проекции поля F на главные внешние оси

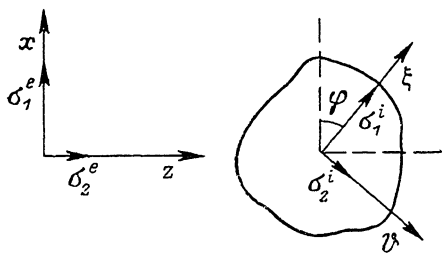


Рис. 1. Двумерный случай.

Направления главных осей тензоров проводимости внутри включения $\hat{\sigma}^i$ (ξ, η — главные оси; σ_1^i, σ_2^i — главные значения) и вне включения — $\hat{\sigma}^e$ (главные оси x, z , главные значения — σ_1^e, σ_2^e).

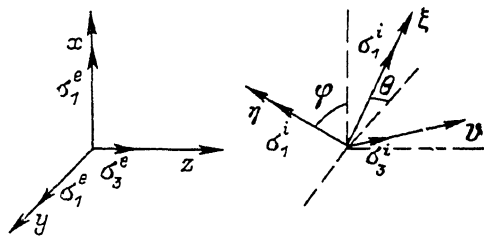


Рис. 2. Трехмерный случай.

Направления главных осей тензора проводимости внутри включения $\hat{\sigma}^i$ (ξ, η, ζ — главные оси; $\sigma_1^i, \sigma_2^i, \sigma_3^i$ — главные значения) и вне включения $\hat{\sigma}^e$ (x, y, z — главные оси; $\sigma_1^e, \sigma_2^e, \sigma_3^e$ — главные значения). φ — угол в плоскости $x\eta$ между осью x и осью η ; θ — угол между осью ζ и плоскостью $x\eta$.

x, y, z , получим соотношение между внешним полем на бесконечности E и внутренним полем F . Внутреннее поле затем усредняется по всем ориентациям включения с функцией распределения f , соответствующей выбранной текстуре, и приравнивается внешнему полю E .

Метод эффективной среды не позволяет получить правильную картину протекания тока в системе сильно анизотропных (геометрически) кристаллитов: в двумерных и трехмерных поликристаллах, составленных из таких кристаллитов, существуют области, где линии тока «наворачиваются» на вершину или ребро кристаллита (так называемые аттракторы). Эти области определяют проводимость поликристалла и основное тепловыделение [5]. Но в простейших случаях метод эффективной среды позволяет по порядку величины правильно найти эффективные характеристики системы. Иногда решение, полученное таким методом, совпадает с точным, как это имеет место в ситуации с анизотропными двумерными поликристаллами. Проводимость такого поликристалла при хаотическом распределении кристаллитов равна [6]

$$\sigma^e = \sqrt{\sigma_1^i \sigma_2^i}. \quad (1)$$

Для трехмерного поликристалла точного решения задачи об определении проводимости нет. Метод эффективной среды позволяет для поликристалла, составленного из двухосных кристаллитов с сильной анизотропией проводимостей ($\sigma_1^i = \sigma_2^i \gg \sigma_3^i$), оценить проводимость

$$\sigma^e = \sigma_1^i / 2. \quad (2)$$

1. Двумерные поликристаллы с текстурой

Пусть главные оси тензора проводимости включения ξ и η повернуты на угол φ относительно главных осей тензора проводимости внешней среды x, z .

