

Акустическая эмиссия ВТСП керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в окрестности сверхпроводящего перехода

П. И. Стоев, И. И. Папиров, В. А. Финкель

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
Украина, 310108, г. Харьков, ул. Академическая, 1
E-mail: nsc@kipt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 16 октября 1996 г., после переработки 30 января 1997 г.

Изучена акустическая эмиссия (АЭ) ВТСП керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при отогреве от температуры кипения жидкого азота. При высоких скоростях отогрева в области температур 100–115 К обнаружен пик активности АЭ. Параметры пика зависят от содержания кислорода в ВТСП керамике, скорости отогрева, начальной температуры охлаждения и толщины образца. Наблюдаемая АЭ связана с релаксацией микронапряжений термического происхождения, возникающих на границах зерен из-за анизотропии коэффициентов теплового расширения, и их аномального поведения при этих температурах. Возможными механизмами релаксации таких напряжений являются движение групп дислокаций и образование микротрещин по наименее благоприятно ориентированным границам зерен.

Вивчено акустичну емісію (АЕ) у ВТНП кераміці $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при відогріві від температури кипіння рідкого азоту. При високих швидкостях відогріву в області температур 100–115 К знайдено пік активності АЕ. Параметри піку залежать від кількості кисню у ВТНП кераміці, швидкості відогріву, початкової температури охолодження і товщини зразків. Спостережувану АЕ обумовлено релаксацією микронапруг термічного походження, які виникають на межах зерен через анізотропію коефіцієнтів теплового розширення та їх аномальної поведінки при цих температурах. Можливими механізмами релаксації таких напруг є рухи груп дислокацій та виникнення микротріщин вздовж найменш сприятливо орієнтованих меж зерен.

PACS: 74.25.Ld

1. Введение

Метод акустической эмиссии (АЭ) широко используется при изучении процессов движения дислокаций, образования и распространения микротрещин, а также явлений, сопутствующих фазовым превращениям в твердых телах. Вскоре после открытия явления высокотемпературной сверхпроводимости (1986 г.) появился ряд исследований (см., например, [1–6]), в которых изучалась АЭ в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) в широком диапазоне температур; большинство работ посвящено изучению ВТСП керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Предполагалось, что процессы движения дислокаций, двойникования, образования трещин и т.п., а также эволюция кристаллической структуры в окрестности сверхпроводящего перехода в T_c могут служить источ-

никами АЭ и изучение АЭ приведет к получению новой информации о динамических процессах в ВТСП. К сожалению, эти надежды во многом не оправдались из-за большой противоречивости полученных результатов.

Так, максимум интенсивности АЭ в T_c считали прямым следствием сверхпроводящего перехода [1]; при этом, однако, не получило никакого объяснения то обстоятельство, что температурный интервал, в котором проявлялся максимум АЭ, на порядок превышал ширину сверхпроводящего перехода. Напротив, на основании совместного изучения электросопротивления и АЭ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ утверждалось [2,3], что максимум активности АЭ не совпадает с T_c . При изучении термического расширения, магнитной восприимчивости и АЭ керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [4] было найдено, что

максимум активности АЭ совпадал по температуре с обнаруженной в работе аномалией теплового расширения при 83 К, а скачок восприимчивости при T_c не сопровождался появлением сигналов АЭ. В некоторых исследованиях (см., например, [5]) не обнаружено особенностей в спектрах АЭ в широком диапазоне температур (60–240 К). (Отметим, что в окрестности T_c наблюдались также аномалии упругих свойств, внутреннего трения и термического расширения керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [7–13].)

Таким образом, вопрос о связи АЭ и сверхпроводящего перехода в ВТСП остается, по существу, открытым. Рассмотрению его и посвящена настоящая работа. Сразу же отметим, что в отличие от большинства предшествующих исследований в настоящей работе использовалась методика, позволяющая регистрировать не только общую интенсивность АЭ, т.е. число импульсов в единицу времени (dN/dt), но и производить селекцию импульсов по амплитудам, что, по мнению авторов, существенно расширяет возможности изучения сложных процессов в окрестности температуры сверхпроводящего перехода.

