Физика низких температур, 1995, т. 21, № 5, с. 475–497 УДК 538.945; 538.951

Модули упругости и низкотемпературные аномалии акустических свойств высокотемпературных сверхпроводников

(Обзор)

С. В. Лубенец, В. Д. Нацик, Л. С. Фоменко

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47

Статья поступила в редакцию 5 октября 1994 г., после переработки 16 ноября 1994 г.

Представлены экспериментальные данные об упругих постоянных широкого класса монокристаллов и керамик металлооксидных соединений La_2CuO_4, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, Bi(Pb)–Sr–Ca–Cu–O, а также о величинах скоростей распространения продольных и поперечных упругих колебаний в этих материалах. Приведены упругие модули изотропных поликристаллов, вычисленные путем усреднения модулей упругости монокристаллов соответствующих материалов, и температуры Дебая, вычисленные с использованием эмпирических значений скоростей акустических волн. Систематизированы и обобщены сведения о низкотемпературных аномалиях акустических свойств монокристаллов и керамик ВТСП: релаксационные пики поглощения упругих колебаний, гистерезис температурной зависимости модулей упругости, особенности упругих характеристик вблизи температуры сверхпроводящего перехода. Обсуждены первые результаты, полученные при исследовании упругих свойств фуллерена C_{60}.

Наведено експериментальні дані про пружні сталі широкого класу монокристалів та керамік металооксидних сполук La_2CuO_4, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, Bi(Pb)–Sr–Ca–Cu–O, а також дані про величини шкидкостей розповсюдження поздовжних та поперечних пружних хвиль в цих матеріалах. Наведено пружні модулі ізотропних полікристалів, обчислені шляхом усереднення модулів пружності монокристалів відповідних матеріалів, і температури Дебая, обчислені на базі емпіричних значень швидкостей акустичних хвиль. Систематизовано і узагальнено знання про низькотемпературні аномалії акустичних властивостей монокристалів і керамік ВТНП: релаксаційні піки поглинання пружних коливань, гістерезис температурної залежності модулів пружності, особливості пружних характеристик поблизу температури надпровідного переходу. Обмірковано перші результати в дослідженні пружних властивостей фулерена C_{60}.

Содержание

Введение

Перовскиты и перовскитоподобные соединения обладают целым рядом интересных физических свойств [1–3], среди которых наиболее замечательным является высокотемпературная сверхпроводимость (ВТСП). После открытия ВТСП в 1986 г. [4] началось всестороннее и систематическое изучение широкого класса металлооксидов с использованием всего методического арсенала, накопленного в физике твердого тела и физическом материаловедении. Среди этих исследований заметное место принадлежит изучению механической податливости и прочности ВТСП соединений, а также связи механических параметров с особенностями решеточной, электронной и магнитной структур этих материалов и особенностями морфологии образцов.

Актуальность и важность этого направления исследований определяется двумя обстоятельствами. Во-первых, механические параметры материалов и особенности их поведения при изменении внешних условий необходимо знать для выработки критериев их использования в различных технических устройствах и совершенствования технологии получения образцов с нужными свойствами. Во-вторых, оказалось, что для металлооксидов механические свойства и их связь со сверхпроводимостью, электронными, магнитными и другими физическими свойствами существенно отличаются от таковых для традиционных материалов, поэтому данная проблема приобрела также и фундаментальный физический интерес.

Уже в первых работах были установлены повышенная хрупкость, низкая пластичность, большой разброс значений модулей упругости ВТСП материалов, что представляет серьезные ограничения при их внедрении в технику и микроэлектронику. В данном случае отчетливо проявилась фундаментальная связь механических свойств с особенностями химической связи, кристаллической и дефектной структурами твердого тела. Высокотемпературные сверхпроводники являются сложными многокомпонентными металлооксидными системами, они кристаллизуются в сильно анизотропную слоистую кристаллическую решетку типа перовскита. Химический состав, преимущественно ионный характер связи между частицами и тип решетки в первую очередь определяют механические свойства высокотемпературных сверхпроводников, особенно при низких температурах. Второй фактор, а именно дефектная структура, является в значительной мере технологическим и по этой причине в определенной степени поддается корректировке путем изменения режимов приготовления и обработки.

Широкое распространение получила сравнительно простая керамическая технология создания ВТСП материалов путем прессования синтезированных мелкодисперсных порошков и последующего спекания прессовок при высоких температурах на воздухе или в кислородной среде. Платой за простоту технологии являются хорошо известные недостатки: керамические изделия, получаемые в виде таблеток, брусков, колец и т.д., характеризуются, как правило, неоднородностью состава и плотности по объему, наличием локальных внутренних напряжений, содержат поры, микротрещины, имеют гетерогенную структуру с развитой сетью межзеренных, межфазных и двойниковых границ. Все это отрицательно сказывается на эксплуатационных свойствах керамики, резко снижает ее упругие, пластические, прочностные характеристики и их стабильность, особенно в условиях многократного термоциклирования, характерного для функционального применения этих материалов. Поэтому исследование механических характеристик керамик наряду с изучением структуры, состава, сверхпроводящих свойств монокристаллов представляет значительный практический интерес, является необходимым для совершенствования технологии и поиска оптимальных режимов получения качественных, структурно стабильных ВТСП материалов, способных длительное время сохранять механическую целостность и необходимые параметры сверхпроводимости.

Как сверхпроводники эти материалы отличаются нетривиальной связью явления сверхпроводимости, критических параметров сверхпроводящего перехода и сопутствующих ему изменений электрофизических и диамагнитных свойств с химическим составом, фазовым состоянием решетки и магнитной подсистемы, морфологией монокристаллов и керамик. В частности, хорошо известна особая роль нестехиометрического кислорода в ВТСП соединениях, механических доменов (двойников) в монокристаллах и зернах керамики, химического состава и структуры границ зерен в керамиках различных ВТСП.

Следует отметить, что всестороннее изучение свойств металлооксидов не замыкается только на проблеме высокотемпературной сверхпроводимости, оно оказалось значительно шире и содержательней в общефизическом плане. Многократно обсуждались аномалии физико-механических свойств ВТСП материалов, связанные с низкотемпературными структурными процессами, обусловленными диффузией и кооперативным перемещением кислородных вакансий между различными позициями в элементарной ячейке. Появились свидетельства существования в ВТСП соединениях совокупности низкотемпературных фазовых переходов антиферромагнитного и сегнетоэлектрического типа. Особый интерес вызывают явления и эффекты, обусловленные слоистым характером структуры этих соединений, в частности особая роль атомной структуры и магнитного состояния плоскостей CuO. Эти исследования значительно расширяют понимание структурного состояния, фазовых превращений, термодинамики и кинетики спектров элементарных возбуждений в низкоразмерных твердотельных структурах и тем самым вносят значительный вклад в современную физику твердого тела в целом.

Микроскопический механизм высокотемпературной сверхпроводимости к настоящему времени однозначно не установлен. Однако появилась определенность в выборе путей решения этой проблемы, среди которых наряду с детальным изучением их электронных энергетических спектров важное место занимают исследования атомной динамики и магнитной структуры купратных плоскостей, особенности электрон-фононного взаимодействия в них и т.п. При этом наряду со сверхпроводящими металлооксидами значительный интерес представляют и так называемые базовые соединения, которые превращаются в сверхпроводники малыми изменениями химического состава: $YBa_2Cu_3O_6$, La_2CuO_4 , Re_2CuO_4 , (Re = Nd, Pr). Кроме того, несколько лет назад в проблему ВТСП наряду с изучением металлооксидов были включены и исследования свойств еще одного класса материалов — так называемых фуллеренов (C_{60} и др.).

При изучении всего многообразия перечисленных выше материалов и явлений весьма информативными и эффективными являются методы механической спектроскопии: макроскопические механические испытания монокристаллов и керамик, метод микроиндентирования, метод низкочастотного внутреннего трения (диапазон частот 1–10^5 $с^{-1}$) и метод высокочастотной акустической спектроскопии (диапазон частот 10^6–10^8 $с^{-1}$). Использование этих методов в широких температурных интервалах позволяет выявить термически активированные диффузионные и кооперативные решеточные процессы и определить их параметры (частоты попыток и энергии активации). Эти методы позволяют с высокой точностью регистрировать фазовые переходы, определять температурный ход соответствующих параметров порядка и дают информацию для определения типа и механизмов таких переходов. При изучении магнитных и сегнетоэлектрических переходов, а также при изучении собственных колебательных мод отдельных фрагментов структуры (купратных плоскостей и т. п.) дополнительные возможности акустических методов связаны с взаимной трансформацией возбуждаемых в образцах звуковых волн или электромагнитных сигналов и колебательных мод отдельных фрагментов решетки, магнитной и электронной подсистем. Известна высокая эффективность ультразвуковых методов при изучении электронных спектров металлов, в том числе величины, анизотропии и температурной зависимости энергетической щели сверхпроводников.

Модули упругости относятся к важнейшим характеристикам твердых тел, поэтому и в проблеме ВТСП их изучению уделяется большое внимание. Квазистатические значения упругих характеристик материалов, получаемые при различных механических испытаниях, необходимы при конструкционных разработках. Динамические модули упругости, измеряемые с помощью высокочастотных акустических методик, а также методов рентгеновской и нейтронной спектроскопии, содержат в себе информацию о природе сил межатомного сцепления в кристаллах, о параметрах электрон–фононного взаимодействия, их знание необходимо при анализе температурного поведения тепловых и электрофизических свойств. Установление корреляций между критической температурой сверхпроводника T_c и его упругими характеристиками может пролить свет на природу сверхпроводящего перехода. И наконец, знание упругих модулей необходимо при оценках внутренних напряжений, создаваемых дефектами структуры, сил взаимодействия между дефектами, при физическом описании процессов пластической деформации и разрушения.

Различные аспекты проблемы механических свойств ВТСП соединений ранее были освещены в обзорах [5–10]. Предлагаемый обзор продолжает и дополняет материалы этих публикаций. Значительно больше внимания, чем в предыдущих обзорах, уделено обсуждению упругих свойств несверхпроводящих металлооксидов, освещены также первые результаты, полученные при исследовании акустических явлений в фуллерене C_{60} .

1. Решеточные структуры основных ВТСП металлооксидов

Решеточные структуры металлооксидных соединений, представляющих интерес с точки зрения проблемы высокотемпературной сверхпроводимости, к настоящему времени детально изучены и освещены в многочисленных оригинальных публикациях, обзорах и монографиях (см., например, [11–14]). Однако в литературе существует определенное различие мнений в отношении некоторых тонких деталей строения элементарных ячеек ВТСП кристаллов и особенно в обозначениях составных элементов этих структур. Поэтому для удобства читателя нам представляется целесообразным представить здесь несколько общеизвестных схем элементарных ячеек тех соединений, свойства которых будут обсуждаться в обзоре (рис. 1). При этом мы стремились пользоваться

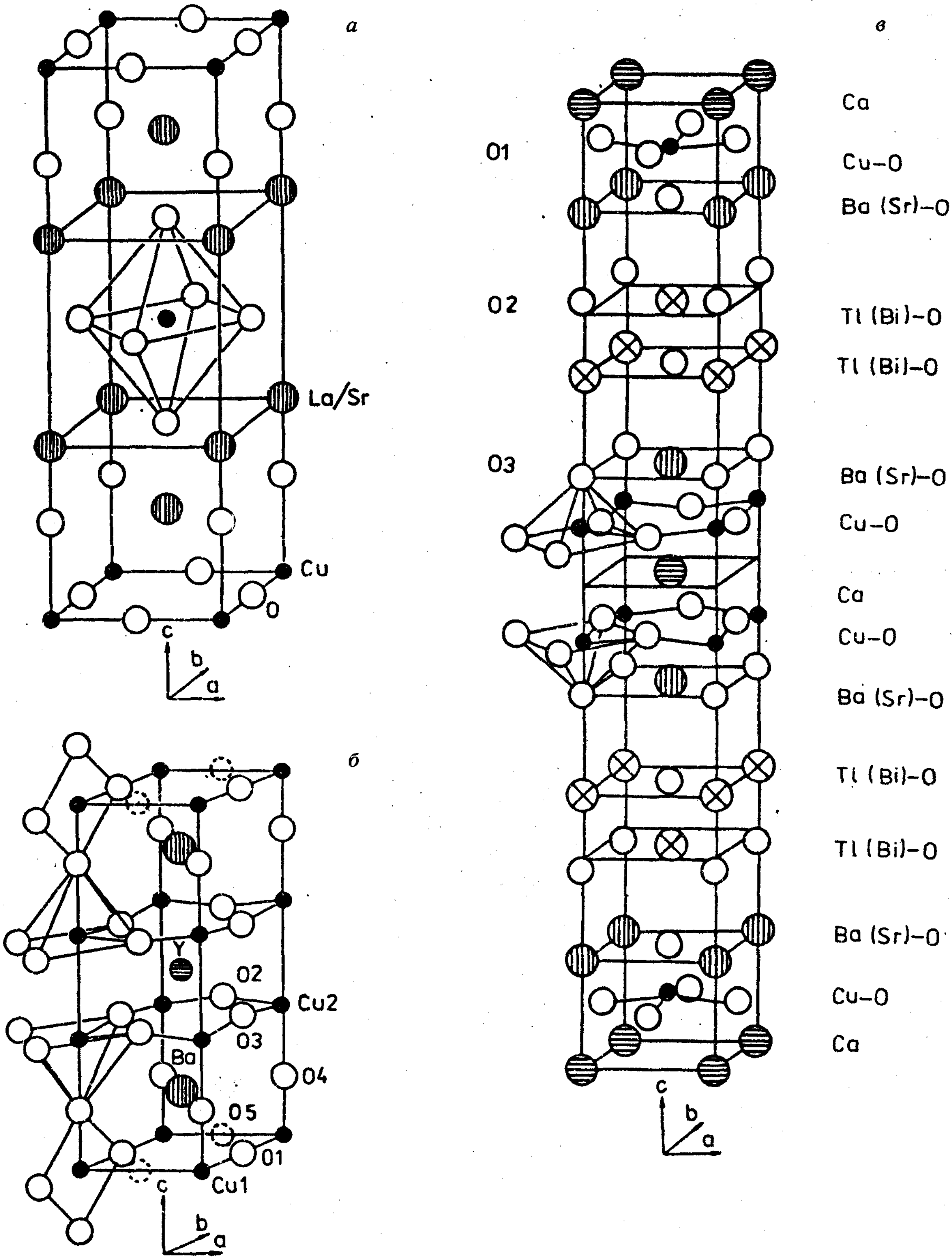

Рис. 1. Кристаллические структуры и параметры элементарных ячеек основных ВТСП соединений: $(La,Sr)_2CuO_4$, простр. гр. $I4/mmm$; $a = b = 3{,}7793$ Å, $c = 13{,}2260$ Å, $T_c = 37{,}5$ K (*а*); $Yba_2Cu_3O_7$ простр. гр. $Pmmm$; $a = 3{,}8177$ Å, $b = 3{,}8836$ Å, $c = 11{,}6827$ Å, $T_c = 94$ K; (в тетрагональной несверхпроводящей фазе, $\delta = 1$, ионы кислорода в базисной плоскости отсутствуют) (*б*); Bi(Tl)–2212, простр. гр. $I4/mmm$ (прибл.); Bi–(2212), $a = 5{,}4095$ Å, $b = 5{,}4202$ Å, $c = 30{,}9297$ Å, $T_c = 80$ K; Tl–(2212), $a = b = 3{,}8558$ Å, $c = 29{,}2596$ Å, $T_c = 112$ K (*в*).