Приведение внешней среды к изотропной превращает круглое включение в эллиптическое с факторами деполяризации

$$n_x = \sqrt{\sigma_2^e} / (\sqrt{\sigma_1^e} + \sqrt{\sigma_2^e}), \quad n_z = \sqrt{\sigma_1^e} / (\sqrt{\sigma_1^e} + \sqrt{\sigma_2^e}). \quad (3)$$

Связь между компонентами поля внутри включения F_α и в среде E_k имеет вид

$$E_k = F_\alpha a_{k\alpha} [1 + (\sigma_{\alpha\alpha}^e / \sigma_k^e - 1) n_k], \quad k = x, z, \alpha = \xi, \delta \quad (4)$$

($a_{k\alpha}$ — матрица косинусов углов между осями k и α ; по индексу α проводится суммирование). После перехода в правой части выражения (4) к координатам, связанным с главными осями тензора проводимости среды, получаем следующие выражения для связи между компонентами внутреннего и внешнего полей:

$$F_x = \frac{1}{D} \left\{ E_x \left[1 - \frac{\sigma_1^e - \sigma_2^e}{\sigma_2^e} n_x \right] - E_z \sin \varphi \cos \varphi n_x \frac{\sigma_1^e - \sigma_2^e}{\sigma_1^e} \right\},$$

$$F_z = \frac{1}{D} \left\{ E_z \left[1 - \frac{\sigma_1^e - \sigma_2^e}{\sigma_1^e} n_x \right] - E_x \sin \varphi \cos \varphi n_x \frac{\sigma_1^e - \sigma_2^e}{\sigma_2^e} \right\}, \quad (5)$$

где

$$D = \left[1 + \left(\frac{\sigma_1^e}{\sigma_1^e} - 1 \right) n_x \right] \left[1 + \left(\frac{\sigma_2^e}{\sigma_2^e} - 1 \right) n_x \right] \cos^2 \varphi +$$

$$+ \left[1 + \left(\frac{\sigma_2^e}{\sigma_1^e} - 1 \right) n_x \right] \left[1 + \left(\frac{\sigma_1^e}{\sigma_2^e} - 1 \right) n_x \right] \sin^2 \varphi. \quad (6)$$

Поскольку $\langle F \rangle = E$, решение системы, полученной из (5) с учетом (6), есть тензор с главными значениями σ_1^e (σ_1^i , σ_2^i) и σ_2^e (σ_1^i , σ_2^i).

Усреднение $\langle \dots \rangle$ можно проводить с любой нормированной функцией распределения $f(\varphi)$, задающей преимущественное расположение кристаллитов (текстуру). После усреднения (5)–(6) решение системы можно всегда получить численно. В предельном случае $f(\varphi) = 1$ (статистически изотропный случай) ее решение $\sigma_1^e = \sigma_2^e = \sqrt{\sigma_1^i \sigma_2^i}$ (см. (1)). В противоположном предельном случае $f(\varphi) = \delta(0)$ (монокристалл) $\sigma_1^e = \sigma_1^i$, $\sigma_2^e = \sigma_2^i$.

Приведем еще одно решение, полученное усреднением (5) для случая двух возможных ориентаций кристаллитов $+\varphi_0$ и $-\varphi_0$ («паркетное» расположение главных осей тензора проводимости)

$$f(\varphi) = \begin{cases} 1/2, & \varphi = \pm \varphi_0, \\ 0, & \varphi \neq \pm \varphi_0. \end{cases} \quad (7)$$

Тогда эффективная проводимость анизотропна, главные значения тензора равны

$$\sigma_1^e = \sqrt{\sigma_1^i \sigma_2^i} \frac{1 + \sqrt{\sigma_1^i / \sigma_2^i} \cos^2 \varphi_0 + \sqrt{\sigma_2^i / \sigma_1^i} \sin^2 \varphi_0}{1 + \sqrt{\sigma_1^i / \sigma_2^i} \sin^2 \varphi_0 + \sqrt{\sigma_2^i / \sigma_1^i} \cos^2 \varphi_0},$$

$$\sigma_2^e = \sqrt{\sigma_1^i \sigma_2^i} \frac{1 + \sqrt{\sigma_2^i / \sigma_1^i} \cos^2 \varphi_0 + \sqrt{\sigma_1^i / \sigma_2^i} \sin^2 \varphi_0}{1 + \sqrt{\sigma_2^i / \sigma_1^i} \sin^2 \varphi_0 + \sqrt{\sigma_1^i / \sigma_2^i} \cos^2 \varphi_0}. \quad (8)$$

