

## ДИССИПАТИВНЫЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ИТТРИЕВОЙ ВТСП КЕРАМИКИ В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЯХ

*В.С. Оковит, В.И. Соколенко, Я.Д. Стародубов,  
Л.А. Чиркина, Г.Н. Малик, М.А. Тихоновский  
ННЦ “Харьковский физико-технический институт”,*

*61108, Харьков, ул. Академическая, 1, Украина; E-mail: vsokol@kipt.kharkov.ua*

Исследовано влияние продолжительности малоинтенсивного ультразвукового воздействия (УЗВ) в интервале  $5 \text{ с} \leq \tau_{\text{УЗВ}} \leq 300 \text{ с}$  при температуре 373 К на диссипативные, механические и сверхпроводящие свойства иттриевой ВТСП керамики. Показано, что существует критическая экспозиция УЗВ ( $10 \text{ с} \leq \tau_{\text{кр}} \leq 60 \text{ с}$ ). После УЗВ с  $\tau_{\text{УЗВ}} \leq \tau_{\text{кр}}$  наблюдаются максимальное увеличение температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  и предела прочности  $\sigma_b$ , снижение фона и подавление пиков внутреннего трения при 340 и 405 К. Увеличение экспозиции УЗВ выше  $\tau_{\text{кр}}$  приводит к уменьшению приростов  $T_c$  и  $\sigma_b$  и повышению фона внутреннего трения и высоты пиков. Немонотонное поведение характеристик внутреннего трения,  $T_c$  и  $\sigma_b$  при увеличении экспозиции УЗВ обусловлено изменением структурного состояния ВТСП керамики вследствие миграции примесей и изменения степени упорядочения ионов кислорода и кислородных вакансий в плоскостях  $\text{Cu}_2\text{O}$  и цепочках  $\text{CuO}$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) иттриевой системы, получаемые по твердофазной технологии с использованием оксидов и карбонатов соответствующих компонентов, представляют собой гетерогенные системы. Степень неоднородности таких материалов в значительной мере зависит от режима термомеханических обработок, определяющих фазовый состав и наличие примесей в объеме и на границах кристаллитов. Одним из важных факторов, приводящих к неоднородности ВТСП данного типа, является анизотропия физических характеристик кристаллической решетки, в частности коэффициента термического расширения, что обуславливает возникновение внутренних напряжений в зернах различной ориентации. Отличительной особенностью соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  является отклонение от стехиометрии по кислороду и степень упорядоченности кислородных ионов в базисной плоскости  $\text{Cu}_2\text{O}$  и цепочках  $\text{CuO}$ . Все эти факторы существенно влияют на комплекс физико-механических характеристик ВТСП керамики.

Известно, что одним из эффектов ультразвукового воздействия (УЗВ) на кристаллические материалы является снижение уровня неоднородности полей внутренних напряжений, ослабление метастабильности структурно-фазового состояния и, следовательно, улучшение физико-механических свойств металлов и сплавов [1-6]. УЗВ как метод релаксации пиковых внутренних напряжений и уменьшения степени дефектности объема кристаллитов в гетерогенных материалах был апробирован сравнительно недавно [7-11]. Определенные режимы УЗВ вызывают повышение сверхпроводящих и прочностных характеристик сверхпроводящего композита на основе соединения  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  [7,8], увеличение механической устойчивости [9,10] и изменение параметров эле-

ментарной ячейки [11] сверхпроводящей иттриевой керамики.

Представляет интерес для ВТСП иттриевой системы более детально изучить особенности формирования структурного состояния при УЗВ, определяющего их электрофизические и механические свойства. С этой целью в настоящей работе были выполнены комплексные исследования температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$ , плотности критического тока  $J_c$ , удельного сопротивления  $\rho_n$ , механических свойств и низкочастотного внутреннего трения на образцах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  как в исходном состоянии, так и после УЗВ различной продолжительности.

К настоящему времени проведены многочисленные исследования внутреннего трения и упругих модулей ВТСП с целью изучения межатомных сил связи и электрон-фононного взаимодействия для выяснения механизма сверхпроводимости [12-21]. Однако большая часть исследований температурных зависимостей модулей упругости и декремента затухания поликристаллических образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  выполнялась в низкотемпературной области с целью идентификации фазовоподобных переходов или аномалий упругих модулей, связанных с переходом в сверхпроводящее состояние. В области температур выше комнатной изучение релаксационных процессов в ВТСП керамиках методом внутреннего трения более эффективно проводить на низких частотах ( $10^{-2} \dots 10$  Гц) [19,20]. Повышение частоты измерения приводит к смещению пиков в область более высоких температур. При этих температурах происходит существенное повышение фона, нивелирующее пики, что значительно затрудняет идентификацию релаксационных процессов. Поэтому в настоящей работе исследования внутреннего трения выполнены в области низких частот.

## Образцы и методика

Исследовались образцы сверхпроводящей иттриевой керамики  $YBa_2Cu_3O_{6,95}$ , изготовленные по твердофазной технологии в виде прямоугольных параллелепипедов размером  $2,5 \times 2,5 \times 25$  мм. Усилие предварительного холодного прессования порошкообразных исходных компонентов составляло  $P = 100$  МПа, направление прессования было перпендикулярно оси образца. Затем образцы отжигались в атмосфере кислорода в течение 33 ч при  $T = 1223$  К и медленно охлаждались до комнатной температуры. В некоторые образцы в процессе их изготовления впредсоевывались токовые и потенциальные контакты из серебряной фольги, необходимые для электрофизических измерений. Величина сопротивления таких контактов при  $T = 77$  К составляла  $R \approx 10^{-6}$  Ом. Методика измерения контактного сопротивления описана в [22]. Плотность керамики, определенная пикнометрическим методом, составляла  $\mu = 5,12$  г·см<sup>-3</sup>. В исходном состоянии материал характеризовался значениями температуры сверхпроводящего перехода  $T_c = 91,3$  К, ширины перехода  $\Delta T_c = 1,30$  К и удельного сопротивления  $\rho_n = 4,31 \cdot 10^{-4}$  Ом·см, измеренного при  $T = 95$  К.