2. Методика эксперимента

Образцы ВТСП керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ для изучения АЭ синтезировали по обычной керамической технологии [14]. Из полученного порошка $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ были спрессованы цилиндрические образцы диаметром 18 мм и высотой от 2,5 до 3,5 мм. Образцы отжигали на воздухе при 940 °С в течение 24 ч. Часть образцов охлаждали в печи до комнатной температуры со скоростью ~ 100 °С/ч (такая термообработка приводила к получению ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с кислородным индексом $7 - \delta \sim 6,95$ и критической температурой $T_c \sim 92,5$ К); кроме того, некоторые образцы закаляли в жидкий азот от температур 500 °С ($7 - \delta \sim 6,8$; $T_c \sim 88,5$ К), 550 °С ($7 - \delta \sim 6,8$; $T_c \sim 84,0$ К) и 940 °С ($7 - \delta \sim 6,28$, сверхпроводимость отсутствует) [15,16]. Пикнометрическая плотность полученных образцов ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ составляла ~ 80% теоретической. Для регистрации сигналов АЭ использовали комплекс М-400, позволяющий регистрировать импульсы различной амплитуды по восьми каналам [17]. Акустические измерения синхронизировали с записью времени эксперимента; сбор и первичную обработку данных производили при помощи ПЭВМ «Электроника-85». При анализе результатов использовали следующие параметры АЭ: общее число импульсов N_Σ и активность $\dot{N}_\Sigma = dN_\Sigma/dt$, а также число импульсов и активность

по различным амплитудным уровням (N_i и $\dot{N}_i = dN_i/dt$) и среднюю амплитуду импульсов АЭ — \bar{A}_{av} .

В качестве датчика применяли пьезокерамику цирконат–титанат свинца (ЦТС-19) с основной резонансной частотой ~ 180 кГц. Поскольку при низких температурах в конструкционных элементах датчика возникает АЭ шумового происхождения, контакт датчика с образцом осуществляли через волновод, который представлял собой цилиндр из кварцевого стекла диаметром 11 мм и длиной 265 мм. Поверхности соприкосновения образца и волновода тщательно шлифовались, на них наносился тонкий слой «низкотемпературного» силиконового масла ГМН-5 (кристаллизация масла при низких температурах не сопровождалась появлением сигналов АЭ).

Суть проводимых экспериментов сводилась к охлаждению исследуемых образцов ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в жидком азоте от различных температур с последующим отогревом их на воздухе. Одновременно с извлечением образцов из жидкого азота, т.е. с началом отогрева, включалась аппаратура, регистрирующая сигналы АЭ. Установлено, что интенсивность сигналов АЭ и даже само наличие АЭ зависят от скорости отогрева образцов. При малых скоростях ($v < 0,1$ К/с), характерных для отогрева образцов в парах азота, сигналы АЭ практически отсутствовали, в связи с чем и применялась методика отогрева на воздухе. При этом скорость изменения температуры составляла ~ 0,4–0,7 К/с.

Вблизи образца подвешивали миниатюрный магнит-индикатор, поведение которого (прекращение отталкивания от образца) позволяло регистрировать S–N-переход при T_c . Температуру поверхности образца в процессе отогрева определяли при помощи полупроводникового термометра сопротивления типа ТПК (из-за наличия больших температурных градиентов результаты измерения температуры, к сожалению, оказывались не очень объективными).

3. Результаты и их обсуждение

Характерные зависимости активности АЭ от температуры при первом отогреве от азотной температуры образцов ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с различными кислородными индексами и соответственно различной температурой СП перехода со скоростью ~ 0,5 К/с представлены на рис. 1. Видно, что в процессе отогрева регистрируются сигналы АЭ большой интенсивности, однако пики на кривых $\dot{N}_\Sigma(T)$ наблюдаются не при $T = T_c$, а при существенно более высоких температурах (100–

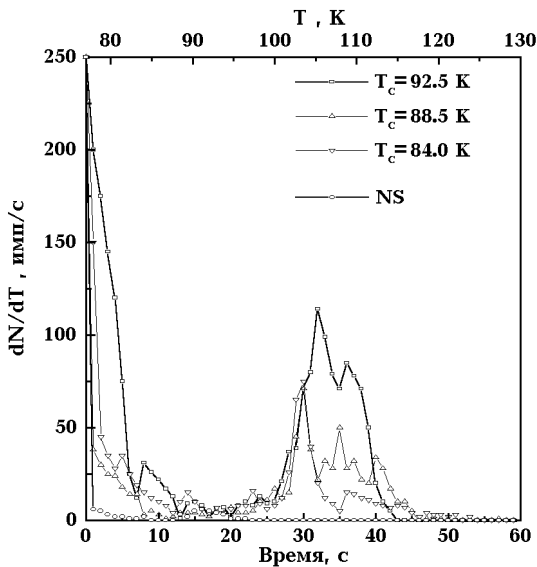


Рис. 1. Зависимость активности акустической эмиссии dN/dT от времени (нижняя шкала) и от температуры отогрева (верхняя шкала) образцов с различной T_c .