При малых углах $\varphi_0 \ll 1$ и $\sigma_1^i \gg \sigma_2^i$ выражение для эффективных проводимостей (8) имеет вид

$$\sigma_1^e = \frac{\sigma_1^i}{1 + \sqrt{\sigma_1^i / \sigma_2^i} \varphi_0^2}, \quad \sigma_2^e = \sigma_2^i (1 + \sqrt{\sigma_2^i / \sigma_1^i} \varphi_0^2). \quad (9)$$

Легко показать, что эти результаты легко обобщаются на случай, когда главные оси тензора электропроводности кристаллита ξ направлены в среднем по оси x , а функция распределения $f(\varphi)$, задающая текстуру, — острая (например, задаваемая нормальным распределением) с дисперсией $\overline{\varphi^2} \ll 1$. Тогда в формулах (9) нужно вместо φ_0^2 подставить $\overline{\varphi^2}$ — среднее квадратичное отклонение от оси x . При $\overline{\varphi^2} \ll \sqrt{\sigma_2^i / \sigma_1^i}$

$$\sigma_1^e = \sigma_1^i - \sqrt{\sigma_1^i \sigma_2^i} \overline{\varphi^2}, \quad \sigma_2^e = \sigma_2^i + \sqrt{\sigma_1^i \sigma_2^i} \overline{\varphi^2}. \quad (10)$$

2. Трехмерные поликристаллы с текстурой

Тем же методом будем искать решение $\sigma_{1, 2, 3}^i$ ($\sigma_1^i = \sigma_2^i, \sigma_3^i, f$) в случае трехмерного поликристалла, состоящего из анизотропных двухосных зерен с заданной текстурой. Уравнения, связывающие компоненты поля внутри и вне включения, имеют по-прежнему вид (4), где α пробегает значения ξ, ϑ, η , а $k - x, y, z$. Матрица $\hat{a}_{k\alpha}$ в силу изотропии тензора $\hat{\delta}^i$ в плоскости главных осей ξ и η (главные значения $\sigma_1^i = \sigma_2^i$) будет иметь вид

$$a_{k\alpha} = \begin{pmatrix} \cos \theta \sin \varphi & -\cos \theta \cos \varphi & \sin \theta \\ \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \theta \sin \varphi & \sin \theta \cos \varphi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (11)$$

(смысл углов θ и φ ясен из рис. 2).

Факторы деполяризации в этом случае равны

$$\begin{aligned} n_x = n_y &= \frac{\sigma_1^i}{2(\sigma_1^i - \sigma_3^i)} - \frac{\sigma_3^i \sqrt{\sigma_1^i}}{4(\sigma_1^i - \sigma_3^i)^{3/2}} \ln \frac{\sqrt{\sigma_1^i} + \sqrt{\sigma_1^i - \sigma_3^i}}{\sqrt{\sigma_1^i} - \sqrt{\sigma_1^i - \sigma_3^i}}, \\ n_z &= \frac{\sigma_3^i \sqrt{\sigma_1^i}}{2(\sigma_1^i - \sigma_3^i)^{3/2}} \ln \frac{\sqrt{\sigma_1^i} + \sqrt{\sigma_1^i - \sigma_3^i}}{\sqrt{\sigma_1^i} - \sqrt{\sigma_1^i - \sigma_3^i}} - \frac{\sigma_3^i}{\sigma_1^i - \sigma_3^i}. \end{aligned} \quad (12)$$