УЗВ на частоте  $f = 21,5$  кГц продолжительностью  $5 \text{ с} \leq \tau_{\text{УЗВ}} \leq 300 \text{ с}$  осуществляли на установке, подробно описанной в [23]. Концы образца механически крепились в специальных цапговых захватах в виде массивных цилиндрических наконечников из нержавеющей стали с индиевыми прокладками, обеспечивающими надежный акустический контакт. Полученная таким образом сборка монтировалась на концентраторе магнотриксционного преобразователя посредством резьбового соединения. Наличие массивных наконечников позволяет получить однородное распределение колебательных напряжений по длине рабочей части образца в условиях резонанса (режим стоячей волны) [24]. Для акустического согласования всей колебательной системы и соблюдения резонансных условий длина наконечника  $l_2$  определялась из выражения [24]:

$$l_2 = (\lambda / \pi) \cdot \arctg \left[ \left( \frac{s_1}{s_2} \right) \cdot \text{ctg}(\pi l_1 / \lambda) \right], \quad (1)$$

где  $s_1$  и  $s_2$  – площади поперечного сечения образца и наконечника соответственно;  $l_1$  – длина рабочей части образца;  $\lambda$  – длина волны ультразвуковых колебаний. Для оценки амплитуды механического напряжения  $\sigma_{\text{УЗВ}}$ , возникающего в образце при ультразвуковом воздействии, использовали формулу, применяемую во многих исследованиях [25]:

$$\sigma_{\text{УЗВ}} \approx \frac{2\pi E \xi}{\lambda} \left[ \cos \frac{2\pi l_2}{\lambda} \sin \frac{\pi l_1}{\lambda} + \frac{s_2}{s_1} \sin \frac{2\pi l_2}{\lambda} \cos \frac{\pi l_1}{\lambda} \right], \quad (2)$$

где  $\xi$  – амплитуда смещения конца концентратора;  $E$  – модуль Юнга. Для продольных колебаний, реализуемых в эксперименте,  $E = \mu C^2$  ( $\mu$  – плотность вещества,  $C = \lambda f$  – скорость звука). Значение контролируемой электродинамическим датчиком величины  $\xi$

составляло 2 мкм. С использованием соотношений (1), (2) и заданных значений  $s_1$ ,  $s_2$ ,  $l_1$ ,  $\mu$ ,  $\xi$ ,  $f$ , а также величины  $E \approx 50$  ГПа, полученной из данных, представленных в [26], оценка  $\sigma_{\text{УЗВ}}$  составила  $\approx 4$  МПа.

УЗВ проводили при температуре 373 К. Выбор температуры УЗВ обусловлен двумя причинами. Во-первых, после УЗВ при данной температуре наблюдалось повышение прочностных характеристик иттриевой керамики большей плотности ( $\mu = 5,52$  г/см<sup>3</sup>) [10]. Во-вторых, литературные данные свидетельствуют о перемещении ионов кислорода в решетке  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  под воздействием силовых полей при  $T = 383$  К [21]. Таким образом, при выбранном в настоящей работе температурном режиме УЗВ возможно оптимальное сочетание механической и термической активаций для направленного изменения дефектной структуры иттриевой керамики.

Значения  $T_c$  и  $\Delta T_c$  определяли из резистивных кривых  $s$ - $n$ -перехода с использованием откалиброванного германиевого датчика температуры. Величина  $T_c$  соответствовала значению  $0,5R_n$ , а  $\Delta T_c$  – интервалу температур, в котором электросопротивление изменяется от значения  $0,1R_n$  до  $0,9R_n$  ( $R_n$  – сопротивление в  $n$ -состоянии). Погрешность измерения  $T_c$  не превышала  $\pm 0,1$  К. Измерения критического тока  $J_c$  осуществляли в среде жидкого азота в отсутствие магнитного поля. Величина  $J_c$ , определяемая с погрешностью  $\pm 0,5$  А/см<sup>2</sup>, соответствовала падению напряжения  $0,5$  мкВ·см<sup>-1</sup> при пропускании через образец нарастающего транспортного тока. Измерения электрофизических характеристик проводились на одном образце при последовательном увеличении  $\tau_{\text{УЗВ}}$ . Механические свойства керамики определяли в условиях одноосного сжатия при комнатной температуре с погрешностью  $\pm 5$  МПа. Образцы для измерений механических свойств отрезались от более длинных образцов и после шлифовки торцов имели размер  $2,5 \times 2,5 \times 5,0$  мм. Измерения внутреннего трения и динамического модуля сдвига проводились на установке типа обратного крутильного маятника [27] на частотах  $\omega = 0,18$ ;  $0,8$  и  $0,9$  Гц в области амплитудонезависимого внутреннего трения в режиме нагрева от комнатной температуры до  $T_h = 425 \dots 475$  К. Ограничение величины  $T_h$  снизу значением 425 К связано с резким ростом декремента затухания при  $T > 425$  К для некоторых структурных состояний ВТСП. Основные эксперименты выполнялись на частоте  $\omega = 0,8$  Гц. Амплитуда деформации при измерении внутреннего трения не превышала  $2 \cdot 10^{-5}$ . Скорость повышения температуры составляла  $0,5 \dots 0,6$  К·мин<sup>-1</sup>. Точность измерения декремента затухания и определения динамического модуля составляли 10 и 0,1 % соответственно.