наиболее часто встечающимися обозначениями. В каждой структуре выделены координационные полиэдры ионов меди. Отличительной особенностью ромбической элементарной ячейки $YBa_2Cu_3O_7$ является то, что она содержит два типа кислородного окружения ионов меди: четырехгранная пирамида в плоскостях CuO_2 и ромб в базисных плоскостях в цепочках CuO. Ссылки на оригинальные работы см. в [11–14].

2. Упругие свойства ВТСП материалов

Начиная изучение упругих свойств нового класса кристаллических материалов, исследователи стремятся в первую очередь измерить упругие постоянные монокристаллов. Зная их, можно вычислить упругие характеристики изотропного или текстурированного поликристалла, керамики. Они важны при оценке того, насколько адекватно отражают реальную ситуацию модели и приближения, принятые в теоретических расчетах решеточных свойств материала. Однако для ВТСП таких измерений мало из-за трудностей, связанных с выращиванием монокристаллов необходимого совершенства и размеров. Тем не менее полученные к настоящему времени данные позволяют составить представление об упругих свойствах монокристаллов основных ВТСП соединений и сравнить их со свойствами других кристаллов с перовскитоподобной структурой.

2.1. Модули упругих жесткостей монокристаллов

Для измерения модулей упругости применялись различные методы: акустические, акусто-оптические, дифракционные (рентгеновские лучи и нейтроны), неупругое рассеяние медленных нейтронов. Основное внимание в изучении упругих свойств ВТСП уделяется кристаллам системы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ как типичному представителю новых сверхпроводящих материалов: полный набор независимых упругих констант c_{ij} для кристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ был получен в [15,16]. В работах [17–20] достаточно подробно изучены монокристаллы La_2CuO_4, в том числе и раздвойникованные (монодоменизированные) [20]. Это соединение не является сверхпроводником, но представляет интерес как базовый материал для синтеза ВТСП соединений, например, путем замены части ионов La ионами Sr.

Результаты измерений компонент матрицы упругих постоянных c_{ij} различных кристаллов ВТСП при комнатной температуре обобщены в табл. 1.

Наблюдающийся разброс величин c_{ij} объясняется, с одной стороны, различием в качестве использованных кристаллов, а с другой — различием методов измерений и способов расчета упругих констант. Приведенные данные позволяют сделать вполне конкретные выводы об упругости ВТСП монокристаллов.

Упругие свойства ВТСП кристаллов, имеющих слоистую ромбическую решеточную структуру, отличаются сильной анизотропией. Наиболее отчетливо анизотропия проявляется при сравнении упругих констант, характеризующих скорость распространения продольных колебаний в базисной плоскости (001) (c_{11} и c_{22}) и в направлении, перпендикулярном этой плоскости (c_{33}). Из табл. 1 видно, что величина c_{33} меньше, чем c_{11} или c_{22} примерно на 20–25 % (исключение составляют несверхпроводящие кристаллы La_2CuO_4). Упругая анизотропия в плоскости базиса в экспериментах выявляется не всегда, потому что в большинстве случаев использовались сдвойникованные кристаллы. В результате микродвойникования, которое происходит при фазовом переходе тетра–орто, кристалл на макроскопическом уровне приобретает псевдотетрагональную структуру, в которой направления a и b становятся неразличимыми. В случае несдвойникованных кристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [16], La_2CuO_4 [20] и $Bi_{2-x}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ [21] установлено явное отличие модулей c_{11} и c_{22}.

В ряду кристаллов, имеющих перовскитоподобную структуру, высокотемпературные сверхпроводники обладают сравнительно низкими значениями объемного модуля B [22,23]: 100 ГПа ($\delta \le 1$) и 115 ГПа ($\delta \ge 0$) [24] $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, La_2CuO_4 — 117 ГПа [25], в то время как для $SrTiO_3$ $B = 180$ ГПа [22,23] (см. также обзор [1]). Причина меньшей жесткости YBCO может заключаться в том, что кристаллическая структура этого соединения дефицитна по кислороду (отношение числа анионов к числу катионов равно 7/6 или 6/6 вместо 9/6, если бы структура была полной, как у титаната стронция). Вместо октаэдрического окружения, характерного для стандартных перовскитов и для La_2CuO_4, атомы меди имеют четыре (Cu–1) и пять (Cu–2) ближайших атомов кислорода. Отсутствие в решетке двух или трех атомов кислорода приводит к ослаблению связей в решетке [22,23]. Тетрагональная фаза, содержащая кислородные вакансии, испытывает дополнительное размягчение.

Жесткость решетки ВТСП зависит также от типа катионов и параметров кристаллической решетки: кристаллы Bi-содержащих ВТСП мягче, чем кристаллы системы YBCO.

Таблица 1

Модули упругих жесткостей монокристаллов ВТСП (в ГПа) при $T = 300$ К

Лит. ссылка	c_{11}	c_{22}	c_{33}	c_{44}	c_{55}	c_{66}	c_{12}	c_{13}	c_{23}	B	Метод
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$											
[24]										100 115	Дифракция рентг. лучей
[29]	211		159	35							Мандельшт.—Брилл. спектроскопия
[33]	234		145								Ультразвук, $T = 80$ К
[15]	230	230	150	50	50	85	100	100	100	135	Неупругое рассеяние медл. нейтронов
[34]	230		160	25		82	66				Ультразвук
[35]	230	230	61	31	31	78					Ультразвук
[36]	201,3	201,3	61,15	30,6 34,9	30,6 34,9	82,7					Ультразвук
[37]				42	33	57					Мандельшт.—Брилл. рассеяние
[38]										123	Порошк. образец, дифр. нейтронов
[16]	231	268	186	49	37	95	132	71	95	138	Резон. ультразв. спектроскопия
[31]	223	244	138	61	47	97	37	89	93	115	Полутеоретические оценки
[32]	211	195	271	84	82	54	54	83	84		Теория
La_2CuO_4 орто-фаза											
[17] [18]	174,7	173	266,2	65,3	66,9	99,2	90	92,8	99,1	113	Резон. ультразв. спектроскопия
[20]	229,8	156,1	275,5	74,6	63,8	102,1	98,4	101,1	92,2	130,1	Ультразвук
$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ тетра-фаза											
[18]	266,6		257,1	67,7		58,7	64,9	99,2			Резон. ультразв. спектроскопия
[20]	259,4		244,8	63,4		52,4	69,4	90,5		140,4	Ультразвук
	241,1		251,8	67,3		25,3	49,8	90,1		131,3	
$Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$											
[39]	125,2		75,8	15,8			78,9	56,0			Мандельшт.—Брилл. рассеяние
[21]	123,2	110,8				50,4	67,3				Ультразвук, 250 К

Примечание. В [15] предполагалась тетрагональная симметрия; в [16] большое значение постоянной c_{12} объясняется отсутствием возможности прямой оценки этого модуля; в [18] $x = 0{,}14$; в [20] $x = 0{,}13$. При $T = 77$ К кристаллическая решетка орторомбическая, компоненты тензора модулей упругости усреднены по двойниковой (полидоменной) структуре; в [24] $B = 100$ ГПа — тетра-фаза, $B = 115$ ГПа — орто-фаза.

Детальные исследования влияния содержания кислорода на модули упругости монокристаллов пока не проведены, хотя в некоторых работах авторы отмечали, что тетрагональная фаза ($\delta \leq 1$) мягче (объемный модуль $B_{\text{tetr}} < B_{\text{orth}}$, а его чувствительность к давлению больше) [24,26–28]. Согласно данным [29], в пределах орторомбической структуры ($\delta \geq 0$) различие в скоростях распространения звука не обнаруживается. Измерения упругих модулей в зависимости от концентрации кислорода в интервале $0{,}1 < \delta < 0{,}8$, выполненные на поликристаллах ультразвуковым методом [30], показывают, что с уменьшением δ модуль сдвига систематически растет без каких-либо особенностей.

Несомненный интерес представляют прецизионные измерения упругих характеристик в окрестности фазового перехода орто–тетра, осуществляемого с помощью малых вариаций кислородного индекса δ. Они могут дать важные сведения об отличии решеточных свойств сверхпроводящих и несверхпроводящих металлооксидов и о природе высокотемпературной сверхпроводимости.

Приведенные в табл. 1 оценки [31,32] полного набора констант c_{ij} для орторомбической фазы YBCO представляют интерес по крайней мере по двум причинам. Во-первых, они выполнены с учетом имеющихся экспериментальных данных, которые в силу различных ограничений, как правило, не содержат всех элементов матрицы или относятся к величинам, опосредствованно связанным с упругостью кристалла. Как видно из таблицы, привлечение разумных теоретических соображений позволяет согласовать между собой разрозненные измерения и рассчитать всю матрицу c_{ij}. Во-вторых, сравнение результатов расчета с данными опыта позволяет оценить пригодность выбранного потенциала (в [32] использован потенциал Ленарда-Джонса) для описания межатомных связей в решетке YBCO. Из таблицы видно, что согласие результатов расчета с данными экспериментов достаточно хорошее.

2.2. Модули упругости керамик

Реальная структура керамики характеризуется наличием межкристаллитных и межзеренных границ, микротрещин и свободного объема в виде пор, что существенно влияет на формирование механических свойств и на распространение упругих волн в этих материалах. Влияние пористости на упругость можно учесть, используя эмпирическое соотношение, предложенное в свое время для описания механических свойств традиционных керамик [40]:

$$M = M_0 \exp\left[-n(1-\rho/\rho_R)\right] . \qquad (1)$$

Здесь M обозначает модуль Юнга E (или предел прочности σ_p) реального материала; M_0 — соответствующая величина для материала с нулевой пористостью; $p = (1-\rho/\rho_R)$ — пористость, ρ и ρ_R — реальная и рентгеновская плотности материала соответственно. Типичные значения параметра $n = 4$–7 [40].

Расчет эффективных механических характеристик среды с неоднородностями, сильно отличающимися по свойствам от окружающего материала, проводился в работах [26,41–45]. В [42,43] получена формула, совпадающая по форме с выражением (1), однако параметр n оказался равным двум для случая сферических пор. На рис. 2 в соответствующих координатах показаны данные для модуля Юнга E керамики YBCO при комнатной температуре, полученные при изучении деформации сжатия [46]. Параметры формулы (1) имеют в данном случае следующие значения: $n = 7,8$; $E_0 = 156$ ГПа. На рис. 2 для сравнения приведены также зависимости от плотности двух других механических характеристик керамики: микротвердости H_V и предела прочности σ_p. Эти величины также описываются формулой (1), однако им соответствуют другие значения параметра n.

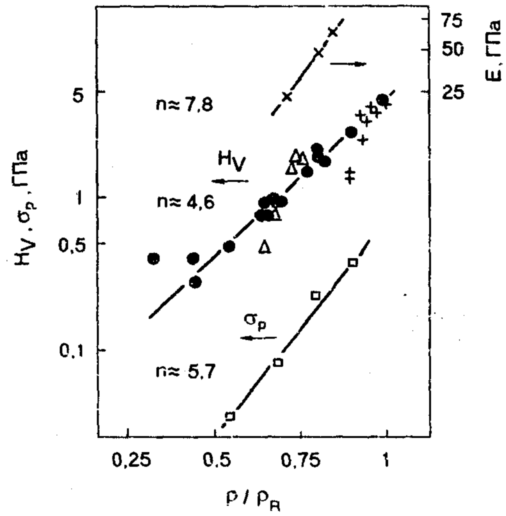

Рис. 2. Зависимость от плотности статического модуля Юнга E [46], микротвердости H_V [47–49] и предела прочности σ_p [46]. Керамика $YBa_2Cu_3O_7$, комнатная температура, ● — [47], △ — [48], + — [49].

Статический модуль Юнга E измерен также в работе [50] для образцов керамики YBCO с плотностью в интервале $\rho = (0,75-1)\rho_R$ методом упругой деформации на изгиб. Данные были описаны подгоночной формулой $E = E_0(1-p)^3$ с $E_0 = 180$ ГПа.

Важно отметить, что некоторые образцы, несмотря на высокую плотность, имели низкий модуль Юнга. Наиболее вероятная причина такого отклонения — повышенное количество микротрещин, которые возникли вследствие отклонений от оптимального режима приготовления образцов. Микротрещины, внося незначительный вклад в свободный объем, представляют опасный концентратор напряжений и существенно ухудшают механические свойства керамики. Керамика более низкой плотности (85 % от теоретической) оказывается предпочтительнее из-за меньшей вероятности образования трещин при охлаждении.

Влияние пор на скорость распространения ультразвука и динамические упругие постоянные показано в табл. 2, составленной по результатам измерений на двух образцах разной плотности Y1 и Y2 [26,27]. Коррекция на состояние с нулевой пористостью YNP выполнена согласно модели [24].

Упругие свойства керамик различных ВТСП при комнатной температуре, измеренные эхо-импульсным методом [23,52,53] и экстраполированные на беспористое состояние с использованием

Таблица 2

Плотность ρ, скорости звука v_l, v_t, объемный модуль B, модуль Юнга E, коэффициент Пуассона ν керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, измеренные (Y1, Y2) и скорректированные (YNP) на беспористое состояние (T = 295 K) [27]

Образцы	ρ, г/см^3	v_l, 10^5см/с	v_t, 10^5см/с	B, ГПа	E, ГПа	ν
Y1	5,199	4,067	2,507	42,4	78,0	0,194
Y2	5,985	4,537	2,893	56,4	116,0	0,157
YNP	6,338	4,780	3,010	68,5	135,0	0,149

моделей [45] и [26], приведены в табл. 3. Для сравнения приведены также значения модулей упругости для изотропных поликристаллов, вычисленные путем усреднения по методу Фогта—Ройса—Хилла из данных о модулях упругих жесткостей для монокристаллов (о способах усреднения см., например, [55,56]), здесь же указаны величины скоростей распространения упругих волн некоторых продольных и поперечных мод колебаний в монокристаллах и температура Дебая Θ_D, вычисленная в изотропной модели на основе эмпирических значений для скоростей звука. Эти данные являются типичными и представляют интерес как для сравнительного анализа жесткости решетки ВТСП металлооксидов, так и для практического использования в качестве справочного материала при инженерных разработках.