Решая систему относительно компонент внутреннего поля F_x, F_y, F_z и усредняя по углу φ (в плоскости хорошей проводимости), получаем

$$\begin{aligned} \langle F_x \rangle_\varphi = \langle F_y \rangle_\varphi &= \frac{1}{D} E_x \left[b_1 b_4 \cos^2 \theta + \frac{b_3 (b_1 + b_2)}{2} \sin^2 \theta \right], \\ \langle F_z \rangle_\varphi &= \frac{b_1}{D} E_x [b_1 \cos^2 \theta + b_2 \sin^2 \theta], \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$D = b_1^2 b_4 \cos^2 \theta + b_1 b_2 b_3 \sin^2 \theta, \quad (14)$$

$$\begin{aligned} b_1 = 1 - n_x (1 - \sigma_1^i / \sigma_3^i), \quad b_2 = 1 - n_x (1 - \sigma_2^i / \sigma_3^i), \quad b_3 = 1 - n_x (1 - \sigma_1^i / \sigma_3^i), \\ b_4 = 1 - n_x (1 - \sigma_2^i / \sigma_3^i). \end{aligned} \quad (15)$$

Усреднение в (13) по углу θ с нормированной функцией $f(\theta)$, зависящей только от угла θ , приводит к системе двух уравнений с двумя неизвестными σ_1^i и σ_3^i

$$\begin{aligned} \int_0^\pi f(\theta) \sin \theta \frac{b_1 b_4 \cos^2 \theta + \frac{b_3 (b_1 + b_2)}{2} \sin^2 \theta}{b_1^2 b_4 \cos^2 \theta + b_1 b_2 b_3 \sin^2 \theta} d\theta = 1, \\ \int_0^\pi f(\theta) \sin \theta \frac{b_1 \cos^2 \theta + b_2 \sin^2 \theta}{b_2 b_3 \sin^2 \theta + b_1 b_4 \cos^2 \theta} d\theta = 1. \end{aligned} \quad (16)$$

Эту систему можно решить численно для любой функции $f(\theta)$. Рассмотрим два предельных случая: 1) изотропный случай $f(\theta) = 1$ и $\sigma_3^i \ll \sigma_1^i$. Из (16) получаем известное решение $\sigma_1^i = \sigma_2^i = \sigma_3^i = \sigma_1^i / 2$; 2) острая функция распределения $f(\theta)$ (малые среднеквадратичные отклонения $\overline{\theta^2} \ll 1$). При $\sigma_1^i \gg \sigma_3^i$ получаем

$$\sigma_1^i = \sigma_1^i - \frac{\sigma_1^i \sigma_3^i \ln(\sigma_1^i / \sigma_3^i) \overline{\theta^2}}{4(\sigma_3^i + (\sigma_1^i / 2) \overline{\theta^2})}, \quad \sigma_3^i = \sigma_3^i + \frac{\sigma_1^i}{2} \overline{\theta^2}, \quad (17)$$

а при $\overline{\theta^2} \ll \sqrt{\sigma_3^i / \sigma_1^i}$

$$\sigma_1^i = \sigma_1^i \left(1 - \frac{\overline{\theta^2}}{4} \ln \frac{\sigma_1^i}{\sigma_3^i} \right), \quad \sigma_3^i = \sigma_3^i + \frac{\overline{\theta^2}}{2} \sigma_1^i. \quad (18)$$

Из (18) (см. также рис. 3) видно, что хорошая проводимость с увеличением угла расфокусировки медленно убывает от значения σ_1^i ($\theta^2=0$) до $\sigma_1^i/2$ ($\sqrt{\theta^2}=\pi/2$), а плохая σ_3^i быстро возрастает. В пределе полного разупорядочения обе проводимости стремятся к одной и той же величине $\sigma_1^i/2$.

Таким образом, анизотропия сопротивления керамик и пленок, образованных из анизотропных кристаллитов, — очень чувствительное свойство к степени текстуры материалов. Кроме того, как видно из формул (8), (18), хорошая проводимость должна быть по порядку величины равна большей проводимости кристаллитов независимо от степени текстуры.