Статистика определяемых в данной работе параметров набиралась по результатам измерений 4... 5 образцов для каждого значения продолжительности УЗВ. Для исследований отбирались образцы с одинаковыми значениями  $T_c$ ,  $\Delta T_c$  и  $\rho_n$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

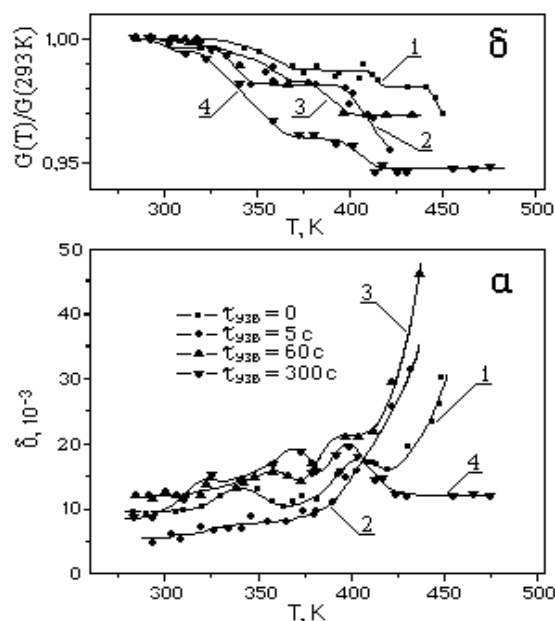
Результаты измерений температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$ , его ширины  $\Delta T_c$ , плотности критического тока  $J_c$ , удельного электросопротивления  $\rho_n$  и предела прочности  $\sigma_B$  иттриевой керамики в исходном состоянии и после УЗВ различной продолжительности приведены в табл.1.

Из этой таблицы следует, что увеличение продолжительности УЗВ в указанном интервале приводит к монотонному росту электросопротивления, достигающему 13 % при максимальной экспозиции ( $\tau_{УЗВ} = 300$  с). Температура сверхпроводящего перехода после небольших экспозиций ( $\tau_{УЗВ} = 5 \dots 10$  с) выросла на  $\sim 0,4 \dots 0,6$  К. После увеличения  $\tau_{УЗВ}$  до 60 с величина прироста  $T_c$  снизилась и практически осталась неизменной после дальнейшего увеличения экспозиции УЗВ до 300 с. В пределах точности измерений ( $\pm 0,5$  А·см<sup>-2</sup>) величина  $J_c$  практически не изменяется после УЗВ различной продолжительности. Значения предела прочности, так же как и температура сверхпроводящего перехода, немонотонно изменяются с увеличением  $\tau_{УЗВ}$ . Обращает на себя внимание существенный рост  $\sigma_B$  (более чем на 30 %) после  $\tau_{УЗВ} = 10$  с. Из таблицы следует, что с увеличением длительности УЗВ происходит рост значений  $\Delta T_c$  и  $\rho_n$ .

Для выяснения влияния УЗВ на характер распределения и миграции точечных дефектов в иттриевой керамике проводились измерения температурных зависимостей декремента затухания низкочастотных крутильных колебаний и модуля сдвига в области температур от комнатной до 475 К. На рисунке приведены температурные зависимости декремента затухания  $\delta(T)$  и нормированного динамического модуля сдвига  $G(T)/G(293\text{ К})$  для материала в исходном состоянии (кривая 1) и после УЗВ при  $T = 373$  К в течение  $\tau_{УЗВ} = 5$  с (кривая 2), 60 с (кривая 3) и 300 с (кривая 4). Видно, что для исходного состояния характерно наличие двух широких пиков внутреннего трения с максимумами при  $T \approx 340$  и  $T \approx 405$  К, а выше 420 К наблюдается резкое повышение декремента затухания (см. рисунок, а, кривая 1). В соответствии с данными работ [17-21] участок зависимости  $\delta(T)$  при  $T > 420$  К следует идентифицировать

как низкотемпературную ветвь пика внутреннего трения с максимумом при  $T \sim 510$  К.

Для модуля сдвига материала в исходном состоянии (см. рисунок, б, кривая 1) на фоне отсутствия температурной зависимости в интервалах 290...330 К, 370...408 К и 420...440 К характерно наличие трех дефектов модуля  $\Delta G$  ( $\Delta G = G_{T_1} - G_{T_2}$ ) в температурных интервалах, соответствующих расположению двух наблюдаемых пиков и низкотемпературной ветви третьего пика внутреннего трения (см. рисунок, а, кривая 1).



Температурные зависимости декремента затухания  $\delta(T)$  (а) и нормированного динамического модуля сдвига  $G(T)/G(293\text{ К})$  (б) иттриевой керамики в исходном состоянии и после ультразвукового воздействия различной продолжительности при  $T = 373$  К. Частота крутильных колебаний  $\omega = 0,8$  Гц

Ультразвуковая обработка образцов в течение  $\tau_{УЗВ} = 5$  с приводит к снижению фона внутреннего трения, подавлению пиков при  $T \approx 340$  и  $T \approx 405$  К, а также к смещению в сторону более низких температур начала низкотемпературной ветви третьего пика (см. рисунок, а, кривая 2). При этом модуль

Таблица 1

Электrofизические и механические свойства иттриевой керамики в исходном состоянии и после УЗВ различной продолжительности

Состояние керамики	$T_c$ , К	$\Delta T_c$ , К	$J_c$ , А·см <sup>-2</sup>	$\rho_n$ , 10 <sup>-4</sup> Ом·см	$\sigma_B$ , МПа
Исходное	91,3	1,30	104,5	4,31	326
$\tau_{УЗВ} = 5$ с	91,7	1,35	104,5	4,59	395
$\tau_{УЗВ} = 10$ с	91,9	1,37	104,5	4,66	435
$\tau_{УЗВ} = 60$ с	91,4	1,40	104,0	4,76	410
$\tau_{УЗВ} = 300$ с	91,5	2,15	104,0	4,87	380

сдвига, практически не зависящий от температуры в интервалах 290...330 и 345...400 К, скачкообразно

уменьшается в интервалах 330...345 и 400...425 К (см. рисунок, б, кривая 2).