Таблица 3

Скорости звука, модули упругости и температуры Дебая ВТСП материалов при комнатной температуре (значения для керамик скорректированы на беспористое состояние)

Ссылка	Материал	T_c, K	v_l	v_t	v_m	ρ, г/см	B	E	G	ν	Θ_D^0, K
			10^5см/с				ГПа				
[23]	La_2CuO_4	–	5,40	2,99	3,33	7,062	122,0	161,1	62,9	0,280	410
"	$La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$	38	5,69	3,11	3,46	7,029	137,4	174,6	67,7	0,288	368
"	$YBa_2Cu_3O_{6,5}$	62	4,18	2,57	2,83	6,232	54,1	98,2	41,0	0,198	366
"	$YBa_2Cu_3O_{6,85}$	94	5,32	3,05	3,39	6,35	100,9	148,2	59,0	0,255	437
[53]	$YBa_2Cu_3O_{6,94}$	90	5,07	2,765	–	6,338	98,7	125	48,5	0,288	386
[23]	$(Bi-Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	105	3,74	2,29	2,53	6,51	45,7	82,0	34,2	0,198	319
[51]	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	74	2,846	1,735	–	5,35	21,9	38,8	16,1	0,200	250
			Значения, полученные усреднением модулей упругости монокристаллов								
[52]	$YBa_2Cu_3O_{6,9}$		5,51	3,04		6,381	115	151	59,0	0,281	440
[54]	La_2CuO_4					7,07	112,8	160,75	63,68		
[20]	La_2CuO_4		5,67	3,14		7,07	134,3		69,6		433
"	$La_{1,87}Sr_{0,13}CuO_4$		5,76	3,13		6,993	140,4		68,9		435,7
			Скорости звука некоторых мод (c_{ij}) в монокристаллах, 10^5 см/с								
			c_{11}			c_{33}			c_{66}		
[20]	La_2CuO_4 (77 K)		5,7			6,24			3,8		
[20]	$La_{1,87}Sr_{0,13}CuO_4$		5,58			5,92			3,68		
	$La_{1,87}Sr_{0,13}CuO_4$ (77 K)		4,92			6,00			3,7		
[36]	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	89,4	5,6			3,1			3,6		
[21]	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	84	4,32						2,762		

3. Низкотемпературные аномалии акустических свойств ВТСП

Для простых кристаллических материалов теория, развитая Борном, Лейбфридом и Бернстейном, предсказывает температурную зависимость модуля упругости $M(T)$ (или скорости звука $v(T)$) вида [57–61]

$$M = M_0[1 - Af(T/\Theta_D)] - BT^2 - \frac{dM_0}{dV}\Delta V(T) \ . \quad (2)$$

Здесь первый член обусловлен вкладом тепловых фононов в свободную энергию, второй — вкладом электронного газа, а третий является поправкой, учитывающей тепловое расширение. Посредством M_0 обозначено значение величины модуля упругости при $T = 0$ K; A и B — материальные постоянные; ΔV — увеличение объема за счет теплового расширения; $f(T/\Theta_D)$ — универсальная функция, имеющая при низких температурах асимптотику $f(T/\Theta_D) \sim T^4$. Поскольку при низких температурах $\Delta V(T) \sim T^2$, для $M(T)$ справедлива асимптотика:

$$M = M_0 - B_1T^2 - A_1T^4 \ , \quad T \ll \Theta_D \ . \quad (3)$$

При высоких температурах, когда определяющим является вклад фононов,

$$M = M_0 - A_2T \ , \quad T \gg \Theta_D \ . \quad (4)$$

Коэффициенты A_1 и A_2 включают решеточные характеристики (частоту Дебая, параметр Грюнайзена), B_1 зависит от параметров электронов (плотности, энергии Ферми).

Часто для описания температурных зависимостей упругих характеристик в широком интервале температур используется функция Варшни, предложенная на основе модели Эйнштейна для колебательного спектра кристалла и проверенная большим количеством экспериментальных данных для металлов, интерметаллидов и ионных кристаллов в работе [62]:

$$M = M_0 - s/[\exp(T_E/T) - 1] \ . \quad (5)$$

Здесь s — постоянная величина, связанная с нулевыми колебаниями; T_E — температура Эйнштейна кристалла.

Формулы (3), (4) или подобные им использованы для анализа зависимостей от температуры модулей упругости или скорости звука в различных ВТСП материалах, в частности в кристаллах $La_{1,92}Sr_{0,2}CuO_4$ [63] и $YBa_2Cu_3O_6$ [64], в керамике $YBa_2Cu_3O_7$ [65,66], формула (5) при анализе природы аномалии в области T_c в керамике $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [67] и др. Скорости звука или модули упругости для YBCO [37,68] и висмутовых ВТСП [69] увеличиваются в интервале температур от комнатной до гелиевой на 3–11 %.

Отклонения от стандартного монотонного увеличения жесткости при понижении температуры, описываемого приведенными формулами (смягчение модулей упругости, температурный гистерезис скоростей звука или модулей), принято называть аномалиями. С этими аномалиями в большинстве случаев связаны также специфические особенности температурных зависимостей затухания звука (внутреннего трения) — характерные пики затухания. Природа аномалий, по крайней мере на качественном уровне, ясна: они обусловлены релаксационными процессами, связанными с неустойчивостью структуры относительно каких-либо атомных смещений или изменений в электронной и магнитной подсистемах, которые могут завершаться фазовыми переходами. Благодаря высокой чувствительности методы акустической спектроскопии играют важную роль в изучении различных кристаллов вблизи фазовых переходов и критических точек [70] и широко применяются в исследованиях стандартных и высокотемпературных сверхпроводников.

Наличие в твердом теле релаксационного процесса с зависящим от температуры временем релаксации $\tau(T)$ приводит к отклонению от упругого поведения (аномалии) в виде пика поглощения и ступенчатообразного изменения модуля упругости в окрестности температуры, определяемой условием $\omega\tau(T) = 1$, где ω — круговая частота механических колебаний. Вблизи пика поглощения декремент колебаний δ (или внутреннее трение Q^{-1}) и дефект модуля ΔM описываются выражениями [71]

$$\delta(T) \sim \frac{\omega\tau(T)}{1 + \omega^2\tau^2(T)} \ , \quad (6)$$

$$\Delta M(T) \sim \frac{\omega^2\tau^2(T)}{1 + \omega^2\tau^2(T)} \ . \quad (7)$$

В случае простой термически активированной локальной перестройки структуры температурная зависимость времени релаксации может быть описана уравнением Аррениуса

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(U/kT) \ , \quad (8)$$

где U — энергия активации процесса; τ_0 — характерный период ($\nu_0 = \tau_0^{-1}$ — частота попыток) колебательной моды, инициирующей релаксационный процесс. Вблизи критической температуры T_0 фазового перехода второго рода температурная зависимость времени релаксации соответствующего параметра порядка имеет вид [72]

$$\tau(T) \sim |T_0 - T|^{-\beta}\ ,\qquad (9)$$

где β — критический индекс.

Слоистая перовскитоподобная структура ВТСП материалов особенно податлива к различного рода искажениям: формы правильного октаэдра CuO_6 и поворота октаэдра на малые углы (в системе $La_{2-x}R_xCuO_{4-\delta}$), локальным искажениям при замещении катионов другими металлическими элементами или вызванным отклонениями от стехиометрического состава, в особенности за счет вакансий по кислороду. При изменении внешних условий подобные искажения, которые, как правило, являются исключительно малыми, диффундируют по кристаллу или снимаются в результате фазовых переходов (при повышении температуры — в более симметричную фазу) [1–3,70]. Фазовые переходы типа смещения характерны для перовскитов и перовскитоподобных структур. Они связаны с появлением неустойчивости кристаллической решетки по отношению к определенному типу нормальных колебаний. Частота такого колебания (мягкой моды) аномально низка по сравнению с другими (оптическими) колебаниями решетки и стремится к нулю по мере приближения к точке фазового перехода.

Взаимодействие звука с такими перестройками структуры и с мягкими решеточными модами приводит к появлению на температурной зависимости поглощения звука серии пиков, а на температурной зависимости скорости звука — соответствующих ступенеподобных особенностей. Возможно также появление на температурных зависимостях скорости звука гистерезисных петель, характерных для кристаллов, испытывающих переходы мартенситного типа.

Наличие в кристалле нескольких фазовых переходов или релаксационных процессов диффузионного типа, не сильно разнесенных по температуре, затрудняет исследования микромеханизмов аномалий. Именно такая ситуация характерна для ВТСП оксидов.

Решеточная неустойчивость ВТСП системы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в основном обусловлена особенностями связей ионов кислорода с ближайшим катионным окружением. Положение ионов кислорода (см. рис. 1,*б*), расположенных в цепочках Cu–O, нестабильно в направлении оси *a* [73] и оси *c* [74–76], высказано предположение о возможности их переупорядочения между положениями O(1) и O(5) [77], основанное на наблюдении обратимого измельчения двойниковой структуры [78]. Кроме того, установлено, что ионы кислорода в цепочках Cu–O занимают позиции, слегка смещенные относительно центра, $(\pm\delta_x, \frac{1}{2}, 0)$ и $(0, \frac{1}{2}, \pm\delta_z)$, где смещение $\delta_x \sim 0{,}15$ Å [79], $\delta_z \sim 0{,}4$ Å [80]. Апексные (мостиковые) ионы кислорода также не строго локализованы и находятся в ангармоничном двухъямном потенциале [81,82]. Цепочечная структура чувствительна к концентрации кислорода, упорядочивается в базисной плоскости в фазу орто-1 ($\delta < 0{,}25$) или орто-2 ($\delta = 0{,}35–0{,}6$), в другие ромбические фазы и разрушается при $\delta > 0{,}6$, переходя в неупорядоченную тетрагональную структуру [83].

Поведение кислородной подрешетки играет ключевую роль в понимании свойств и структурной стабильности ВТСП оксидов. Некоторые аномалии температурной зависимости акустических характеристик в области температур ниже комнатной чувствительны к концентрации и состоянию кислорода в решетке и на границах кристаллитов и часто связываются с высокой подвижностью кислородных дефектов. Следует, однако, отметить, что механизмы этих аномалий являются низкоэнергетическими и, следовательно, не имеют отношения к процессам объемной диффузии и могут быть связаны с упомянутой выше нестабильностью кислородной подрешетки. Действительно, энергия активации диффузии кислорода, полученная при изучении массопереноса методом меченых атомов, имеет величину 0,97 эВ [84], а в экспериментах по низкочастотному внутреннему трению, неупругой ползучести и последействию получены значения порядка 1,14 эВ [85]. При уменьшении концентрации кислорода величина энергии активации диффузии уменьшается и при $\delta = 0{,}38$ составляет 0,48 эВ [86]. Это минимальное значение, вероятно, соответствует энергии миграции кислородных вакансий.

Низкоэнергетичные локальные перестройки структуры при достаточно низких температурах могут принимать квантовый характер. Это обусловлено существованием так называемых двухуровневых систем (ДУС) (см. обзор [87]). Наличие большого числа ДУС в объеме сильно искаженного материала приводит к статистическому разбросу их параметров. Согласно модельным представлениям, спектр возбуждений статистического набора ДУС безактивационен, так что внешнее возбуждение с любой энергией вызывает резонансные переходы в определенном количестве ДУС. Это, в частности, обусловливает появление специфических аномалий в температурной зависимости скорости звука при очень низких температурах. Такие аномалии характерны для аморфных материалов (стекол) и не типичны для хороших кристаллов, но они наблюдались в нескольких ВТСП соединениях в области температур $T \le 10$ K (см. ниже).

Перечисленные выше аномалии не связаны непосредственно с явлением сверхпроводимости и могут наблюдаться как в сверхпроводящем, так и в нормальном состояниях. Особый интерес представляет изучение аномалий акустических свойств ВТСП в окрестности критической температуры T_c перехода из нормального в сверхпроводящее состояние. В ВТСП, как и в традиционных сверхпроводниках, существуют слабо выраженные особенности в области T_c, отражающие электронный вклад в упругость металла.

4. Особенности акустических свойств отдельных типов металлооксидов

Приведем основные результаты изучения температурных зависимостей акустических свойств отдельных металлооксидов: кристаллов и керамик La_2CuO_4, лантановых, иттриевых и висмутовых сверхпроводников (дополнительные сведения можно найти в одном из последних обзоров [10]). Предпочтительными являются данные, полученные на монокристаллах, поскольку в этом случае заведомо отсутствует влияние на изученные зависимости дефектов структуры, присущих керамике: плотности (пористости), размера зерна, текстуры, межгранульных связей, остаточных напряжений, микротрещин, двойников, фазовой и стехиометрической неоднородности в объеме зерна и по границам. Как будет видно из дальнейшего, основные особенности на температурных зависимостях упругих модулей и внутреннего трения кристаллов и керамических образцов в общих чертах повторяются, хотя, на первый взгляд, это может показаться удивительным.

4.1. Соединение La_2CuO_4

При температуре ниже комнатной эти кристаллы имеют орторомбическую решетку. В результате высокотемпературного тетра–орто перехода они приобретают полидоменную (двойниковую) структуру. Температурные зависимости скорости звука в интервале 1,5–300 К, за исключением смягчающихся мод c_{11} и $(c_{11} - c_{12})/2$, достаточно слабые и не имеют каких-либо заметных особенностей [19]. Общее изменение скорости составляет 2–2,5 %. Однако в области температур ниже 15–30 К и вплоть до 2–3 К на зависимости скорости звука от температуры $v(T)$ имеется хорошо выраженный линейный участок, который авторы [19] объясняют взаимодействием упругих колебаний с ДУС. Наиболее вероятной причиной ДУС может быть высокая лабильность атомов кислорода в кислород-дефицитной перовскитоподобной сильно искаженной решетке.

Обращает на себя внимание аномальное смягчение модулей c_{11} и $(c_{11} - c_{12})/2$ при температурах ниже 100 К [19] с минимумом при 16 К и общим изменением модуля $(c_{11} - c_{12})/2$ на 4 %. Аналогичное поведение модуля c_{11} с минимумом при 38 К наблюдалось в работе [17]. В [88] показано, что в керамике скорость продольного звука ниже 120 К уменьшается на 6 % и имеет широкий минимум в области 70 К. Это свидетельствует о склонности решетки La_2CuO_4 к структурному превращению, которое тем не менее не реализуется либо вследствие изменений в магнитной подсистеме, либо благодаря ангармонизму [19]). В работе [88] выявлены аномалии в виде максимумов поглощения звука при $T < 25$ К и при 120 К и 170 К, обусловленные релаксационными процессами неустановленной природы.

4.2. Соединение $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

Замена части ионов La ионами Sr приводит к двум существенным эффектам: 1) резко понижается температура T_{TO} структурного фазового превращения тетра–орто до 0 К по мере увеличения x до 0,2; и 2) в области $x > 0,08$ в этом соединении появляется высокотемпературная сверхпроводимость, которая затем начинает разрушаться при $x > 0,15$. Максимальное значение $T_c = 40$ К достигается при $x = 0,15$ [13].