115 K), при этом температура появления пика на кривой $\dot{N}_\Sigma(T)$ возрастает при понижении кислородного индекса (или T_c). Наблюдается также тенденция к снижению активности АЭ при уменьшении величины $7 - \delta$. У несверхпроводящего образца с $7 - \delta \sim 6,28$ АЭ практически отсутствует (слабые сигналы АЭ появляются лишь при многократном термоциклировании образцов).

На величину АЭ существенное влияние оказывает термическая предыстория образцов ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, т.е. исходная температура перед погружением в жидкий азот (речь идет о вторич-

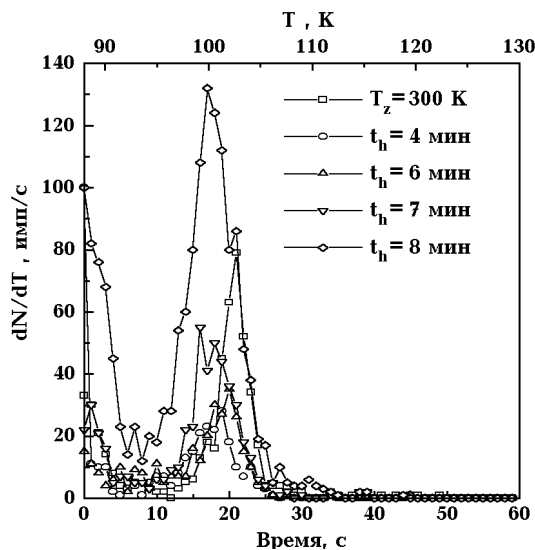


Рис. 2. Зависимость активности акустической эмиссии dN/dT от времени (нижняя шкала) и от температуры отогрева (верхняя шкала) для образцов ($T_c = 88,5$ К, $h = 3,5$ мм) с различной термической предысторией (см. текст).

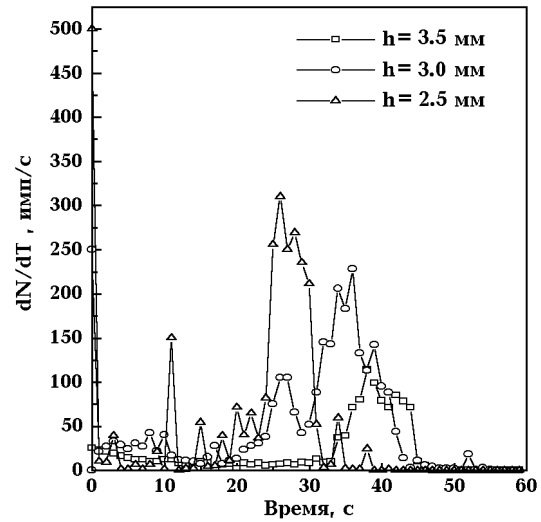


Рис. 3. Зависимость активности акустической эмиссии dN/dT от времени отогрева образцов с различной толщиной ($T_c = 92,5$ К).

ном погружении). Для примера на рис. 2 представлены зависимости $\dot{N}_\Sigma(T)$ для образца ВТСП $YBa_2Cu_3O_{6,8}$, отогретого перед погружением в жидкий азот до различных температур (фактически, надежно удавалось фиксировать не исходную температуру, а время отогрева после первого погружения в жидкий азот). Наблюдается следующая тенденция: в первом цикле активность АЭ при малой глубине термоциклирования ниже уровня \dot{N}_Σ ; с увеличением исходной температуры образца перед охлаждением активность АЭ увеличивается и может даже превышать уровень активности АЭ в первом цикле; по мере увеличения глубины термоциклирования максимум на кривой $\dot{N}_\Sigma(T)$ сдвигается в сторону низких температур.

С увеличением толщины образцов активность АЭ при прочих равных условиях снижается, а максимум на кривой зависимости \dot{N}_Σ от времени сдвигается в сторону больших времен отогрева (рис. 3). Очевидно, что оба эффекта обусловлены уменьшением скорости нагрева образцов ВТСП при увеличении их толщины.