Увеличение  $\tau_{УЗВ}$  до 60 с качественно меняет характер зависимости  $\delta(T)$ : фон внутреннего трения растет по сравнению с исходным состоянием. В интервале температур 330...410 К, как и для образца в исходном состоянии (см. рисунок, а, кривая 1), вновь появляются два широких пика внутреннего трения с максимумами при  $T \cong 360$  и 395 К (см. рисунок, а, кривая 3). Участок  $\delta(T)$ , соответствующий низкотемпературной ветви третьего пика, практически совпадает с аналогичным участком  $\delta(T)$  после УЗВ продолжительностью 5 с. Для модуля сдвига после  $\tau_{УЗВ} = 60$  с характерно наличие двух дефектов модуля при температурах, соответствующих пикам внутреннего трения. Важно отметить, что в отличие от исходного состояния и от состояния после  $\tau_{УЗВ} = 5$  с обработка ультразвуком образцов в течение 60 с устраняет дефект модуля сдвига в области третьего пика (400...445 К) (см. рисунок, б, кривая 3).

Дальнейший рост экспозиции УЗВ до 300 с усиливает особенности, появившиеся на зависимостях  $\delta(T)$  и  $G(T)$  после  $\tau_{УЗВ} = 60$  с, а также вызывает новые качественные изменения этих зависимостей. Для кривой  $\delta(T)$  после УЗВ в течение 300 с характерно отсутствие низкотемпературной ветви третьего пика и соответствующего ему дефекта модуля сдвига в области температур 415...475 К. Кроме того, можно отметить повышение симметрии пиков с максимумами при 370 и 395 К и появление небольшого пика внутреннего трения и соответствующего ему дефекта модуля сдвига в области 290...330 К.

Вышеизложенное свидетельствует о том, что характер изменения электрофизических ( $T_c$ ,  $\rho_n$ ) и механических свойств, параметров внутреннего трения и модуля сдвига иттриевой керамики зависит от длительности ультразвуковой обработки. При этом целесообразно ввести в рассмотрение новый параметр – критическое время экспозиции УЗВ  $\tau_{кр}$ , соответствующее интервалу  $5...10 \text{ с} \leq \tau_{кр} < 60$  с для использованного режима УЗВ. При  $\tau_{УЗВ} < \tau_{кр}$  наблюдаются максимальное увеличение  $T_c$ , рост предела прочности на 33%, снижение фона и подавление пиков внутреннего трения при 340 и 405 К. Для  $\tau_{УЗВ} > \tau_{кр}$  приросты  $T_c$  и  $\sigma_B$  заметно уменьшаются, а фон внутреннего трения, высота и симметрия пиков повышаются. Совокупность перечисленных особенностей изменения комплекса физических характеристик позволяет сделать заключение, что с ростом  $\tau_{УЗВ}$  меняются механизмы влияния УЗВ на структуру ВТСП керамики.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Литературные данные свидетельствуют, что физико-механические свойства сверхпроводящей иттриевой керамики существенно зависят от структурного состояния, определяемого условиями синтеза, содержанием кислорода, наличием примесей, уровнем внутренних напряжений и др. УЗВ как специфический вид силового воздействия вызывает изменение структурного состояния вследствие генерации и перераспределения дефектов кристаллической ре-

шетки и изменения уровня внутренних напряжений. Анализируя характер изменения параметров зависимостей  $\delta(T)$ ,  $G(T)$ , сверхпроводящих и механических свойств, попытаемся выявить наиболее вероятные процессы, обуславливающие механизмы влияния УЗВ при  $\tau_{УЗВ} < \tau_{кр}$  и  $\tau_{УЗВ} > \tau_{кр}$  на особенности изменения дефектной структуры и, как следствие, на указанные свойства керамики.

Согласно литературным данным [19-21] для соединений  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  при измерении внутреннего трения на частотах 1,1 Гц в области 290...525 К было обнаружено 3 пика –  $P_x$ ,  $P_1$  и  $P_2$  с максимумами при 350, 440 и 495 К. В работах [19,20,28] показано, что эти пики имеют релаксационную природу и обусловлены миграцией остаточных примесей (пик  $P_x$ ) и перемещением кислородных вакансий (пики  $P_1$  и  $P_2$ ) под действием внешних знакопеременных напряжений. Пик внутреннего трения  $P_1$  обусловлен миграцией кислородных вакансий в одном слое в плоскостях  $Cu_2O$ , а пик  $P_2$  – перемещением кислородных вакансий между слоями по цепочкам  $CuO$ .

Для однозначного суждения о природе полученных в работе пиков было проведено дополнительное измерение  $\delta(T)$  исходных образцов иттриевой керамики на частотах 0,18 и 0,9 Гц. Результаты измерений показали, что при повышении частоты измерений пики внутреннего трения смещаются в сторону высоких температур. Расчет энергии активации  $H$  выполнялся по формуле

$$H = k_B \left[ \frac{T_2^{\max} \cdot T_1^{\max}}{T_2^{\max} - T_1^{\max}} \right] \cdot \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}, \quad (3)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T_i^{\max}$  и  $\omega_i$  – температура максимума пика и измерительная частота, соответственно. Полученные значения энергии активации процессов, контролируемых пики  $P_x$  и  $P_1$ , оказались равны 0,92 и 1,06 эВ, что совпадает с данными работ [19,20]. На основании этих измерений возможно считать, что природа таких же пиков, но зафиксированных после УЗ обработки также является релаксационной. Используя приведенные выше результаты, рассмотрим, как влияет продолжительность УЗВ на особенности структурного состояния иттриевой керамики.

При исследовании  $\delta(T)$  материала в исходном состоянии на частоте 0,8 Гц положение пика, индицируемого как  $P_x$ , в настоящей работе наблюдается при  $T \cong 340$  К. В табл. 2 приведены температура максимума  $T_{P_x}^{\max}$ , высота пика  $h$  и энергия активации процесса  $H$ , характеризующие данный пик, в зависимости от длительности УЗВ. Величина энергии активации определялась по известной формуле Верта – Маркса [29]:

$$H = k_B T_i^{\max} \ln \left( \frac{k_B T_i^{\max}}{\square \omega_{\max}} \right), \quad (4)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $\square$  – постоянная Планка;  $\omega_{\max}$  – частота крутильных колебаний образца при  $T = T^{\max}$ . Отметим, что значение  $H$  для

керамики в исходном состоянии, рассчитанные по формулам (3) и (4), совпадают.