Структурный переход тетра—орто в перовскитоподобных соединениях является типичным мягкомодовым фазовым переходом смещения второго рода [1–3]. В области T_{TO} как в монокристаллах [25,63], так и в керамиках [51,89–103] обнаружено аномальное поведение акустических характеристик. Для монокристаллов $La_{1,86}Sr_{0,14}CuO_4$ ($T_{TO} \simeq 220$ К, $T_c = 36$ К) в работах [18,25] наблюдалось монотонное и значительное уменьшение модуля упругости c_{66} (почти на 60 %) и увеличение поглощения ультразвука (частота 640 кГц) при приближении к температуре перехода со стороны комнатной температуры. Температурная зависимость модуля хорошо описывается выражением

$$c_{66}(T) = c_{66}^0 - A(T - T_{TO})^{-\beta} , \qquad (10)$$

где c_{66}^0 и A — постоянные; $T_{TO} = 220$ К, а критический индекс $\beta = 1$ (ср. (9)). Модуль c_{44} практически не изменялся. Сильный рост поглощения при $T < 227$ К обусловлен, очевидно, формированием доменных стенок и их движением. В [63] показано, что поглощение ультразвука в орто-фазе ($x = 0,08$, $T_c \simeq 10$ К) увеличивается при уменьшении частоты от 228 МГц до 96 МГц.

Значительное уменьшение модулей упругости (до 30 %) в области структурного тетра–орто перехода наблюдалось также в керамических образцах [51,94,101].

Феноменологическая теория распространения звука в анизотропных кристаллах, позволяющая однозначно установить параметры и тип фононной оптической моды (мягкой моды), определяющей особенности температурной зависимости скоростей упругих волн при структурном фазовом переходе, разработана в [104].

Особенности температурных зависимостей модулей упругости и спектра внутреннего трения (или поглощения ультразвука) в значительной мере определяются концентрацией стронция [93–95]. В однофазной керамике $x = 0{,}07$ (орторомбическая структура) [89] аномально большое уменьшение скорости звука в интервале $150\ \mathrm{K} < T < 240\ \mathrm{K}$ и наличие широкого пика внутреннего трения при $T \simeq 200$ K предположительно связывалось с существованием структурного фазового перехода, близкого к переходу второго рода. В то же время в кристаллах La_2CuO_4 фазовый переход не реализуется, несмотря на заметное смягчение модуля c_{11} [19].

Смягчение модуля Юнга, не связанное с переходом тетра—орто ($x = 0{,}25$ — тетрагональная структура) наблюдалось в [94] при $T < 110$ K. Значительно меньшая величина внутреннего трения в тетра-фазе по сравнению с орто-фазой обусловлена отсутствием доменных стенок.

Смягчение модуля упругости поперечной моды колебаний $(c_{11} - c_{12})/2$ ниже 50 K обнаружено в монокристаллах $La_{1,86}Sr_{0,14}CuO_4$ [103], которое продолжается вплоть до температуры сверхпроводящего перехода. Ниже T_c это смягчение сменяется увеличением сдвиговой жесткости. Такое поведение указывает на наличие решеточной неустойчивости орторомбической структуры в нормальном состоянии и может свидетельствовать о тесной связи между высокотемпературной сверхпроводимостью и неустойчивостью решетки $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.

Гистерезисное поведение скорости звука и модулей упругости данного соединения наблюдалось в [96,97].

4.3. Соединение $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Картина низкотемпературных акустических эффектов, обусловленных неустойчивостью решетки, в семействе иттриевых ВТСП богаче по сравнению с лантановыми, изучена более детально, однако до конца еще не ясна.

В работах, выполненных на монокристаллах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [34,36,64,68,105–107], выявлены основные аномалии распространения упругих колебаний в интервале температур 4,2–300 K. Полученные данные обобщены в табл. 4. Как в низкочастотном, так и в высокочастотном диапазонах обнаружена серия пиков в температурном спектре акустических потерь, с которыми чаще всего коррелируют особенности в температурных зависимостях модулей упругости в форме ступенек или изломов. Проявление особенностей зависит от моды и от частоты колебаний. В [34] показано, что пик поглощения продольной моды в направлении [110], которой соответствует модуль $c_l = (c_{11} + c_{12} + 2c_{66})/2$, наблюдающийся при температуре ниже T_c, имеет релаксационную природу. В качестве наиболее вероятного обсуждается релаксационный процесс, связанный с лабильностью цепочечного кислорода O1.

Пики поглощения поперечной моды $c_{44a,\,b}$ при 210 и 120 K могут быть обусловлены рассеянием энергии в результате возбуждения оптических фононов [36]. Аномальное смягчение продольной моды c_{33}, рост поглощения звука и гистерезисные эффекты могут свидетельствовать о существовании в решетке YBCO фазового перехода ферроупругого типа в интервале температур от 100 до 250 K. Смягчение только этой моды указывает на изменение сил связи вдоль оси c по нормали к планарным структурам решетки. Важным для анализа механизмов аномалий, выявленных в этой работе, является тот факт, что смягчается только продольная мода c_{33}, а отчетливые пики акустических потерь наблюдаются только для поперечной моды c_{44}.

Использованные кристаллы имели двойниковую (псевдотетрагональную) структуру, что не позволяло установить влияние анизотропии упругих свойств в плоскости базиса (001) на изучаемые эффекты.

Количество и величина акустических аномалий, выявляемых в керамических образцах, зависит от технологических особенностей получения образцов, свойственных керамике структурных дефектов, термической предыстории, концентрации

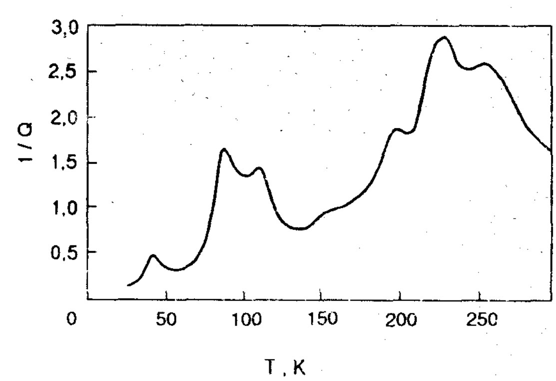

Рис. 3. Температурный спектр внутреннего трения в килогерцевом диапазоне в керамике YBCO (схема [129], составленная по результатам [77], [130]

Таблица 4

Пики акустических потерь и температурный гистерезис упругих характеристик в кристаллах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Ссылка	T_c, K	Мода колебаний	Температура пиков, K	Температурный интервал гистерезиса, другие особенности
			Метод механического резонанса $f \simeq 10$ кГц	
[68]	91	E	80; 160; 210; 260	Гистерезис (200–240 K), изломы на кривой $E(T)$ при 240, 100, 60 K с упрочн. ниже этих температур, $\Delta E/E\|_{T=T_c} = -9\cdot10^{-5}$.
[105]	92	E	135; 240	Скачок $\Delta v/v = -1{,}9\cdot10^{-4}$ в интервале 84–96 K. Упрочнение ниже T_c.
		c_{44}	91	Излом на кривой $v(T)$ при ~ 95 K, упрочнение ниже 95 K.
[106]	91,8	E	120	$\Delta E/E\|_{T=T_c} = -10^{-4}$.
			Эхо-импульсный метод (f = 10–600 МГц)	
[34]	90,8	$c_{l[110]}$	Релаксационный пик ниже T_c	$\tau_0 = 1{,}1\cdot10^{-12}$ с, Q = 480 K, плато на кривой $v_l(T)$ в интервале 70–100 K
		c_s		Без аномалий вблизи T_c, смягчение ниже 70 K.
[36]	88,3	c_{11}	~ T_c	
		c_{33}	Выраженные пики отсутствуют, рост поглощения при понижении температуры и гистерезис при отогреве	Гистерезисное смягчение: $T_{max} = \begin{cases} 220\ \text{K} - \text{охл.} \\ 250\ \text{K} - \text{нагр.} \end{cases}$; $T_{min} = \begin{cases} 50\ \text{K} - \text{охл.} \\ 130\ \text{K} - \text{нагр.} \end{cases}$
		c_{44c}	120; 210	Гистерезис $\alpha(T)$ (60–260) K. Гистерезис $v(T)$ (30–260) K, при охлаждении наблюдается максимум при 190 K на фоне роста скорости ~ 3 % в интервале (280–3) K
		$c_{44a,b}$	30; 120; 210	Смягчение мод c_{11}, c_{33} и c_{44}
		c_{66}	Следы аномалий при этих температурах	$\Delta c/c\|_{T=T_c} = -5\cdot10^{-5}$

кислорода. Обычно в интервале температур 4,2–300 K наблюдается четыре–пять пиков акустических потерь. Положение пиков на температурной шкале зависит от частоты упругих колебаний: для мегагерцевого диапазона они расположены в интервалах 70–100 K, 120–130 K, 160–180 K и 230–240 K [108–115], для диапазона ~ 100 кГц — вблизи 60, 110, 135 и 230 K [116–128]. Картина пиков для частот килогерцевого диапазона показана схематически на рис. 3 [129], составленном по данным [77,130] (см. также [131–134]). Сравнение с табл. 4 показывает качественное согласие данных, полученных на монокристаллических и керамических образцах.

Анализ [126,135] большого количества результатов, полученных в широком диапазоне частот, показал, что два пика, расположенные ниже температуры ~ 240 K, являются релаксационными. Один из них, более низкотемпературный, характеризуется следующими термоактивационными параметрами: $\tau_0 = (0{,}27-3{,}3)\cdot10^{-12}\ \text{с}^{-1}$ и U = (0,125–0,15) эВ, а другой — $\tau_0 = (1{,}25-4{,}35)\times10^{-12}\ \text{с}^{-1}$, U = (0,16–0,19) эВ. В кислород-дефицитных образцах высота последнего пика постепенно уменьшается, и в тетрагональной фазе он не наблюдается [126]. Значения параметров зависят от выбора (достаточно произвольного) представительных измерений. Микроскопические механизмы, ответственные за появление этих пиков, пока не ясны. Высказано предположение, что соответствующие релаксационные процессы связаны со скачками ионов кислорода между ближайшими метастабильными положениями и что эти процессы могут иметь кооперативный характер [126,135].

Группа высокотемпературных пиков, локализованных при температурах ≥ 230 K, по мнению большинства авторов, связана с кислород-вакантным упорядочением в орторомбической фазе (в тетрагональной фазе они отсутствуют). Частотная зависимость положения этих пиков на оси температур слабая и описывается соотношением типа (9) [126], свойственным переходам второго рода.

В керамических образцах YBCO при температурах ниже 300 К был обнаружен целый ряд пиков, связанных с фазовыми превращениями, существование которых чувствительно к термической предыстории образца. Это могут быть переходы типа ферроэлектрического или антиферроэлектрического упорядочения в зигзагообразных Cu–O-цепочках [113,134] или упорядочение ионов кислорода по цепочкам в орторомбической структуре, допускающей существование нескольких стабильных фаз [125]. Превращения эти являются довольно тонкими, что затрудняет определение соответствующих атомных смещений дифракционными методами [134]. Правда, в некоторых работах, например [116,118,136], сообщалось об определенном соответствии между особенностями температурного спектра внутреннего трения и дилатации, изучаемой с помощью высокоразрешающей рентгеновской техники [129].

Широкий температурный гистерезис упругих характеристик, который в некоторых случаях достигает 8 %, наблюдается в монокристаллах и в керамических образцах в интервале от 250 до 5 К [36,66,87,108,110,112,124–126,128 и др.]. Примеры гистерезисного поведения скорости продольного ультразвука показаны на рис. 4. Как правило, гистерезис более выражен в крупнозернистой керамике с высокой пористостью. Статистический анализ литературных данных показал [135], что наиболее вероятными границами гистерезиса со стороны низких и высоких температур являются 55 и 215 К, причем верхняя граница сильнее простирается в высокотемпературную область ($T > 215$ К). Этот гистерезис в основном рассматривается как признак существования фазового перехода первого рода мартенситного типа. В подтверждение этого предположения приводились данные по наблюдению ферроупругого характера кривых напряжение–деформация в области температур 77–300 К (например, [116]). Однако структурные исследования показывают, что скачок параметров решетки, имеющий место вблизи 220–240 К, не сопровождается изменением симметрии решетки. Предлагались и другие механизмы: двойникование, движение двойниковых границ, переупорядочение кислорода, релаксация внутренних напряжений на межкристаллитных границах. Гистерезисное смягчение моды c_{33} в монокристалле [36] и подобное же поведение продольной моды в керамике [108,112,120,126] может быть обусловлено механизмом, связанным с бистабильностью апексного кислорода O4 [82].

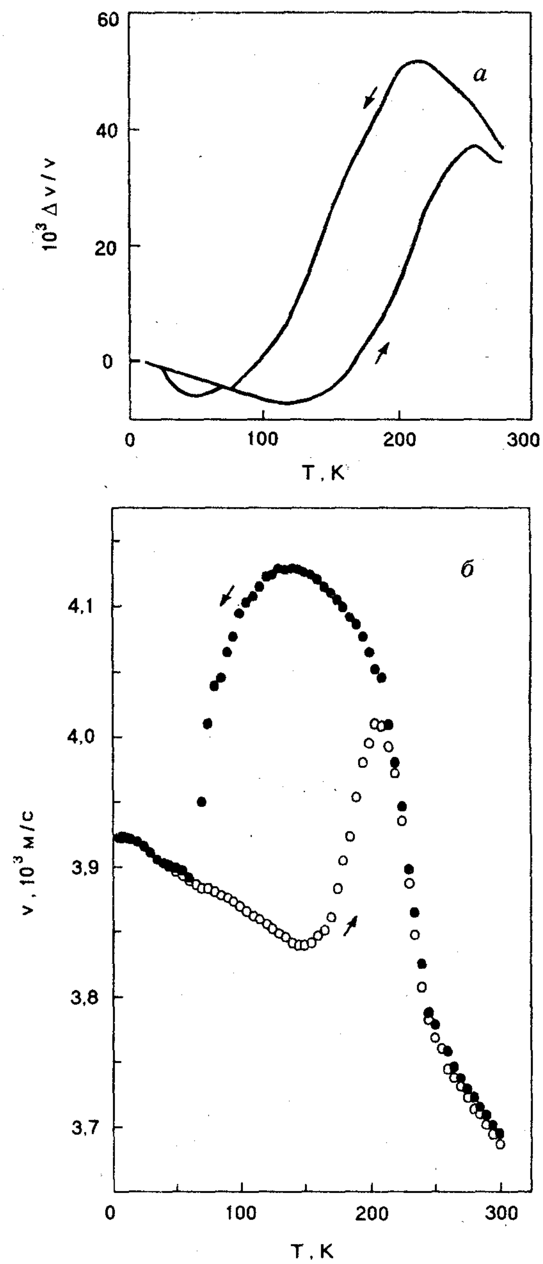

Рис. 4. Температурные зависимости относительной скорости продольного ультразвука моды c_{33} частотой 5 МГц в монокристалле [36] (*а*) и скорости продольного ультразвука частотой $1{,}25\cdot10^5$ с$^{-1}$ в керамике [124] (*б*). Соединение $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Согласно [82], количественную теорию температурного гистерезиса скорости звука в соединении YBCO можно построить на основе феноменологической модели решеточного гамильтониана вида

$$H = H_h + H_{\mathrm{anh}} + H_{\mathrm{int}}\ . \qquad (11)$$

Первое слагаемое в этом выражении H_h моделирует фононный гамильтониан матрицы — оно выбирается в виде гамильтониана совокупности гармонических осцилляторов с параметрами, нормированными на эмпирические значения решеточных констант соединения. Второе слагаемое H_{anh} — эффективный нелинейный гамильтониан для подрешетки ионов O4, совершающих колебания в двухъямном асимметричном потенциале, создаваемом остальными ионами матрицы и включающем в себя в приближении среднего поля тепловую динамику решетки:

$$H_{anh} = \frac{p^2}{2m} + \frac{\alpha + f}{2} q^2 - \frac{1}{3}\beta q^3 + \frac{1}{4}\gamma q^4 - f\langle q \rangle q \ . \tag{12}$$

Здесь q, p и m — смещение, импульс и масса иона O4 соответственно; $\alpha, \beta, \gamma > 0$ — параметры потенциала; $f\langle q \rangle$ — среднее поле, где f — сила связи между нелинейными осцилляторами, а $\langle \ldots \rangle$ означает квантовостатистическое усреднение. Последнее слагаемое в (11) H_{int} описывает взаимодействие решеточных осцилляторов с нелинейными осцилляторами O4. Оно выбрано в виде двух возможных зависимостей:

$$H^{(1)}_{int} = \sum_k \lambda^{(1)}_k x^2_k q^2 \ , \quad H^{(2)}_{int} = \sum_k \lambda^{(2)}_k x_k q^2 \ . \tag{13}$$

Анализ показывает, что эффективная частота длинноволновых фононов (или скорости звука) в такой модели существенно зависит от температуры и обладает температурным гистерезисом. Данное обстоятельство обусловлено температурным искажением асимметричного потенциала в (12) и соответствующим перезаселением ям колебательными состояниями апексного кислорода O4.