Вся совокупность обнаруженных в работе эффектов — появление максимума АЭ при $T > T_c$ только в случае ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с $T_c > 77$ К, зависимость активности АЭ и температурная локализация максимума на кривой $\dot{N}_\Sigma(T)$, эволюция зависимости $\dot{N}_\Sigma(T)$ под действием термоциклирования, снижение активности АЭ при росте толщины образцов — может быть обусловлена развитием процесса релаксации микронапряжений термического происхождения, связанных с анизотропией термического расширения ромбических

кристаллов ВТСП, при температурах, несколько превышающих критическую температуру сверхпроводящего перехода. Практически полное отсутствие АЭ в случае несверхпроводящего образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, обладающего в отличие от сверхпроводящих образцов тетрагональной, а не ромбической решеткой, служит достаточно серьезным аргументом в пользу такой трактовки результатов; явление же сильного анизотропного изменения коэффициентов термического расширения сверхпроводящих образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ «при подходе» к T_c со стороны высоких температур изучено достаточно хорошо (см., например, [13,18]). Качественное различие в характере спектров АЭ сверхпроводящих и несверхпроводящих образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и уменьшение интенсивности АЭ при понижении кислородного индекса, сопровождающегося понижением степени ромбических искажений решетки $(b-a)/(b+a)$ [16], дает веские основания предполагать, что релаксация термических напряжений происходит в основном в плоскости двойникования: базисной плоскости (001) ромбической решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Как известно, уровень термических напряжений σ_t некубических кристаллов при изменении температуры на величину ΔT может быть оценен по формуле [19]

$$\sigma_t = (\Delta\alpha/\Delta s) \Delta T,$$

где $\Delta\alpha$ — разность между экстремальными значениями коэффициентов линейного теплового расширения соприкасающихся зерен; Δs — то же для модулей упругих податливостей.

Очевидно, что наличие достаточно сильной анизотропии термического расширения и упругих свойств ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при температурах, превышающих T_c , может приводить к развитию заметных термических напряжений, релаксация которых ответственна за наблюдаемые сигналы АЭ при быстром изменении температуры (при медленном изменении температуры со скоростью $v \sim 0,05$ К/с сигналы АЭ не регистрируются, см. выше).

Характерно, что для всех сверхпроводящих образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при различных условиях проведения измерений спектр амплитудного распределения сигналов АЭ имел качественно один и тот же вид (рис. 4) — основная доля импульсов приходилась на два самых низкоамплитудных канала и один наиболее высокоамплитудный. Это обстоятельство дает основание предполагать, что за релаксацию микронапряжений в результате движения дислокаций, приводящую к появлению сигналов акустической эмиссии при $T > T_c$, от-

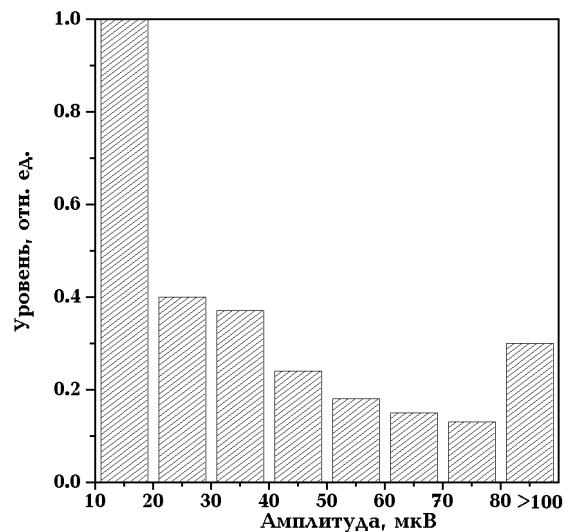


Рис. 4. Амплитудное распределение регистрируемых сигналов акустической эмиссии.

ветственны два процесса, один из которых (низкоэнергетический) обусловлен относительно слабыми напряжениями на почти когерентных стенках структурных доменов, а второй (высокоэнергетический) связан с весьма сильными термическими напряжениями на высокоугловых границах зерен различной ориентации, т.е. с максимально отличающимися коэффициентами линейного расширения. Для последнего процесса величины термических напряжений могут оказаться сопоставимыми с пределом прочности: действительно, при многократном термоциклировании образцов ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с большой скоростью иногда удавалось наблюдать разрушение образцов. В принципе процесс релаксации на высокоугловых границах мог бы наблюдаться и на несверхпроводящих образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, но в исследуемом диапазоне температур АЭ для таких образцов очень слаба.