Таблица 2

**Изменения параметров, характеризующих пик  $P_x$ , в зависимости от длительности УЗВ**

Состояния керамики	$T_{P_x}^{\max}$ , К	$h$ , $10^{-3}$	$H$ , эВ
Исходное	340	3	0,92
$\tau_{УЗВ} = 5$ с	не проявляется	–	–
$\tau_{УЗВ} = 60$ с	360	5	0,94
$\tau_{УЗВ} = 300$ с	325	6	0,88
	370	10	0,95

Из сопоставления значений  $H$ , полученных в настоящей работе, с результатами, приведенными в [19,20], следует, что пик  $P_x$  обусловлен миграцией атомов внедрения, в частности углерода, в поле знакопеременных напряжений. Отсутствие пика  $P_x$  после УЗВ в течение 5 с может свидетельствовать о снижении концентрации атомов углерода в твердом растворе керамики. Это возможно вследствие того, что при УЗВ из-за колебаний дислокационных петель со ступеньками в поле осциллирующих напряжений в материале происходит накопление вакансий, которые образуют комплексы вакансия-атом примеси [6]. Благодаря уменьшению степени дилатации такие комплексы обладают большей диффузионной подвижностью, чем одиночные вакансии. В результате в процессе УЗВ комплексы вакансия-атом примеси мигрируют к стокам (например, на границы раздела, к дислокациям, на поверхность образца и т.д.) и, как следствие, концентрация атомов примесей в твердом растворе уменьшается по сравнению с исходным состоянием [1-6].

Описанные особенности УЗВ воздействия при  $\tau_{УЗВ} < \tau_{кр}$  проявились и в существенной релаксации внутренних напряжений в керамике, о чем свидетельствует заметное снижение фона внутреннего трения после УЗВ с  $\tau_{УЗВ} = 5$  с по сравнению с исходным состоянием (см. рисунок, а, кривые 2, 1) и увеличение предела прочности образцов (см. табл.1).

Изменение формы пика  $P_x$ , смещение его в сторону высоких температур, а также появление нового пика (см. рисунок, а, табл.2) при более низкой температуре после увеличения длительности УЗВ и перехода в режим  $\tau_{УЗВ} > \tau_{кр}$  может быть следствием роста концентрации различных точечных дефектов и их комплексов в процессе УЗВ.

Следует отметить еще одно важное обстоятельство. После УЗВ с  $\tau_{УЗВ} > \tau_{кр}$  число циклов силового воздействия на образец составляет  $\sim 10^6$ , что соответствует режиму малоамплитудной усталости. В этих условиях, кроме увеличения концентрации дефектов кристаллической решетки, можно ожидать также изменения структуры межзеренных и межфазных границ. Однако, поскольку прочность керамики после  $\tau_{УЗВ} = 300$  с превышает прочность в исходном состоянии (на 17 %), можно утверждать, что УЗВ даже при  $\tau_{УЗВ} = 300$  с не приводит к существенному измене-

нию структуры границ раздела. В пользу этого свидетельствует также отсутствие заметного изменения плотности критического тока (см. табл.1). Как известно, в ВТСП керамике величина  $J_c$  лимитируется локальными джозефсоновскими переходами на границах раздела, что делает ее весьма чувствительной к структурно-фазовому состоянию этих границ. Снижение предела прочности при весьма слабом изменении плотности критического тока после УЗВ с  $\tau_{УЗВ} > \tau_{кр}$  позволяет связывать наблюдаемое увеличение фона внутреннего трения с ростом уровня внутренних напряжений и концентрации дефектов кристаллической решетки в объеме кристаллитов.

Рассмотрим, как меняются характеристики пика  $P_1$  в зависимости от продолжительности ультразвуковой обработки керамики. Расчет энергии активации процесса выполнен аналогично расчету для пика  $P_x$ . Сила релаксации процесса  $F$  определялась с использованием соотношения  $F = 2Q_p^1 = \Delta G/G$  [19,20], где  $Q_p = \pi/\delta$  ( $\delta$  – декремент затухания свободных крутильных колебаний образца). Численные значения  $F$  для различных структурных состояний составляют  $(2...7) \cdot 10^{-2}$  (табл. 3).

Из таблицы следует, что энергия активации и сила релаксации процесса, вызывающего появление пика  $P_1$  в иттриевой керамике в исходном состоянии и после УЗВ, хорошо совпадают с данными, полученными в работах [19,20], где энергия активации для орторомбической фазы иттриевой керамики составляет 1,02...1,07 эВ.

Таблица 3

**Изменения параметров, характеризующих пик  $P_1$ , в зависимости от длительности УЗВ**

Состояние керамики	$T_{P_1}^{\max}$ , К	$H$ , эВ	$F$
Исходное	405	1,06	0,040
$\tau_{УЗВ} = 5$ с	не проявляется	-	-
$\tau_{УЗВ} = 60$ с	395	1,04	0,054
$\tau_{УЗВ} = 300$ с	395	1,04	0,067

Сопоставление данных значений со значениями энергии активации (см. табл. 3) позволяет полагать, что пик внутреннего трения  $P_1$ , наблюдаемый в настоящей работе, обусловлен, как и в работах [19,20], миграцией кислородных вакансий и степенью упорядочения ионов кислорода и кислородных вакансий в плоскостях  $Su_2O$ .

Отсутствие пика  $P_1$  для иттриевой керамики после УЗВ с докритической экспозицией ( $\tau_{УЗВ} = 5$  с) (см. рисунок, а, кривая 2) обусловлено, вероятно, максимально достигаемым упорядочением кислородных вакансий в базисных плоскостях  $Su_2O$ , так как с ростом степени упорядочения кислородных вакансий характерно менее четкое проявление пиков [19,20]. Смещение низкотемпературной ветви пика  $P_2$  в сторону более низких температур после УЗВ в течение 5 с может означать, что энергия активации миграции кислородных вакансий в цепочках  $SuO$  снижается. Подобное уменьшение энергии актива-

ции можно представить как следствие увеличения концентрации вакансий после УЗВ. Это соответствует данным, представленным в работе [30], где показано, что в иттриевой керамике с ростом концентрации кислородных вакансий происходит снижение энергии миграции ионов кислорода. Довольно резко растущая низкотемпературная ветвь пика  $P_2$  может свидетельствовать о невысокой степени упорядочения вакансий и ионов кислорода в  $SrO$  цепочках.