При разумных значениях параметров модели этот гистерезис попадает в область температур 100–200 K, что соответствует эксперименту. Ход контура гистерезисной кривой зависит от структуры слагаемого H_{int}: в области гистерезиса формуле для $H^{(1)}_{int}$ соответствуют более высокие значения скорости звука при охлаждении и более низкие при отогреве; формула для $H^{(2)}_{int}$ дает обратный ход контура гистерезисной кривой. Это означает, что для описания соединения YBCO адекватным является выбор взаимодействия в виде $H^{(1)}_{int}$.

Измерения скорости звука и внутреннего трения в керамике YBCO при температурах ниже 10 K дают достаточно оснований для вывода о существовании низкоэнергетических туннелирующих возбуждений, связанных с ДУС [130,138]. Так же как и в случае La_2CuO_4, наиболее вероятной причиной наблюдавшихся аномалий является движение ионов кислорода.

С целью выяснения природы акустических аномалий в ВТСП оксидах предприняты сравнительные исследования неупругих [137] и упругих [128] свойств керамических образцов соединения CuO. Определенные надежды возлагаются на подробное изучение соединения $YBa_2Cu_4O_8$ [113,139]. Это соединение, как и $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, является сверхпроводником с $T_c \simeq 80$ K, но, в отличие от последнего, не содержит кислородных вакансий в цепочках и двойниковой структуры, поведение которых рассматривается как причина многих акустических особенностей.

4.4. Соединение Bi(Pb)–Sr–Ca–Cu–O

Перовскитоподобная структура Bi-содержащих ВТСП сложнее по сравнению с YBCO, элементарная ячейка содержит большее количество атомов и соответственно ее параметры больше, особенно вдоль оси [001]. Это существенно снижает жесткость и устойчивость кристаллической решетки, что должно проявиться в температурном спектре акустических свойств этих материалов.

Высокотемпературная сверхпроводящая система на основе Bi имеет много фаз, среди которых наиболее известными являются $Bi_2Sr_2Ca_0Cu_1O_x$ (2201), $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ (2212) и $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ (2223) с $T_c \simeq 10$; 85 и 110 K соответственно.

Изучение упругих характеристик этих фаз проводилось на монокристаллах, усах и керамических образцах [21,69,140–150]. Для измерений использовались статические [147] и динамические методы, охватывающие весь доступный интервал частот: (0,01–0,1) Гц [150], (0,001–1) кГц [141, 145, 149], ~ 10 кГц [69,141,147,148], ~ 100 кГц [144], ~ 10 МГц [21,69,140,142–144,151,152].

Температурные зависимости модулей кристаллов фазы (2212) c_{11}, c_{22}, c_{66}, c_{12}, c_{13}, $c_l = \{(c_{11} + c_{22})/2 + c_{12} + 2c_{66}\}/2$ и $c' = \{(c_{11} + c_{22})/2 - c_{12}\}/2$ в области температур 80–297 K измерены в [21], модуля Юнга и модуля сдвига в интервале 4,2–300 K в [69]. В [69] установлено стандартное увеличение жесткости с понижением температуры без каких-либо особенностей. Поведение модулей c_{11} и c_{22} аналогичное, а модули c_{12} и c_l смягчаются при $T < 100$ K [21].

Особый интерес представляют температурные зависимости модулей c_{66} и c' [21]. Они показывают существенное смягчение при температурах вблизи 100, 140 и 240 K. Сдвиговый модуль c' не только самый малый по величине (~ 30 ГПа), но в широкой области температур (200–100 K) смягчается примерно на 11 %. По температуре эти аномалии согласуются с пиками акустических потерь, обнаруженными этими же авторами в монокристаллах и в керамике [144], а пик при 145 K выявлен также в [145,148,149]. Положение пиков не чувствительно к изменению частоты звука, тогда как высота пиков изменяется пропорционально квадрату частоты, что свидетельствует об их связи с возможными фазовыми переходами первого рода при этих температурах [21,144,150], которые стимулируются мягкими модами c_{66} и c'. В подтверждение связи этих аномалий с фазоподобными переходами приводятся данные о скачкообразном уменьшении параметра решетки c в окрестности температур пиков без изменения симметрии решетки [144].

Обратное направление гистерезисной кривой, описывающей температурную зависимость скорости звука в монокристаллах (2212), наблюдавшееся в работе [144], по мнению авторов [82], может свидетельствовать о том, что гамильтониан взаимодействия в (11) имеет вид $H^{(2)}_{\text{int}}$ (13).

Скачок скорости звука продольной моды c_l $(\Delta v/v) \simeq -2\cdot 10^{-4}$ в окрестности T_c и гистерезис в интервале 40–100 K обнаружены в [143]. Широкий температурный интервал смягчения и большая величина скачка не позволяют связать эту особенность со сверхпроводящим переходом. Наличие гистерезиса может указывать на существование структурного фазового перехода в окрестности T_c.

Аномально сильное смягчение решетки ниже 200 K и большой температурный гистерезис модулей упругости обнаружены в керамике $Bi_2Sr_{1,5}Ca_{1,5}Cu_2O_8$, в то время как в фазе (2212) в интервале температур 5–295 K отмечен монотонный рост объемного модуля на 3 % с небольшим гистерезисом [151].

Свидетельства наличия фазовых переходов второго рода в керамике (2212), один из которых локализован в области температур 80–95 K, а второй совпадает со сверхпроводящим (T_c = 78 K), получены в [142].

Пик внутреннего трения на частоте ~1 Гц в области 170 K, высота и положение которого зависят от концентрации кислорода и от частоты, выявлен в [141]. Он имеет релаксационную природу с энергией активации процесса ~ 0,27 эВ.

Аномальный характер температурной зависимости модуля Юнга усов фазы (2212) наблюдали авторы [147,148]. При повышении температуры от 270 до 300 K модуль E уменьшался в три–четыре раза. Абсолютное значение модуля Юнга при T = 270 K низкое, меняется от образца к образцу в пределах от 5 до 20 ГПа, что, возможно, обусловлено наличием антифазных границ. Статическое деформирование показало, что в области температур 270–330 K фиксируются гистерезисные петли напряжение — деформация. Предполагается, что такое поведение, напоминающее сверхупругость некоторых металлических сплавов при температурах выше температуры мартенситного превращения, свидетельствует о фазовом переходе, индуцированном приложенным механическим напряжением. Гистерезисные петли на керамических образцах наблюдались в [144]. Точная природа механического гистерезиса не ясна и требует дополнительного изучения.

Скорость продольного звука частотой 7 МГц в керамике (2201) плотностью 5,04 г/см^3 при комнатной температуре очень низкая v_l = $1{,}79\cdot 10^5$ см/с, что отвечает величине модуля 16 ГПа. С понижением температуры до 4,2 K скорость плавно растет, увеличиваясь примерно на 3 %. В поглощении звука отмечен пик при 260 K и плечо при 180 K [140].

В [153] исследована анизотропия упругих и нелинейных акустических свойств текстурированной керамики (2212) высокой плотности (95 % теоретической) в интервале температур 10–290 K, определен полный набор компонент тензора упругих жесткостей в представлении цилиндрической симметрии, вычислены ориентационные зависимости модуля Юнга и коэффициента Пуассона.

5. Акустические аномалии при сверхпроводящем переходе

Термодинамическое рассмотрение показывает [6,60,154,155], что при температуре сверхпроводящего перехода величина модуля объемной упругости или любого другого модуля M_l, связанного с продольными волнами (или скорость продольной волны v_l), испытывает скачок (смягчение). Величина скачка определяется выражениями

$$\left.\frac{\Delta M_l}{M_l}\right|_{T_c} = -\frac{\Delta C_P}{T_c} M_l \left(\frac{\partial T_c}{\partial P}\right)^2 , \qquad (11)$$

где ΔC_P — изменение теплоемкости при переходе в сверхпроводящее состояние; P — давление. Кривая зависимости модуля сдвига M_t или скорости v_t сдвиговых волн от температуры должна иметь только излом (скачок наклона касательной), как схематически показано на рис. 5. Величина и знак скачка первой производной от модуля упругости или скорости звука по температуре зависит от значения второй производной от критической температуры по давлению $\partial^2 T_c/\partial P^2$ [155].

Оценки скачка скорости продольного звука при сверхпроводящем переходе с использованием измеренных величин изменения теплоемкости ΔC_P и $\partial T_c/\partial P$ дают величины примерно $-2\cdot 10^{-4}$ для LaSrCuO [93,98,156], $-2\cdot 10^{-5}$ для YBCO [106,115] и BiSrCaCuO [143]. Изменение поглощения ультразвука в области T_c в ВТСП оксидах экспериментально едва ли возможно зафиксировать из-за малости электронного вклада [35].

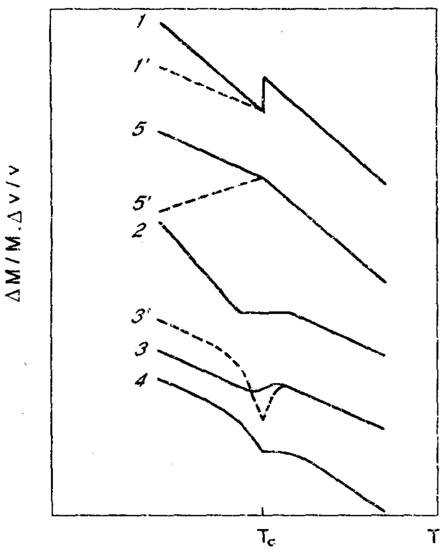

Рис. 5. Температурные зависимости модуля упругости (скорости звука), экспериментально наблюдаемые вблизи температуры сверхпроводящего перехода в ВТСП (*1 —4, 3'* — продольная мода, *5* — поперечная мода) и в обычных сверхпроводниках (*1'* и *5'*).

Акустические аномалии при сверхпроводящем переходе обнаружены например для LaSrCuO (монокристаллы [156,157], керамика [98,99,158]); YBCO(монокристаллы [35,36,68,105], керамика [66,99,109,110,112,115,130]); BiSrCaCuO (монокристаллы [143,149], керамика [110]). Эти аномалии заключаются в постепенном (при подходе к T_c со стороны температур $T > T_c$) уменьшении наклона зависимости $v(T)$ или $M(T)$ или в скачкообразном уменьшении скорости звука или модуля упругости при $T < T_c$. Однако лишь некоторые результаты могут рассматриваться как реально связанные со сверхпроводящим переходом, а не с другим процессом [149,158]. В большинстве случаев аномалии вблизи T_c , вероятно, обусловлены близко расположенным тонким мягкомодовым фазовым переходом. В связи с этим неоднократно обсуждались возможные аналогии со сверхпроводниками типа A15, в которых при температурах $T \simeq T_c +$ (15–20) К неустойчивость решетки «привязана» к мартенситному превращению, близкому к переходу второго рода [158]. Часто наблюдаемое увеличение жесткости решетки в сверхпроводящей фазе (рис. 5, кривые *2* и *4*) может быть следствием вхождения подобного предвестника в область *NS*-перехода [67] либо обусловлено большим (по сравнению с обычными сверхпроводниками) значением второй производной от критической температуры по давлению [155]. Имеющиеся структурные данные указывают на аномальное поведение параметров решетки вблизи T_c (например, [124,136,160,161]), что можно рассматривать как признак структурного фазового перехода.

6. Упругие свойства фуллерена C_{60}

На протяжении нескольких последних лет повышенный интерес химиков, физиков и материаловедов вызывает новое молекулярное состояние углерода, в котором молекулы имеют вид многоатомных полых замкнутых кластеров — фуллеренов [162–166]. Наиболее устойчивыми в семействе фуллеренов являются высокосимметричные молекулы C_{60} : они представляет собой усеченные икосаэдры, сформированные из 12 пятиугольников (замкнутые цепочки одинарных связей C–C) и 20 шестиугольников (чередующиеся одинарные C–C и двойные C=C связи).

Из молекул C_{60} в 1990 г. был синтезирован кристалл [167]. Допированный примесями щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs) фуллерен C_{60} (фуллерид) оказался сверхпроводником с довольно высоким значением критической температуры [168], поэтому вместе с металлооксидами La_2CuO_4 , Nd_2CuO_4 , $YBa_2Cu_3O_6$ и подобными им соединениями фуллерен C_{60} рассматривается в настоящее время как базовое соединение для получения высокотемпературных сверхпроводников, а изучение фуллеренов стало составной частью проблемы ВТСП.

Использование высокоразрешающих методов дифракции нейтронов [169] и рентгеновских лучей [170,171] для изучения решеточной структуры фуллерена C_{60} в интервале температур 5–320 К привело к обнаружению двух кристаллических модификаций с температурой перехода между ними T_0 = 260 К [169,171] (по данным работы [170], T_0 = 249 К). Высокотемпературная фаза (фаза I) имеет симметрию гранецентрированной кубической решетки (пространственная группа $Fm3m$, а низкотемпературная фаза (фаза II) — простой кубической решетки (пространственная группа $Pa3$) [170]. Параметры кубических решеток в окрестности температуры полиморфного превращения T_0 имеют значения a_{fcc} = 14,1501(9) Å и a_{sc} = = 14,1015(6) Å. При фазовом переходе ГЦК → ПК происходит сжатие решетки со скачком параметра Δa = 0,0486(11) Å и дилатацией порядка 1 % [169].