В керамиках соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ обычно измеряемая экспериментально электропроводность на порядок меньше, чем хорошая про-

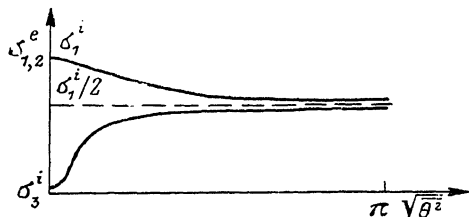


Рис. 3. Зависимость электропроводности анизотропного трехмерного поликристалла от степени текстуры.

По оси абсцисс фактически отложена условная функция распределения. Точка $\theta^2=0$ соответствует монокристаллу или полностью упорядоченному расположению кристаллитов в поликристалле. Точка $\sqrt{\theta^2}=\pi/2$ соответствует хаотическому расположению кристаллитов (изотропный случай).

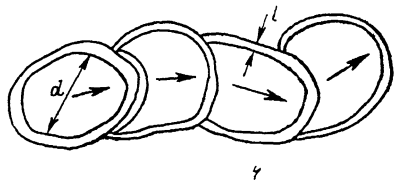


Рис. 4. Протекание тока по системе зерен с оболочками, имеющими малую проводимость.

Стрелками указаны направления хорошей проводимости.

димостью монокристалла (для монокристаллов обычно $\sigma_{ab} \sim 0.01$, а для керамики $\sigma \sim 0.001$ $\text{мкОм}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$; оба значения соответствуют температуре 100 К). Учет пористости, равной в обычных керамиках 5—10 %, приводит к уменьшению проводимости на 15—20 % (оценку можно провести по формулам Одилевского [7], считая поры сферическими включениями с нулевой проводимостью).

Можно предположить, что в данном случае сопротивление керамики определяется в основном границами зерен, на которых осаждается аморфизованная фаза или фазы с неосновным составом. Во всех случаях проводимость оболочки зерна меньше проводимости самого зерна.

По оценкам авторов работы [8], толщина этих оболочек l колеблется от 0.1 до 0.01 мкм при диаметре зерен $d \sim 1 \div 5$ мкм (рис. 4). Расчет по формулам Максвелла-Гарнета [9] для проводимости систем, образованных проводящими эллипсоидами в плохопроводящей оболочке, показывает, что эффективная проводимость среды имеет в этом случае вид

$$\sigma^e \sim \sigma_1^i \sigma_{gp} / [\sigma_{gp} + (l/d) \sigma_1^i], \quad (19)$$

откуда, пользуясь приведенными выше значениями l и d , получаем $\sigma_{gp} \sim 10^{-3} \sigma_1^i$.

Таким образом, чтобы измерения проводимости керамики могли дать информацию о текстуре и проводимости материала кристаллитов, нужно избавиться от плохопроводящих оболочек.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Tozer S. W., Kleissner A. W., Penny T., Kaiser D., Holtzberg F. H. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 1768—1771.
- [2] Hagen S. J., Jing T. W., Wang Z. Z., Ong N. P. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 14. P. 7928—7931.
- [3] Веркин Б. И., Дмитриев В. М., Дикин Д. А., Космына М. Б., Миткевич В. В., Приходько О. Р., Прокопович С. Ф., Светлов В. Н., Семиноженко В. П., Христенко Е. В., Чурилов Г. Е. // ФНТ. 1988. Т. 14. № 2. С. 218—221.

- [4] Maxwell J. C. Oxford, 1904. 205 p.
- [5] Дрейзин Ю. А., Дыхне А. М. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. № 5. С. 1756—1760.
- [6] Дыхне А. М. // ЖЭТФ. 1970. Т. 59. № 7. С. 110—115.
- [7] Оделевский В. И. // ЖТФ. 1951. Т. 21. № 6. С. 667—677.
- [8] Verhoeven J. D., Bevolo A. J., McCallum R. W., Gibson E. D., Noack M. A. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 9. P. 745—748.
- [9] Maxwell Garnett J. C. // Phil. Trans. Roy. Soc. 1904. V. 203. P. 385—391.

Институт высоких температур
АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
26 декабря 1988 г.