С увеличением продолжительности УЗВ выше критического значения сила релаксации процесса, обуславливающего пик  $P_1$ , растёт, энергия активации этого процесса несколько снижается (см. табл.3), что может быть связано с увеличением степени разупорядочения кислородных вакансий в базисных плоскостях  $Sr_2O$  и ростом дефицита кислорода в керамике. В то же время отсутствие низкотемпературной ветви пика  $P_2$  и соответствующего ему дефекта модуля сдвига в области 415...475 К после  $\tau_{УЗВ}=300$  с можно рассматривать как результат максимального упорядочения вакансий кислорода в цепочках  $SrO$ . Об эффекте упорядочения ионов кислорода в иттриевой керамике после УЗВ свидетельствуют данные работы [11]. Десорбция кислорода из объёма керамики в результате длительного воздействия ультразвука при 373 К возможна из-за усиления диффузионных процессов при УЗВ [2,6]. Десорбцию кислорода из иттриевой керамики в процессе изотермического отжига при 373 и 473 К наблюдали в работе [31].

Из литературы [20,32] известно, что повышение степени упорядочения ионов кислорода в плоскостях  $Sr_2O$  приводит к росту сверхпроводящих параметров. Кроме того, уменьшение количества примесей в твёрдом растворе, устранение пиковых и снижение общего уровня внутренних напряжений также должно приводить к повышению сверхпроводящих и прочностных характеристик [30]. Поскольку начальная стехиометрия по кислороду исходной керамики высока (см. раздел "Образцы и методика") и, учитывая данные работы [30], небольшое увеличение дефицита кислорода не может привести к уменьшению  $T_c$ , но должно вызвать одновременный рост  $\Delta T_c$  и  $\rho_n$  и уменьшить прочность иттриевой керамики. Все эти эффекты наблюдаются после УЗВ с экспозицией, превышающей критическое значение (см. табл. 1).

Таким образом, из результатов измерения внутреннего трения и модуля сдвига в области 290...475 К и анализа литературных данных следует, что УЗВ в зависимости от продолжительности (для заданной температуры и амплитуды) приводит к различному характеру изменения структурного состояния, связанного с точечными дефектами, и по-разному влияет на сверхпроводящие и механические свойства иттриевой керамики. При  $\tau_{УЗВ} \leq \tau_{кр}$  преобладающими являются процессы перераспределения точечных дефектов и их комплексов в объёме керамики с уменьшением их концентрации внутри гранул и закреплением дислокаций, что приводит к релаксации внутренних напряжений. Кроме того, в ре-

зультате УЗВ максимально реализуется упорядочение кислородных вакансий и ионов в плоскостях  $Sr_2O$ . Подобные изменения структуры вызывают повышение  $T_c$  и  $\sigma_B$ .

При увеличении длительности УЗВ выше критического значения в структуре иттриевой керамики преобладают процессы увеличения концентрации и расширения спектра точечных дефектов и, как следствие, усиление внутренних напряжений. Это сопровождается некоторым разупорядочением вакансий в плоскостях  $Sr_2O$  при максимальном упорядочении ионов кислорода в цепочках  $SrO$ . Наряду с этим не исключена возможность небольшого роста дефицита кислорода. Указанные изменения структуры после  $\tau_{УЗВ} > \tau_{кр}$  могут быть причиной снижения первоначального прироста сверхпроводящих ( $T_c$ ) и механических ( $\sigma_B$ ) характеристик иттриевой керамики.

## ВЫВОДЫ

1. Выполнено комплексное исследование сверхпроводящих, механических и структурных характеристик иттриевой ВТСП керамики в исходном состоянии и после ультразвукового воздействия различной продолжительности в интервале  $5 \text{ с} \leq \tau_{УЗВ} \leq 300 \text{ с}$ .
2. Установлено, что температура сверхпроводящего перехода, предел прочности, расположение и высота пиков внутреннего трения, модуль сдвига различным образом изменяются в зависимости от продолжительности УЗВ. При этом практически отсутствует изменение плотности критического тока.
3. Показано, что существует критическая экспозиция УЗВ  $\tau_{кр}$ . После УЗВ с  $\tau_{УЗВ} \leq \tau_{кр}$  происходит снижение уровня фона внутреннего трения и подавление пиков внутреннего трения, обусловленных миграцией атомов примесей и степенью упорядочения кислородных вакансий в  $Sr_2O$  плоскостях. После  $\tau_{УЗВ} > \tau_{кр}$  фон внутреннего трения и высота пиков, характеризующих количество примесей и степень разупорядочения кислородных вакансий в  $Sr_2O$ -плоскостях, растут. После  $\tau_{УЗВ} \gg \tau_{кр}$  ( $\tau_{УЗВ} = 300 \text{ с}$ ) не регистрируется низкотемпературная ветвь пика, связанного с перемещением кислородных вакансий между плоскостями  $Sr_2O$ , и отсутствует дефект модуля, соответствующий этому пику.
4. Высказано предположение, что в результате УЗВ с докритической экспозицией происходит снижение концентрации примесей в твёрдом растворе  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и увеличивается степень упорядочения ионов кислорода и кислородных вакансий в плоскостях  $Sr_2O$ , что сопровождается релаксацией внутренних напряжений и ростом  $T_c$  и  $\sigma_B$ . При экспозиции УЗВ выше критического значения концентрация точечных дефектов возрастает, реализуется некоторое разупорядочение кисло-

родных вакансий в плоскостях  $Cu_2O$  и достигнутые приросты  $T_c$  и  $\sigma_B$  снижаются.