Выводы

1. Изучена акустическая эмиссия металлооксидной керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с различными значениями кислородного индекса $7 - \delta$ при отогреве образцов от температуры кипения жидкого азота до 130 К.

2. В диапазоне температур 100–115 К для сверхпроводящих образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ обнаружен пик активности АЭ. Активность АЭ возрастает при увеличении скорости отогрева и уменьшается при понижении кислородного индекса.

3. Характер спектров АЭ в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ обусловлен, по-видимому, релаксацией микронапряжений термического происхождения, возникающих на границах зерен вследствие анизотропии

коэффициентов теплового расширения, обнаруженной ранее в этой температурной области.

4. В рассматриваемой области температур в не-сверхпроводящих образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ акустическая эмиссия практически отсутствует.

1. О. Ю. Сердобольская, Г. П. Морозова, *ФТТ* **31**, 280 (1989).
2. Leszek Wozny, Boleslaw Mazurek, and Jerzy Ranachowski, *Bull. Polish Acad. Science, Techn. Sci.* **39**, 331 (1991).
3. Boleslaw Mazurek, Jerzy Ranachowski, and Leszek Wozny, *Acoustics Lett.* **13**, 201 (1990).
4. Е. А. Дулькин, *СФХТ* **6**, 314 (1993).
5. А. Л. Гайдук, С. В. Жерлицын, В. Д. Филь, *ФНТ* **16**, 391 (1990).
6. T. J. Richardson and L. C. De Jonghe, *J. Mater. Res.* **5**, 2060 (1990).
7. H. D. Jostardt, M. Calffy, A. Freimuth, and D. Wohlleben, *Solid State Commun.* **69**, 911 (1989).
8. А. Л. Гайдук, С. В. Жерлицын, О. Р. Приходько, В. Д. Филь, В. П. Семиноженко, В. Ф. Нестеренко, С. А. Паршин, *ФНТ* **14**, 911 (1988).
9. П. П. Паль-Валь, В. Д. Нацик, Л. Н. Паль-Валь, *ФНТ* **15**, 1296 (1989).
10. В. Д. Нацик, П. П. Паль-Валь, Й. Энгерт, Х. Й. Кауфманн, *ФНТ* **15**, 836 (1989).
11. S. Ewert, S. Guo, and P. Lemmens, *Solid State Commun.* **64**, 1153 (1987).
12. С. В. Лубенец, В. Д. Нацик, Л. С. Фоменко, *ФНТ* **21**, 475 (1995).
13. А. И. Прохвятилов, М. А. Стржемечный, А. П. Исакина, *ФНТ* **13**, 1098 (1987).
14. В. Н. Головин, В. А. Финкель, А. А. Блинкин, А. Г. Руденко, Ю. Н. Шахов, *ВАНТ, Сер: вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*, вып. 1(1), 85 (1995).
15. В. М. Аржавитин, А. А. Блинкин, В. В. Дервянко, Ю. Ю. Раздовский, А. Г. Руденко, В. А. Финкель, Ю. Н. Шахов, *СФХТ* **6**, 2095 (1993).
16. V. A. Finkel', V. M. Arzhavitin, A. A. Blinkin, V. V. Derevyanko, and Yu. Yu. Razdovskii, *Physica* **C235-240**, 303 (1994).
17. И. И. Папилов, П. И. Стоев, М. Б. Милешкин, М. И. Палатник, *ФММ* **57**, 1037 (1984).
18. A. S. Bulatov, V. F. Dolzhenko, V. V. Eremenko, and V. A. Finkel', *Progr. HTSP* **24**, 398 (1990).
19. Г. А. Малыгин, В. А. Лихачев, *Зав. лаб.* **32**, 335 (1966).

Acoustic emission of HTSC $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics in the vicinity of superconducting transition

P. I. Stoev, I. I. Papirov, and V. A. Finkel'

The acoustic emission of HTSC $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics was studied on heating from liquid nitrogen temperature. At high heating rates a peak of the acoustic emission activity was observed in the 100–115 K temperature range. The peak parameters depend on oxygen content, the HTSC ceramics heating rate, initial temperature of cooling, and sample thickness. The origin of the acoustic emission is connected with microstresses which appear on the grain boundaries because of the thermal expansion anisotropy and the anomalous behavior of the thermal expansion coefficients at these temperatures. We suggest that the relaxation of the microstresses is due to the motion of dislocation groups and the development of microcracks on the grain boundaries of unfavorable orientations.