Согласно соображениям, высказанным в работах [169,170], значительную роль в термодинамике указанного фазового превращения играют вращательные степени свободы молекул фуллерена. Отдельная молекула C_{60} имеет набор осей симметрии, из них десять осей третьего порядка. В высокотемпературной фазе I молекулы совершают свободное вращательное движение при полном отсутствии корреляций между ориентациями и вращениями соседних молекул, поэтому все молекулы эквивалентны по отношению к кристаллическому полю. Ниже температуры T_0 (в фазе II) четыре молекулы, занимавшие в элементарном кубе фазы I позиции (0, 0, 0), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0) и (0, 1/2, 1/2), перестают совершать полностью случайные вращения, и их оси симметрии третьего порядка приобретают преимущественные ориентации: одна из десяти осей третьего порядка каждой молекулы ориентируется вдоль одного из четырех направлений ⟨111⟩. Вращения молекул вокруг направлений ⟨111⟩ сохраняются, но каждая молекула имеет свою ось вращения: (0, 0, 0) → [1 1 1], (1/2, 0, 1/2) → $[\bar{1}\ 1\ \bar{1}]$, (1/2, 1/2, 0) → $[\bar{1}\ \bar{1}\ 1]$, (0, 1/2, 1/2) → $[1\ \bar{1}\ \bar{1}]$. Такой характер вращения нарушает эквивалентность молекул и понижает симметрию элементарной ячейки. В фазе II, как и в фазе I, элементарная ячейка содержит четыре молекулы, но узлами простой кубической решетки являются центры тяжести тетраэдров, состоящих из указанной выше группы молекул. Структуру фазы II можно представить как наложение четырех взаимопроникающих примитивных кубических подрешеток, в узлах которых находятся молекулы с эквивалентными ориентациями осей вращения.

Анализ температурной зависимости параметра решетки в фазе II выявил еще две аномалии: слабую аномалию при температуре порядка 155 К и более сильную при температуре порядка 90 К. Эти аномалии трактуются как следствие заторможенного вращения молекул вокруг осей ⟨111⟩ [169]. Вращение двух соседних молекул вокруг этих осей сопряжено с преодолением потенциального барьера U между двумя энергетическими минимумами различной глубины, разделенными углом 60°: более глубокому минимуму (глобальному) отвечает оптимальная ориентация пятиугольника одной молекулы в сторону двойной связи C=C соседней молекулы (пентагонная конфигурация), а другому минимуму (локальному) — сближение центральной части шестиугольника с двойной связью (гексагонная конфигурация) (см. [172], рис. 6). Таким образом, молекулы C_{60} в фазе II являются по отношению к вращательному движению вокруг осей типичными двухуровневыми системами (ДУС), о которых шла речь в разд. 3. (см. обзор [87]). Наличие ДУС в кристалле приводит к существованию ряда особенностей классического и квантового происхождения в физических характеристиках кристалла, наблюдение которых позволяет определить их параметры: высоту барьера, разность глубин энергетических минимумов и т.п.

При температурах $T << T_0$ абсолютно равновесной должна быть упорядоченная фаза, отвечающая глобальному минимуму, т.е. пентагонной конфигурации, однако тепловое движение частично нарушает такую упорядоченность в результате термически активированных скачков молекул через барьеры U. При конечной скорости охлаждения значительная часть молекул оказывается замороженной в ориентациях, отвечающих локальному минимуму, т.е. гексагонным конфигурациям, в результате чего возникает замороженное ориентационное стекло. В экспериментах по рассеянию нейтронов установлено, что доля разориентированных молекул ниже 90 К почти постоянна (~ 18 %) и увеличивается при повышении температуры до 260 К [169]. Характерная температура ориентационного стеклования T_g (~ 90 К) зависит как от высоты барьера U, так и от скорости охлаждения. Это явление объясняет особенность в температурных зависимостях параметров фазы II, наблюдаемую в области T_g. Эксперимент подтвердил чувствительность величины T_g к скорости охлаждения фуллерена [173].

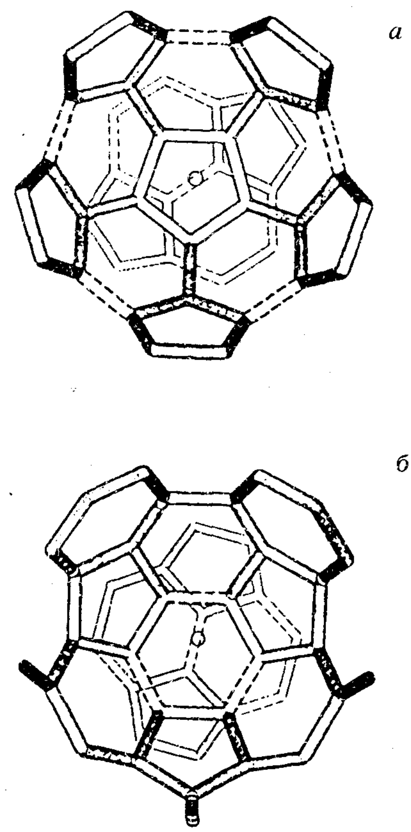

Рис. 6. Проекция на плоскость (110) атомной конфигурации соседних молекул: пентагонная конфигурация (*а*); гексагонная конфигурация [172] (*б*).

Согласно описанной модели, в ориентационно неупорядоченной фазе II фуллерена C_{60} при температурах $T_g < T < T_0$ должны наблюдаться релак-

Согласно описанной модели, в ориентационно неупорядоченной фазе II фуллерена C_{60} при температурах $T_g < T < T_0$ должны наблюдаться релаксационные процессы, описываемые формулами (6)–(8), с характерным временем релаксации $\tau(T)$ (8), соответствующим времени термически активированных скачков через барьер U. Исследования временных зависимостей теплопроводности [174] и влияния скорости охлаждения на коэффициент термического расширения [173] подтвердили это заключение и позволили определить параметры ДУС U, ν_0 и разность энергий минимумов ΔU: по данным работы [174], $U \simeq 0{,}26$ эВ; $\nu_0 = 10^{12\pm2}$ с$^{-1}$; $\Delta U \simeq 0{,}012$ эВ; по данным работы [173], $U \simeq 0{,}228$ эВ; $\nu_0 = 10^{13}$ с$^{-1}$; $\Delta U \simeq 0{,}013$ эВ.

Описанная выше модель подтверждена также в работе [175], в которой изучалась низкотемпературная теплоемкость поликристаллического фуллерена C_{60}: в интервале 1,4–20 К зарегистрировано наличие линейного по температуре вклада, характерного для квантового поведения ДУС в сильно искаженных структурах.

Дефекты, имеющиеся в реальных кристаллах C_{60} в виде включений C_{70}, аморфной фазы или примесей, влияют на фазовые переходы. Наиболее значительно это проявляется в размазывании температурного интервала и смещении температуры перехода ГЦК → ПК [176].

Наличие описанных выше фаз и характер фазовых переходов между ними подтверждаются также при изучении фуллерена C_{60} методами акустической спектроскопии в широком интервале частот колебаний 1 Гц–5 МГц [177–180]. Характер соответствующих акустических аномалий иллюстрируется на рис. 7 [177] и 8 [178]. Координаты акустических аномалий на температурной оси и детали температурных зависимостей поглощения и скорости звука вблизи и ниже температуры T_0 зависят от нескольких факторов: качества кристалла, частоты и типа акустических колебаний и т.п. (см. обсуждение этих особенностей в [180]).

Фазовому переходу ГЦК → ПК во всех акустических исследованиях соответствовали пик поглощения и аномалия скорости звука, связанные с температурой перехода T_0. Однако аномалия скорости звука в проведенных экспериментах имела различный характер: скачок [177] или провал [178,179] при переходе через T_0. В работе [177] в кристаллах, выращенных из раствора в дисульфиде углерода, переход наблюдался при $T_0 = 242$ К, причем это был, по мнению авторов, переход второго рода в искаженной ГЦК структуре. Признаки перехода второго рода обнаруживаются также при исследовании сжимаемости на достаточно чистых образцах C_{60} при комнатной температуре [181]. Но в кристаллах, полученных сублимационным методом [177], в области $T_0 = 260$ К наблюдались температурный гистерезис шириной 2,5 К и отсутствие при акустических измерениях частотной зависимости температуры перехода, что характерно для фазовых переходов первого рода.

Температурные зависимости модуля Юнга E и поглощения звука в кристаллах, выращенных из пересыщенного раствора в толуоле и гексане, по-

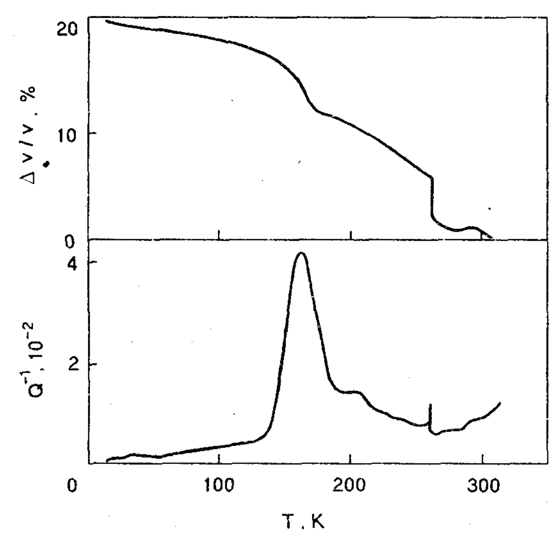

Рис. 7. Температурные зависимости скорости и поглощения звука в кристалле C_{60}, выращенном сублимационным методом. $\Delta v/v$ — относительная скорость, нормированная на значение v при $T = 315$ К; Q — добротность резонанса [177].

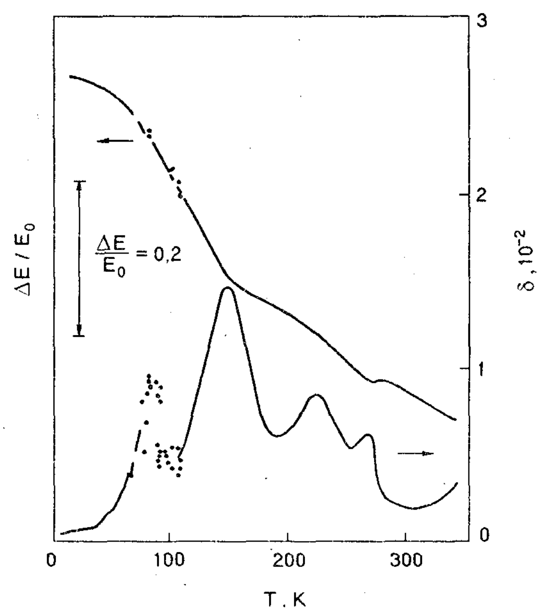

Рис. 8. Температурные зависимости модуля Юнга E и поглощения звука δ. Модуль нормирован на его значение при $T = 6$ К [178]

казаны на рис. 8 [178]. По сравнению с данными работы [177] обращают на себя внимание смягчение решетки при подходе к температуре перехода в фазу II, усиление зависимости $E(T)$ в области $T < 150$ K и более богатый температурный спектр поглощения звука, в котором аномалии при 150 и 200 K зависят от частоты.

Признаком структурной нестабильности в низкотемпературной фазе является пик поглощения упругих колебаний при $T = 225$ K [178]. Значительный разброс значений скорости звука и поглощения упругих колебаний наблюдался также в области температур 85–110 K [178,179], которая соответствует ориентационному стеклованию [169–173]. Положение на температурной оси этих аномалий существенно изменяется при изменении частоты колебаний, что свидетельствует об их связи с термически активированным релаксационным процессом. Микроскопическая природа такой релаксации может быть понята в рамках описанной выше модели ДУС для молекул C_{60} : ниже температуры перехода T_0 возможно резонансное взаимодействие звука с термически активированной переориентацией молекул между пентагонной и гексагонной конфигурациями. Положение соответствующего пика поглощения на температурной оси определяется стандартным соотношением $\omega\tau(T) = 1$. Основанные на акустических измерениях оценки параметров, характеризующих переориентацию молекул между основным и возбужденным состояниями, дают значения, мало отличающиеся от полученных в других экспериментах [173,174]: $\nu_0 = 1{,}4\cdot 10^{13}$ с$^{-1}$–$2{,}3\cdot 10^{14}$ с$^{-1}$; $U = 0{,}24$–$0{,}29$ эВ [178]; $\nu_0 = 3\cdot 10^{13}$ с$^{-1}$; $U = 0{,}3$ эВ [179,180].

Слабые вандерваальсовы межмолекулярные связи определяют низкие значения упругих модулей и температуры Дебая фуллерена C_{60}. Акустические измерения на монокристалле при комнатной температуре дают оценку для модуля Юнга $E \simeq 20$ ГПа, а при $T = 6$ K на 43 % больше [178]. Для компактированного образца плотностью 1,62 г/см^3, что на 4 % ниже теоретической, $E \simeq 9{,}1$ ГПа [179]. Интересно сравнить эти величины с модулем Юнга алмаза, который равен 1164 ГПа. Для модуля всестороннего сжатия B образца с плотностью, близкой к теоретической, получены следующие значения [181]: при температуре 298 K (в фазе I) $B = 6{,}8$ ГПа, а при переходе в фазу II он приобретает значение $B = 8{,}8$ ГПа. Это примерно в три раза меньше, чем модуль B графита.

Температура Дебая фуллерена C_{60} согласно разным оценкам находится в интервале от 74 K [171,175] до 100 K [178], что значительно ниже температуры Дебая алмаза 2 000 K.

Теоретические оценки [182,183] упругих свойств фуллеренов с использованием простых потенциалов межмолекулярного взаимодействия дают значения скоростей звука и модулей упругости в обеих фазах, близкие к измеряемым в эксперименте.

Природа акустических аномалий, которыми так богаты новые сверхпроводящие материалы, требует дальнейших исследований, особенно на монокристаллах. В обозримом будущем техническое применение будут иметь, конечно, поликристаллические керамики. В данном случае существует необходимость не только в детальном изучении свойств этих гранулярных по своей природе материалов, но и в разделении вклада собственно решетки соответствующего соединения и дефектов микроструктуры реального объекта (пористости, микротрещин, границ зерен).

Несомненный интерес представляет расширение акустических исследований фуллеренов и высокотемпературных сверхпроводников, создаваемых на их основе. Изучение физических свойств этой новой молекулярной формы углерода находится в самом начале, но уже дало много ценной информации о природе твердых тел. Важным является вопрос о физико-механических свойствах ВТСП и фуллеренов. Накопленные к настоящему времени результаты в этой области предполагается обобщить в отдельной публикации.

Авторы выражают искреннюю признательность А. Л. Гайдуку, П. П. Паль-Валю, А. И. Прохватилову и В. Д. Филю за полезные дискуссии по затронутым в обзоре вопросам.