Авторы выражают благодарность О.И. Волчку за полезную дискуссию.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И.А. Гиндин, О.И. Волчок, И.М. Неклюдов. Релаксация внутренних напряжений в кремнистом железе под действием ультразвука // *ФТТ*. 1975, т. 17, в.3, с.655-657.
2. И.А. Гиндин, Л.А. Чиркина, О.И. Волчок, А.Л. Донде. Влияние ультразвукового воздействия на рекристаллизацию сдвойникового ванадия // *ФТТ*. 1984, т. 26, с.1834-1837.
3. Л.А. Чиркина, О.И. Волчок, С.Д. Лавриненко, В.С. Оковит, Б.А. Хинкис. Влияние ультразвукового воздействия и отжига на температуру сверхпроводящего перехода деформированного ниобия // *ФТТ*. 1986, т. 28, с.3512-3514.
4. О.И. Волчок, Г.Н. Малик, В.С. Оковит, Л.А. Чиркина. Исследование процессов ультразвуковой релаксации в сплаве Nb-Ti // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Ядерно-физические исследования (Теория и эксперимент)»* 1989, в.7(7), с.40-42.
5. О.И. Волчок, И.А. Гиндин, Л.А. Корниенко, И.М. Неклюдов, А.А. Николаенко. Влияние ультразвукового воздействия на механические свойства и структуру стали 15X2МФА // *Проблемы прочности*. 1982, №4, с.122-125.
6. А.В. Кулемин. *Ультразвук и диффузия в металлах*. М.: Металлургия, 1978.
7. Г.Н. Малик, В.И. Соколенко, Я.Д. Стародубов, М.А. Тихоновский, М.М. Олексенко. Влияние ультразвукового воздействия на механические свойства и  $T_c$  композита на основе  $Nb_3Sn$  // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Ядерно-физические исследования (Теория и эксперимент)»*, 1992, в. 2(23), с.64-66.
8. V.I.Sokolenko, Ya.D.Starodubov, G.N.Malik, M.A.Tikhonovskij, M.M.Oleksienko. Effects of ultrasonic irradiation on superconducting and mechanical properties of the  $Nb_3Sn$ -based composite // *Cryogenics*. 1992, v.32, ICMC Suppl., p.637-340.
9. V.I. Sokolenko, Ya.D. Starodubov and G.N. Malik. Mechanical stability increase of Y-based HTS as a result of relaxation ultrasonic processing // *Physica C*. 1994, v. 235-240, p.3413-3414.
10. V.I. Sokolenko, Ya.D. Starodubov and G.N. Malik. Influence of ultrasonic irradiation on superconducting and mechanical properties of Y-based HTSC ceramics // *Fourth Euro-Ceramics. High  $T_c$  superconductors (Edito da: A. Baront, D. Fiorani, A. Tampieri)*. 1995, part 1, v.6, p.353-358.
11. В.Н. Лысенко, В.Б. Адонкин, В.В. Дякин, А.А. Левченко и др. Стимулированные ультразвуком эффекты упорядочения в системе Y-Ba-Cu-O // *СФХТ*. 1992, т. 5, с.344-347.
12. B. Kusz, L. Murawski. The internal friction in superconducting  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  and  $YBa_2Cu_3O_6$  semiconducting ceramics // *Solid St. Commun*. 1988, v.67, p.435-437.
13. V.D. Natsik and P.P. Pal'-Val. Statistical analysis of temperature-frequency internal friction spectra of high- $T_c$  ceramics  $YBa_2Cu_3O_x$  // *ФНТ*. 1990, т. 16, с.806-808.
14. П.П. Паль-Валь, В.Д. Нацик, Л.Н. Паль-Валь, В.И. Доценко, Х.Й. Кауфман. Влияние ультразвука высокой амплитуды на свойства сверхпроводящей керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ . // *Труды I Всесоюзного совещания «Физико-химия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов»*, М.: «Наука», 1989, с.429-430.
15. P.P. Pal-Val, L.N. Pal'-Val, V.V. Demirski, V.D. Natsik, M.N. Sorin. Anisotropy of elastic and relaxation properties of the superconducting 123-YBaCuO single crystal // *J. de Physique IV*. 1996, Colloq.C8, p.C8489-C8492.
16. L.A. Chirkina, V.S. Okovit, Ya.D. Starodubov, S.D. Lavrinenko. Microplasticity and elastic modulus of yttrium ceramics in weak magnetic fields in range from 4,2 to 300 K // *Cryogenics*. 1992, v.32, ICMC Suppl., p.401-404.
17. В.М. Аржавитин, В.П. Головин, Г.Ф. Тихинский, В.А. Финкель, Б.И. Шаповал. Температурно-зависимое внутреннее трение и динамический модуль упругости ВТСП состава  $YBa_2Cu_3O_{7-x} Bi_2SrCa_2O_{10-\delta}$  // *II Всесоюзная конференция по высокотемпературной сверхпроводимости. Тезисы докладов*. Киев, 1989, том III, с.175-176.
18. В.С. Оковит, Л.А. Чиркина, М.А. Тихоновский. Низкочастотное внутреннее трение  $YBaCuO$  керамики в диапазоне 4,2-1000 K // *II Всесоюзная конференция по высокотемпературной сверхпроводимости. Тезисы докладов*. Киев, 1989, том III, с.197-198.
19. J.X. Zhang, G.M. Lin, G.C. Lin, K.F. Ziang, B.C.W. Fung, G.G. Siu. An investigation of the migration of oxygen deficiencies in the superconductor  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1989, v.1, p. 6939-6950.
20. J.X. Zhang, G.M. Lin, W.M. Zeng, K.F. Ziang, Z.C. Zin, G.G. Siu, M.Z. Stokes, P.C. Fung. Very low-frequency inelastic study of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  in thermal cycling // *Supercond. Sci. Tech*. 1990, v.3, p.163-172.
21. J.R. Cost, J.T. Stanley. Internal friction due to oxygen relaxation in superconducting  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  above  $T_c$  // *J. Materials Res*. 1991, v.6, p.232-243.
22. А.А. Мацакова. Об анализе резистивных кривых сверхпроводящего перехода ВТСП // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Ядерно-физические исследования (Теория и эксперимент)»*. 1992, в. 2(23), с.5-10.
23. И.А. Гиндин, О.И. Волчок, Г.Н. Малик, И.М. Неклюдов. Прибор для ультразвукового воздействия на материалы при низких температурах // *Заводская лаборатория*. 1976, т. 42, с.702-703.

24. G. Kralik. Ultrashallverfestigung von Kuper bei 90 °K // *Zeitschrift für Metallkunde*. 1968, Band 59, H. 12, S.924-927.
25. В. Weiss. Ultraschal-Wechselverformung // *Aluminium*. 1972, Band. 48, S.741-748.
26. Т.Ф. Бутенко, Л.П. Волкова, Н.А. Дорошенко и др. / *Упругие свойства ВТСП-материалов, их зависимость от структуры керамики и дефицита кислорода для  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $R=\text{Ho}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}$ )*. Препринт ДонФТИ-90-3, Донецк, 1990, 42 с.
27. И.А. Гиндин, В.И. Коваленко, В.С. Оковит, Я.Д. Стародубов, Л.А. Чиркина. Установка для измерения низкочастотного внутреннего трения и модулей упругости в интервале температур 10-1100 К // *Заводская лаборатория*. 1970, т. 32, с.1397-1399.
28. Н.В. Моисеев, А.Н. Вараскин, Б.Н. Гощицкий. Атомистическое моделирование процессов миграции ионов кислорода в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  // *III Всесоюзное совещание по высокотемпературной сверхпроводимости. Тезисы докладов*. Харьков, 1991, т. 3, с.110.
29. В.С. Постников. *Внутреннее трение в металлах*. М.: «Металлургия», 1974.
30. А.А. Мацакова, *Иттриевая керамика  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $5,8 \leq y \leq 7,7$ ): структура, сверхпроводимость, фазовая диаграмма: Обзор*. Харьков, 1996, 49 с.
31. В.М. Ажажа, Ю.П. Бобров, О.В. Дьяченко, Т.А. Крамская, С.Д. Лавриненко, Л.И. Пироженко, Н.С. Пугачев, Г.Ф. Тихинский, И.Н. Токарь. Исследование термодесорбции в вакууме из ВТСП и исходных компонентов для синтеза // *Вопросы атомной науки и техники, Серия «Ядерно-физические исследования (Теория и эксперимент)»*. 1992, в.2(23), с.56-63.
32. Д.Д. Балла, А.В. Бондаренко, Р.В. Вовк, М.А. Оболенский, А.А. Продан. Влияние гидростатического давления на электросопротивление и критическую температуру монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  // *ФНТ*. 1997, т. 23, с.1035-1040.

## ДИСИПАТИВНІ, МЕХАНІЧНІ І НАДПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ІТРИЄВОЇ ВТНП КЕРАМІКИ В РІЗНИХ СТРУКТУРНИХ СТАНАХ

*В.С. Оковит, В.І. Соколенко, Я.Д. Стародубов, Л.О. Чіркаїна, Г.М. Малік, М.А. Тихоновський*

Досліджено вплив тривалості малоінтенсивної ультразвукової дії (УЗД) в інтервалі  $5 \text{ с} \leq \tau_{\text{УЗД}} \leq 300 \text{ с}$  при температурі 373 К на дисипативні, механічні і надпровідні властивості ітрієвої ВТНП кераміки. Показано, що існує критична експозиція УЗД ( $10 \leq \tau_{\text{кр}} \leq 60 \text{ с}$ ). Після УЗД з  $\tau_{\text{УЗД}} \leq \tau_{\text{кр}}$  спостерігається максимальне підвищення температури надпровідного переходу  $T_c$  і межі міцності  $\sigma_B$ , зниження фону і придушення піків внутрішнього тертя при 340 і 405 К. Збільшення експозиції УЗВ вище  $\tau_{\text{кр}}$  призводить до зменшення приростів  $T_c$  і  $\sigma_B$  і підвищення фону внутрішнього тертя і висоті піків. Немонотонна поведінка характеристик внутрішнього тертя,  $T_c$  і  $\sigma_B$  в залежності від експозиції УЗД обумовлена зміною структурного стану ВТНП кераміки внаслідок міграції домішок і зміни ступеню упорядкування іонів кисню і кисневих вакансій в площинях  $\text{Cu}_2\text{O}$  і ланцюжках  $\text{CuO}$ .

## DISSIPATIVE, MECHANICAL AND SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF YTTRIUM HTSC CERAMICS IN DIFFERENT STRUCTURAL STATES

*V.S. Okovit, V.I. Sokolenko, Ya.D. Starodubov, L.A. Chirkina, G.N. Malik, M.A. Tikhonovskii*

The influence of ultrasonic effect (USE) of low intensity in an interval  $5 \leq \tau_{\text{USE}} \leq 300 \text{ sec}$  at temperature 373 K on dissipative, mechanical and superconducting properties of HTSC yttrium ceramics is investigated. It is shown, that there is critical USE exposition ( $10 \leq \tau_{\text{c}} \leq 60 \text{ sec}$ ). After USE with  $\tau_{\text{USE}} \leq \tau_{\text{c}}$  the maximal increase of critical temperature ( $T_c$ ) and ultimate strength ( $\sigma_B$ ), decrease of a background and suppression of peaks of internal friction at 340 and 405 K. The decrease of augmentations of  $T_c$  and  $\sigma_B$  and the increase of a background of internal friction and peaks altitude occurs after growth of USE exposition above  $\tau_{\text{c}}$ . The nonmonotonic behaviour of internal friction characteristics, strength and critical temperature versus USE exposition is caused by the change of structural state of HTSC ceramics owing to migration of impurities and change of ordering degree of oxygen ions and oxygen vacancies in  $\text{Cu}_2\text{O}$  planes and  $\text{CuO}$  chains.