Когда мы начинали работу над этим обзором, ушел из жизни Владимир Сергеевич Бобров, много сделавший для развития исследований физико-механических свойств традиционных и высокотемпературных сверхпроводников. Нас связывала с Володей Бобровым многолетняя совместная работа, и мы с глубокой благодарностью и теплотой вспоминаем этого замечательного исследователя и человека.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий в рамках проекта 9.01.01/033-92 «Материал-2».

1. Г. Баррет, в кн. : *Физическая акустика. Принципы и методы*, У. Мэзон, Р. Тэрстон (ред.), Мир, Москва (1973), т. 6, с. 20–138.
2. Е. Г. Фесенко, *Семейство перовскита и сегнетоэлектричество*, Атомиздат, Москва (1972).
3. К. С. Александров, А. Т. Анистратов, Б. В. Безносиков, Н. В. Федосеева, *Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений*, ABX_3 , Наука, Новосибирск (1981).
4. J. G. Bednorz and K. A. Mueller, *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
5. В. Н. Беломестных, О. Л. Хасанов, Ю Кон-Сю, *СФХТ* **4**, 119 (1989).
6. В. Г. Барьяхтар, В. Н. Варюхин, А. Б. Назаренко, *СФХТ* 3, 1145 (1990).

7. В. С. Бойко, А. М. Косевич, Ю. А. Косевич, *ФНТ* **17**, 3 (1991).
8. С. А. Гриднев, О. Н. Иванов, *СФХТ* **5**, 143 (1992).
9. V. S. Bobrov, in: *Springer Ser. Mater. Sci.* , vol. 23. *The Real Structure of High-T_c Superconductors*, V. Sh. Shekhtman (ed.), Springer, Berlin, Heidelberg (1993), p. 45–88.
10. J. Dominec, *Supercon. Sci. Technol.* **6**, 153 (1993).
11. K. Yvon, M. Francois, *Z. Phys.* **B76**, 413 (1989).
12. О. В. Франк-Каменецкая, Т. Н. Каминская, А. В. Нардов, Т. И. Иванова, в кн.: *Высокотемпературная сверхпроводимость: Фундаментальные и прикладные исследования*, А. А. Киселев (ред.), Машиностроение, Ленинград (1990), вып. 1, с. 190–265.
13. Г. П. Швейкин, В. А. Губанов, А. А. Фотиев, Г. В. Базуев, А. А. Евдокимов, *Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников*, Наука, Москва (1990).
14. Ю. Э. Китаев, М. Ф. Лимонов, А. П. Миргородский, А. Г. Панфилов, Р. А. Эварестов, *ФТТ* **36**, 865 (1994).
15. W. Reichardt, L. Pintschovius, B. Hennion, and F. Collins, *Supercon. Sci. Tech.* **1**, 173, (1988).
16. M. Lei, J. L. Sarrao, W. M. Visscher, T. M. Bell, J. D. Thompson, and A. Migliori, *Phys. Rev.* **B47**, 6154 (1993).
17. A. Migliori, W. M. Visscher, S. E. Brown, Z. Fisk, S. W. Cheong, B. Alten, E. T. Ahrens, A. Kubat-Martin, J. D. Maynard, Y. Huang, D. R. Kirk, K. A. Gillis, H. K. Kim, and M. H. W. Chan, *Phys Rev.* **B41**, 2098 (1990).
18. A. Migliori, J. L. Sarrao, W. M. Visscher, T. Bell, M. Lei, S. Fisk, and R. G. Leisure, *Physica* **B183**, 1 (1993).
19. Н. Г. Бурма, А. Л. Гайдук, С. В. Жерлицын, И. Г. Колобов, В. Д. Филь, А. С. Панфилов, И. В. Свечкарев, *ФНТ* **18**, 247 (1992).
20. Е. В. Безуглый, Н. Г. Бурма, И. Г. Колобов, В. Д. Филь, И. М. Витебский, А. Н. Книгавко, Н. М. Лавриненко, С. Н. Барило, Д. И. Жигунов, Л. Е. Сошников, *ФНТ* **21**, 86, (1995).
21. J. Wu, P. Guo, H. Shen, Y. Yan, and Zh. Zhao, *Phys. Rev.* **B47**, 2806 (1993).
22. H. Ledbetter and M. Lei, *J. Mater. Res.* **5**, 241 (1990).
23. H. Ledbetter, M. Lei, and S. Kim, *Phase Transitions* **23**, 61 (1990).
24. И. В. Александров, А. Ф. Гончаров, С. М. Стишов, *Письма в ЖЭТФ* **47**, 357 (1988).
25. A. Migliori, W. M. Visscher, S. Wong, S. E. Brown, I. Tanaka, H. Kojima, and P. B. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 248 (1990).
26. M. Cankurtaran, S. A. Saunders, J. R. Willis, A. Al-Keffaji, and D. P. Almond, *Phys. Rev.* **B39**, 2872 (1989).
27. A. Al-Keffaji, M. Cankurtaran, S. A. Saunders, D. P. Almond, E. F. Lambson, and R. C. J. Draper, *Philos. Mag.* **B59**, 487 (1989).
28. M. Cankurtaran, A. Al-Keffaji, S. A. Saunders, D. P. Almond, and J. Freestone, *Supercon. Sci. Technol.* **3**, 76 (1990).
29. B. Baumgart, S. Blumenroder, A. Erle, B. Hillebrands, G. Guntherodt, and H. Schmidt, *Solid State Commun.* **69**, 1135 (1989).
30. S. Lin, M. Lei, and H. Ledbetter, *Mater. Lett.* **16**, 165 (1993).
31. H. Ledbetter and M. Lei, *J. Mater. Res.* **6**, 2253 (1991).
32. C. S. Menon and N. V. Eldhose, *Solid State Commun.* **81**, 357 (1992).
33. B. Golding, W. H. Haemmerle, L. F. Schneemeyer, and J. W. Waszchak, in: *Ultrasonics Symposium Proceedings*, B. R. McAvoy (ed.), IEEE Piscataway (1988), p. 1079.
34. M. Saint-Paul and J. Henry, *Solid State Commun.* **72**, 685 (1989).
35. M. Saint-Paul, H. Noel, J. C. Levet, M. Potel, and P. Gougen, *Physica* **C180**, 394 (1991).
36. T. J. Kim, J. Kovalevski, W. Assmus, and W. Grill, *Z. Phys.* **B78**, 207 (1990).
37. E. Zouboulis, S. Kumar, U. Welp, C. H. Chen, S. K. Chan, M. Grimsditch, and J. Downey, *Physica* **C190**, 329 (1992).
38. J. D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, D. G. Hinks, B. V. Veal, B. Dabrowski, A. P. Paulicas, R. Kleb, and D. Brown, *Physica* **C171**, 93 (1990).
39. M. Boekhoit, Y. V. Harzer, B. Hillebrands, and G. Guntherodt, *Physica* **C179**, 101 (1991).
40. У. Д. Кингери, *Введение в керамику*, Стройиздат, Москва (1967),
41. J. K. Mackenzie, *Proc. Phys. Soc.* (London) **B63** , 2 (1950).
42. А. С. Вавакин, Р. Л. Салганик, *Изв. АН СССР, сер. Мех. тв. тела*, №3, 65 (1975).
43. А. С. Вавакин, Р. Л. Салганик, *Изв. АН СССР, сер. Мех. тв. тела*, №2, 95 (1978).
44. Y. Kantor and I. Webman, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1891 (1989).
45. H. M. Ledbetter and S. K. Datta, *J. Acoust. Soc. Amer.* **79**, 239 (1986).
46. В. Н. Ковалева, В. А. Москаленко, В. Д. Нацик, С. Н. Смирнов, В. Т. Загоскин, Ю. Г. Литвиненко, *ФНТ* **15**, 46 (1989).
47. В. В. Демирский, С. В. Лубенец, В. Д. Нацик, М. Н. Сорин, Л. С. Фоменко, Н. М. Чайковская, *СФХТ* **3**, 84 (1990).
48. L. B. Harris and F. K. Nyang, *J. Mater. Sci. Lett.* **7**, 801 (1988).
49. П. С. Кислый, в кн. : *I Всесоюзн. совещ. по ВТСП, Тез. докл.*, Харьков (1988), т. 2, с. 125.
50. N. McN. Alford, J. D. Birchall, W. J. Clegg, M. A. Harmer, K. Kendall, and D. H. Jones, *J. Mat. Sci.* **23**, 761 (1988).
51. He Yusheng, Xiang Jiong, Jin Sheng, He Aisheng, and Zhang Jinchang, *Physica* **B165–166**, 1283 (1990).
52. H. Ledbetter, *J. Mater. Res.* **7**, 2905 (1992).
53. M. Cankurtaran, G. A. Saunders, and K. C. Goretta, *Supercon. Sci. Technol.* **7**, 4 (1994).
54. E. Biagi, E. Borchi, S. De Gennaro, and L. Masi, *J. Phys.* **D25**, 901 (1992).
55. О. Андерсон, в кн.: *Динамика решетки. Физическая акустика*, У. Мэзон (ред.), Мир, Москва (1968), т. 3, ч. Б, с. 62–121.
56. Т. Д. Шермергор, *Теория упругости микронеоднородных сред*, Наука, Москва (1977).
57. М. Борн, Хуан Кунь, *Динамическая теория кристаллических решеток*, Изд-во иностр. лит. Москва (1958).
58. Г. Лейбфрид, *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*, Физматгиз. Москва (1963).
59. T. Bernstein, *Phys. Rev.* **132**, 50 (1963).
60. Дж. Алерс, в кн. : *Физическая акустика. Применение физической акустики в квантовой физике и физике твердого тела*, У. Мэзон (ред.), Мир, Москва (1969), т. 4, ч. А.
61. С. П. Никаноров, Б. К. Кардашев, *Упругость и дислокационная неупругость кристаллов*, Наука, Москва (1985).
62. Y. P. Varshni, *Phys. Rev.* **B2**, 3952 (1970).
63. J. Y. Prieur, H. Ji, J. Joffrin, M. Chapellier, G. Chardin, *Physica* **B165–166**, 1285 (1990).
64. R. Nava, M. Saint-Paul, H. Noel, J. C. Levet, M. Potel, and P. Geogen, *Physica* **C167**, 59 (1990).
65. M. H. Jericho, A. M. Simpson, J. M. Tarascon, L. M. Green, R. M. Kinnon, and G. Hall, *Solid State Commun.* **65**, 987 (1988).
66. Б. Б. Воронов, А. И. Коробов, В. В. Мощалков, *СФХТ* **3**, 149 (1990).
67. T. Datta, H. M. Ledbetter, C. E. Violet, C. Almasan, and J. Estrada, *Phys. Rev.* **B37**, 7502 (1988) .
68. S. Hoen, L. S. Bourne, C. M. Kim, and A. Zettl, *Phys. Rev.* **B38**, 11949 (1988).
69. X.-D. Xiang, M. Chung, J. W. Brill, S. Hoen, P. Pinsunkajana, and A. Zettl, *Solid State Commun.* **69**, 833 (1989).
70. К. Гарланд, в кн.: *Физическая акустика. Принципы и методы*, У. Мэзон (ред.), Мир, Москва (1974), т. 52, с. 61.
71. Б. Берри, А. Новик,в кн.: *Физическая акустика. Влияние дефектов на свойства твердых тел*, У. Мэзон (ред.), Мир, Москва (1969), т. 3, ч. А, с. 11.

72. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Физическая кинетика*, Наука, Москва (1979).
73. D. P,Billesbach, J. R. Hardy, and P. J. Edwardson, *Phys. Rev.* **B39**, 202 (1989).
74. E. Kaldis, P. Fischer, A. W. Hewat, E. A. Hewat, J. Karpinski, and S. Rusiecki, *Physica* **C159**, 668 (1989).
75. R. H. Hazel, L. W. Finger, and D. E. Morris, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1057 (1989).
76. C. Greaves and P. R. Slater, *Solid State Commun.* **74**, 591 (1990).
77. G. Cannelli, R. Cantelli, F. Cordero, G. A. Costa, M. Ferretti, and G. L. Olcese, *Europhys. Lett.* **6**, 271 (1988).
78. J. F. Smith and D. Wohlleben, *Z. Phys.* **B72**, 323 (1988).
79. M. Francois, A. Junod, K. Yvon, A. W. Hewat, J. J. Capponi, P. Strobel, M. Marezio, and P. Fischer, *Solid State Commun.* **66**, 1117 (1988).
80. Winnie Wong-Ng, F. W. Gayle, D. L. Kaiser, S. F. Watkins, and F. R. Fronczek, *Phys. Rev.* **B41**, 4220 (1990).
81. Л. В. Гаспаров, В. Д. Кулаковский, В. Б. Тимофеев, Е. Я. Шерман, *ЖЭТФ* **100**, 1681 (1991).
82. А. П. Сайко, В. Е. Гусаков, В. С. Кузьмин, *ФНТ* **19**, 1367 (1993).
83. А. В. Вишняков, в кн. : *Высокотемпературная сверхпроводимость: Фундаментальные и прикладные исследования*, А. А. Киселев (ред.), Машиностроение, Ленинград (1990), вып. 1, с. 377.
84. S. J. Rothman, J. L. Routbort, and J. E. Baker, *Phys. Rev.* **B44**, 2326 (1991).
85. J. R. Cost and J. T. Stanley, *Scripta Met. et Mater.* **28**, 773 (1993).
86. K. N. Tu, C. C. Tsueii, S. I. Park, and A. Levi, *Phys. Rev.* **B38**, 772 (1988).
87. S. Hunklinger and A. K. Raychaudhuri, in: *Progress in Low Temperature Physics*, v. IX, D. F. Brewer (ed.), Elsevier Science Publishers B. V. (1986), p. 265–344.
88. N. V. Zavaritski, A. V. Samoilov, A. A. Jurgens, V. S. Klochko, and V. I. Makarov. *Physica* **C162–164**, 562 (1989).
89. Y. Horie, T. Fukami, and S. Mase, *Solid State Commun.* **63**, 653 (1987).
90. В. Г. Барьяхтар, В. М. Пан, А. И. Щербак, *ФНТ* **13**, 848 (1987).
91. P. Esquinazi, J. Luluriaga, C. Duran, D. A. Esparza, and S. D. Ovidio, *Phys. Rev.* **B36**, 2316 (1987).
92. А. Л. Гайдук, С. В. Жерлицын, А. С. Панфилов, В. М. Пузиков, А. М. Степаненко, В. Д. Филь, А. С. Черный, *ФНТ* **13**, 653 (1987).
93. В. И. Макаров, Н. В. Заварицкий, В. С. Клочко, А. П. Воронов, В. Ф. Ткаченко, *Письма в ЖЭТФ* **48**, 326 (1988).
94. А. М. Бурханов, В. В. Горбунов, И. В. Жевстовских, А. В. Ткач, В. В. Устинов, *ФММ* N4, 89 (1991).
95. W. K. Lee, M. Lew, and A. S. Nowick, *Phys. Rev.* **B41**, 149 (1990).
96. L. C. Bourne, A. Zettl, K. J. Chang, M. L. Chen, A. M. Stacy, and W. K. Ham, *Phys. Rev.* **B35**, 8785 (1987).
97. X. -D. Xiang, J. W. Brill, L. E. Delong, L. C. Bourne, A. Zettl, J. C. Jones, and L. A. Rice, *Solid State Commun.* **65**, 1073 (1988).
98. D. J. Bishop, P. L. Gammel, A. P. Ramirez, R. J. Cava, B. Batlogg, and E. A. Rietman, *Phys. Rev.* **B35**, 8788 (1987).
99. S. Bhattacharya, M. J. Higgins, D. S. Johnston, A. J. Jacobson, J. P. Stokes, D. P. Goshorn, and L. T. Levandovski, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1181 (1988).
100. S. Bhattacharya, M. J. Higgins, and D. S. Johnston, *Phys. Rev.* **B37**, 5901 (1988).
101. H. M. Ledbetter, S. A. Kim, C. E. Violett, and J. D. Thompson, *Physica* **C162–164**, 460 (1989).
102. M. J. Higgins, D. P. Goshorn, S. Bhattacharya, and D. S. Johnston, *Phys. Rev.* **B41**, 2098 (1990).
103. T. Suzuki, M. Nohara, Y. Maeno, T. Fujita, I. Tanaka, and H. Kojima, *J. Supercon.* **7**, 419 (1994).
104. В. И. Макаров, Г. М. Верешков, Ю. М. Гуфан, *ФНТ* **18**, 412 (1992).
105. X. D. Shi, R. C. Yu, Z. Z. Wang, N. P. Ong, and P. M. Chaikin, *Phys. Rev.* **B39**, 827 (1989).
106. В. А. Мелик-Шахназаров, И. И. Мирзоева, Т. Ш. Квирикашвили, С. К. Джапаридзе, И. А. Наскидашвили, И. Н. Макаренко, С. М. Стишов, *Письма в ЖЭТФ* **50**, 72 (1989).
107. B. Kusz, R. Barczynski, M. Gazzda, W. Sadowski, L. Murawski, O. Gzowski, I. Davoli, and S. Stizza, *Solid State Commun.* **76**, 357 (1990).
108. S. Ewert, S. Guo, P. Lemmens, F. Stelimach, J. Wynants, G. Arlt, D. Bonnenberg, H. Kliem, A. Comberg, and H. Passing, *Solid State Commun.* **64**, 1153 (1987).
109. D. J. Bishop, A. P. Ramirez, P. L. Gammel, B. Batlogg, E. A. Rietman, R. J. Cava, and A. J. Millis, *Phys. Rev.* **B36**, 2408 (1987).
110. P.-K. Choi, H. Koizumi, K. Takagi, and T. Suzuki, *Solid State Commun.* **12**, 1175 (1989).
111. M.-F. Xu, D. Bein, R. F. Wiegert, B. C. Sarma, and M. Levy, *Phys. Rev.* **B39**, 843 (1989).
112. Z. Zhao, S. Adenwalla, A. Moreau, J. K. Ketterson, Q. Robinson, D. L. Jonson, S.-J. Hwu, K. R. Poeppelmeier, M.-F. Xu, Y. Hong, R. F. Wiegert, M. Levy, and B. K. Sarma, *Phys. Rev.* **B39**, 721 (1989).
113. Wu Ting, K. Fossheim, T. Wada, H. Yamauchi, and S. Tanaka, *Physica* **C185–189**, 1393 (1991).
114. Y. Horie, Y. Terashi, and S. Mase, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 279 (1989).
115. Y. Horie and S. Mase, *Solid State Commun.* **69**, 535 (1989).
116. J. Wang, H. Shen, J. Zhu, Z. Xu, Z. Nin, and Z. Zhang, *J. Phys.* **C20**, L665 (1987).
117. Н. В. Аншукова, Г. П. Воробьев, А. И. Головашкин, О. М. Иваненко, З. А. Казей, И. Б. Крынецкий, Р. З. Левитин, Б. В. Лиль, К. В. Мицен, В. В. Снегирев, *Письма в ЖЭТФ* **46**, 373 (1987).
118. X. Cheng, L. Sun, Y. Wang, H. Shen, and Z. Yu, *J. Phys.* **C21**, 4603 (1988).
119. В. Г. Барьяхтар, В. Н. Варюхин, О. И. Дацко, А. В. Резников, С. Б. Стронгин, *ФНТ* **14**, 984 (1988).
120. П. П. Паль-Валь, В. Д. Нацик, Л. Н. Паль-Валь, В. И. Доценко, Х.-Й. Кауфманн, *ФНТ* **14**, 1296 (1988).
121. Ю. А. Буренков, В. И. Иванов, А. Б. Лебедев, Б. Л. Баскин, Б. К. Кардашев, С. П. Никаноров, Ю. П. Степанов, В. Г. Флейшер, В. Н. Варюхин, О. И. Дацко, А. В. Резников, *ФТТ* **30**, 3188 (1988).
122. X. Cheng, Y. Wang, and H. Shen, *Phys. Status Solidi* (a)**113**, K85 (1989).
123. А. Б. Лебедев, Ю. А. Буренков, В. И. Иванов, Б. К. Кардашев, С. П. Никаноров, Ю. П. Степанов, *ФТТ* **31**, 300 (1989).
124. В. Д. Нацик, П. П. Паль-Валь, Й. Энгерт, Х.-Й. Кауфманн, *ФНТ* **15**, 836 (1989).
125. Л. Г. Мамсурова, К. С. Пигальский, В. П. Сакун, А. И. Шушин, Л. Г. Щербаков, *ЖЭТФ* **98**, 978 (1990).
126. П. П. Паль-Валь, Л. Н. Паль-Валь, В. В. Демирский, В. Д. Нацик, В. В. Прыткин, *СФХТ* **4**, 1542 (1991).
127. A. Anderson, G. J. Russel, K. N. R. Taylor, D. N. Matthews, and J. I. Dunlop, *Physica* **C185–189**, 1381 (1991).
128. Л. Н. Паль-Валь, П. П. Паль-Валь, В. Д. Нацик, В. И. Доценко, *ФНТ* **18**, 126 (1992).
129. H. You, U. Welp, and Y. Fang, *Physica* **C185–189**, 875 (1991).
130. C. Duran, P. Esquinazi, C. Fainstein, and M. Nunez Regueiro, *Solid State Commun.* **65**, 957 (1988).
131. М. В. Галусташвили, Д. Г. Дрияев, И. А. Политов, З. К. Саралидзе, *СФХТ* **2**, 89 (1989).
132. И. М. Голев, О. Н. Иванов, И. М. Шушлебин, В. Е. Милошенко, *ФТТ* **31**, 220 (1989).
133. В. А. Мелик-Шахназаров, Н. Л. Арабаджян, В. М. Тахвелидзе, *СФХТ* **3**, 2054 (1990).
134. G. Cannelli, M. Canali, R. Cantelli, S. Ferraro, M. Ferretti, and F. Trequattrini, *Phys. Rev.* **B45**, 931 (1992).
135. V. D. Natsik and P. P. Pal-Val, *ФНТ* **16**, 806 (1990).

136. R. Srinivasan, K. S. Giririajan, V. Ganesan, V. Radhakrishnan, and G. V. S. Rao, *Phys. Rev.* **B38**, 889 (1988).
137. B. Kusz, R. Barczynski, L. Murawski, M. Gazda, O. Gzowski, I. Davoli, and S. Stizza, *Solid State Commun.* 72, 97 (1989).
138. А. Л. Гайдук, С. В. Жерлицын, О. Р. Приходько, В. Д. Филь, В. П. Семиноженко, В. Ф. Нестеренко, С. А. Паршин, *ФНТ* **14**, 718 (1988).
139. Wu Ting, K. Fossheim, T. Wada, Y. Yaegashi, H. Yamauchi, and S. Tanaka, *Phys. Rev.* **B47**, 12197 (1993).
140. J. Domenic, C. Laermans, and V. Plechacek, *Physica* **B165–166**, 1287 (1990).
141. J. Du, J. Jiang, F. Zeng, and H. Yin, *Phys. Rev.* **B41**, 6679 (1990).
142. М. Б. Гитис, Л. А. Кононенко, Э. М. Штайф, *СФХТ* 3, 187 (1990).
143. M. Saint-Paul, J. L. Tholence, H. Noel, J. C. Levet, M. Potel, and P. Gougeon, *Physica* **B165–166**, 1279 (1990).
144. Y. Wang, H. Shen, J. Zhu, X. Chen, Y. Yan, and Z. Zhao, *Phys. Rev.* **B41**, 8981 (1990).
145. O. M. Nes, M. Castro, M. Slaski, T. Laegreid, F. Fossheim, N. Motoria, and K. Kitazawa, *Supercon. Sci. Technol.* **4**, 388 (1991).
146. Е. С. Баланкина, *ФТТ* 34, 2937 (1992).
147. T. M. Tritt, M. Marone, A. C. Ehrlich, M. J. Skove, D. J. Gillespie, R. L. Jacobsen, G. X. Tessema, J. P. Franck, and J. Jung, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2531 (1992).
148. R. L. Jacobsen, T. M. Tritt, A. C. Ehrlich, and D. J. Gillespie, *Phys. Rev.* **B47**, 8312 (1993).
149. M. Nes, V. Fossheim, N. Motohira, and K. Kitazava, *Physica* **C185–189**, 1391 (1991).
150. Y. N. Wang, H. M. Shen, M. Zhu, and J. Wu, *Solid State Commun.* 76, 1273 (1990).
151. H. Ledbetter, S. Kim, and K. Tonago, *Physica* **C185–189**, 935 (1991).
152. J. Wu, Y. Wang, P. Guo, H. Shen, Y. Yan, and Z. Zhao, *Phys. Rev.* **B47**, 2806 (1993).
153. G. A. Saunders, Chang Fanggao, Li Jiaqiang, Q. Wang, M. Cankurtaran, E. F. Lambson, P. J. Ford, and D. P. Almond, *Phys. Rev.* **B49**, 9862 (1994).
154. L. R. Testardi, *Phys. Rev.* **B12**, 3849 (1975).
155. A. J. Millis and K. M. Rabe, *Phys. Rev.* **B38**, 8908 (1988).
156. T. Hanagury, R. Toda, T. Fukase, I. Tanaka, and H. Kojima, *Physica* **C185–189**, 1395 (1991).
157. Y. Satoh, M. Yamaguchi, M. Suzuki, Y. Okuda, and Y. Hidaka, *Physica* C185–189, 1381 (1991).
158. M. J. Higgins, D. P. Goshorn, S. Bhattacharya, and D. C. Johnston, *Phys. Rev.* **B40**, 9393 (1989).
159. Н. Наканиши, в кн.: *Эффект памяти формы в сплавах*, перев. с англ., В. А. Займовский (ред.), Металлургия, Москва (1979), с. 128–155.
160. J. Konstantinovic, G. Parette, Z. Djordjovic, and A. Menelle, *Solid State Commun.* 70, 163 (1989).
161. А. С. Барыльник, В. М. Дмитриев, Д. А. Дикин, И. В. Золочевский, А. С. Исакина, Л. А. Квичко, А. И. Прохватилов, Р. Ф. Рамакаева, Е. В. Христенко, Г. Е. Чурилов, Г. Н. Щербаков, Л. Д. Янцевич, *ФНТ* 15, 932 (1989); D. A. Dikin, V. M. Dmitriev, A. P. Isakina, A. I. Prokhvatilov, O. P. Prikhod'ko, E. V. Khristenko, and L. D. Yantsevich, *ФНТ* 16, 635 (1990).
162. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* 318, 162 (1985).
163. T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, and G. E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 1113 (1988).
164. В. М. Локтев, *ФНТ* 18, 217 (1992).
165. J. E. Fisher and P. A. Heiney, *J. Phys. Chem.* **54**, 1725 (1993).
166. J. D. Axe, S. C. Moss, and D. A. Neumann, in: *Solid State Physics*, v. 48, H. Ehrenreich and F. Spaepen (eds.), Acad. Press, N. Y. (1994), p. 1.
167. W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature* 347, 354 (1990).
168. A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan, *Nature* (London) **350**, 600 (1991).
169. W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, and K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
170. P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith, 3, and D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
171. H. Kasatani, H. Terauchi, Y. Hamanaka, and S. Nakashima, *Phys. Rev.* **B47**, 4022 (1993).
172. W. I. F. David, R. M. Ibberson, and T. Matsuo, *Proc. R. Soc. Lond.* **A442**, 129 (1993).
173. F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast, P. Adelmann, M. Braun, H. Wuhl, M. Haluska, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3774 (1992).
174. R. C. Yu, N. Tea, M. B. Salamon, D. Lorents, and R. Malhotra, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2050 (1992).
175. W. P. Beyermann, M. F. Hundley, J. D. Thompson, F. N. Diederich, and G. Gruner, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2046 (1992).
176. N. A. Aksenova, A. P. Isakina, A. I. Prokhvatilov, M. A. Strzhemechny, and V. N. Varyukhin, in: *Fullerenes. Proc. Symp. on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. M. Kadish and R. S. Ruoff (eds.), Proc. vol. 94–24, The Electrochemical Society, Inc., p. 1543–1549.
177. X. D. Shi, A. R. Kortan, J. M. Williams, A. M. Kini, B. M. Savall, and P. M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 827 (1992).
178. S. Hoen, N. G. Chopra, X. -D. Xiang, R. Mostovoy, Xianguo Hou, W. A. Vareka, and A. Zettl, *Phys. Rev.* **B46**, 12737 (1992).
179. Н. П. Кобелев, А. П. Моравский, Я. М. Сойфер, И. О. Башкин, О. Г. Рыбченко, *ФТТ* 36, 2732 (1994).
180. W. Schranz, A. Fuith, P. Dolinar, H. Warhanek, M. Haluska, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1561 (1993).
181. A. Lundin and B. Sundqvist, *Europhys. Lett.* 27, 463 (1994).
182. T. Yildirim and A. B. Harris, *Phys. Rev.* **B46**, 7878 (1992).
183. E. Burgos, E. Halac, and H. Bonadeo, *Phys. Rev.* B47, 13903 (1992).

Elastic moduli and low-temperature anomalies of acoustic properties of high-temperature superconductors

S. V. Lubenets, V. D. Natsik and L. S. Fomenko

In the review, experimental data are given both on the propagation velocities of the longitudinal and transverse elastic waves and on the elastic constants of a veriety of the single crystalline and ceramic metal-oxides La_2CuO_4, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, Bi(Pb)–Sr–Ca–Cu–O. The elastic moduli of isotropic polycrystals calculated by averaging the single crystalline elastic stiffnesses of the appropriate materials and the Debye temperatures calculated from the empirical values of the acoustic wave velocities are systematized. The information on the low temperature anomalies of the acoustic properties of single crystalline and ceramic HTSCs are summarized: the relaxation peaks of the elastic vibration attenuation, the hysteresis effects of the temperature dependences of the elastic moduli, the feature of the elastic characteristics bihaviour in the vicinity of the superconducting transition. The first results of an investigation into elastic properties of C_{60} fullerene are discussed.