Физика низких температур, 1996, т. 22, № 7, с. 819–824

Особенности поглощения энергии низкочастотных колебаний в висмутовой керамике в интервале температур 4,2–130 К

Б. Г. Лазарев, Я. Д. Стародубов, Г. Г. Сергеева, М. Б. Лазарева, Л. А. Чиркина, В. С. Оковит, А. В. Чечкин, В. Т. Петренко, М. А. Тихоновский

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

Статья поступила в редакцию 13 сентября 1995 г., после переработки 14 марта 1996 г.

Проведены измерения низкочастотного (0,8 Гц) внутреннего трения висмутовой керамики в температурном интервале 4,2–130 К. Установлено, что изменения в системе свободных носителей заряда в ВТСП при $T < T_c$ приводят к изменению динамики дислокаций. Таким образом, наблюдаемая нелинейная температурная зависимость внутреннего трения согласуется с дислокационным механизмом разупрочнения в сверхпроводящем состоянии. Показано, что метод измерения температурной зависимости внутреннего трения может быть использован для изучения эффекта захвата магнитного потока в сверхпроводящем состоянии.

Проведено вимірювання низькочастотного (0,8 Гц) внутрішнього тертя у вісмутовій кераміці в температурному інтервалі 4,2–130 К. Установлено, що зміни в системі вільних носіїв заряду в ВТНП при $T < T_c$ приводять до зміни динаміки дислокацій. Таким чином, спостережувана нелінійна температурна залежність внутрішнього тертя узгоджується з дислокаційним механізмом знеміцнення у надпровідному стані. Показано, що метод вимірювання температурної залежності внутрішнього тертя можливо використати для вивчення ефекту захоплювання магнітного потоку у надпровідному стані.

1. Введение

Исследование механических свойств сверхпроводников при $T < T_c$ дает дополнительную информацию о состоянии электронной подсистемы и ее взаимодействии с кристаллическими дефектами [1–3]. Теория БКШ позволяет по измерениям внутреннего трения и коэффициента поглощения ультразвука вычислить величину сверхпроводящей щели, что для низкотемпературных сверхпроводников (НТСП) послужило подтверждением электрон-фононной природы сверхпроводимости [3,4]. При исследовании высокотемпературной сверхпроводимости в последнее время появились убедительные свидетельства того, что почти все «аномальные» свойства высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) не противоречат теории БКШ спаривания электронов, а их существенное отличие от хорошо изученных свойств НТСП обусловлено сильной кристаллографической анизотропией, анизотропией электронных свойств ВТСП [5,6] и недостаточной фазовой и примесной чистотой.

Проведенные ранее исследования процессов неупругой деформации ВТСП при $T < T_c$ [7–11] обнаружили их аналогию с деформационными процессами, хорошо изученными в НТСП. Для НТСП установлено также, что ниже T_c изменение поглощения энергии колебаний обусловлено спариванием электронов и уменьшением числа свободных электронов. При $T < T_c$ это приводит к изменению процессов рассеяния колебаний на электронах — к прямому (электронному) механизму поглощения и к косвенному, связанному с уменьшением силы электронного торможения дислокаций (дислокационному) механизму. Сильное различие частотных зависимостей этих механизмов [12–14] позволяет их разделить: для колебаний с высокими частотами ($\nu > 1$ МГц) основную роль в поглощении энергии играет электронный механизм рассеяния; для колебаний с низкими частотами ($\nu < 10$ КГц) — дислокационный механизм.

Предыдущие исследования низкочастотного внутреннего трения (НВТ) висмутовых керамик, близких по составу к фазе 2223 [9,10], обнаружи-

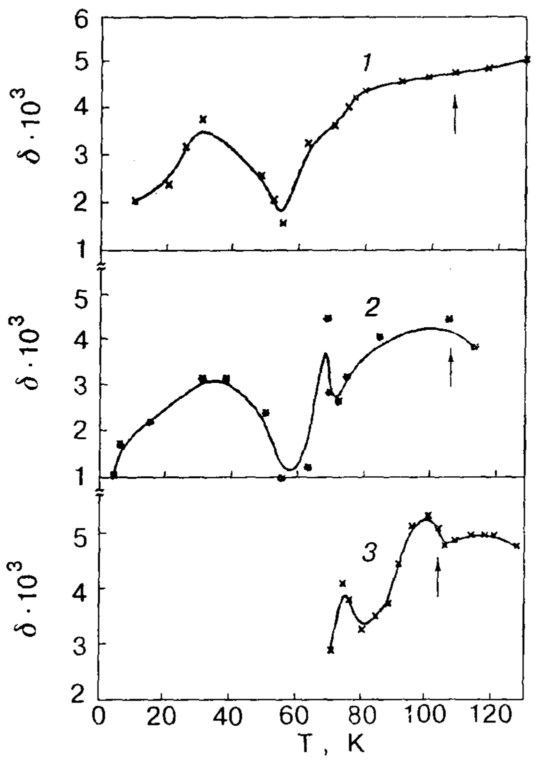

Рис. 1. Температурные зависимости декремента затухания образцов в висмутовой керамике в исходном состоянии: кривая *1* — фаза 2223 [9]; кривая *2* — 90% фазы 2223 и 10% фазы 2212 (Bi-1); кривая *3* — 65% фазы 2223 и 30% фазы 2212 (Bi-2).

ли следующие особенности поглощения энергии колебаний (рис. 1):

1. «плато» в температурном интервале 130–100 К — фон внутреннего трения в нормальном состоянии [9,10,16,17];

2. почти линейный спад в области 100–55 К [9,10,16,17];

3. низкотемпературный максимум при 30 К [9,10,15].

Характер зависимости НВТ от температуры в сверхпроводящем состоянии — уменьшение фона и наличие низкотемпературного максимума при $T \sim 0{,}3T_c$ — качественно согласуется с дислокационным механизмом разупрочнения и поглощения энергии колебаний в НТСП [18,19], что позволило в работах [9,10] высказать предположение об общности природы этих эффектов в ВТСП и НТСП. Для висмутовой керамики 2223 такое предположение достаточно обоснованно, поскольку при электронномикроскопическом исследовании в этом материале обнаружены дислокации [20].

Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению механизмов поглощения колебаний в висмутовой керамике. Проведены измерения низкочастотного внутреннего трения сверхпроводящих и нормальных образцов в интервале температур 4,2–130 К, изучено влияние магнитного поля. Для этих целей НВТ оказалось весьма чувствительным методом.

2. Образцы и методика эксперимента

Исследования проводились на двух типах образцов керамики Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O: четыре образца Bi-1 с $T_c = 106$ К и шириной перехода $\Delta T_c \sim 3$ К, состоящие из фазы 2223 (90%) и ~10% фазы 2212, и десяти образцов Bi-2 с $T_c = 104$ К и шириной перехода $\Delta T_c \sim 4{,}5$ К с содержанием 65% фазы 2223 и 30% фазы 2212. У фазы 2212 $T_{2c} = 85$ К. Порошок для прессования керамики состоял из соединений Bi_2O_3, PbO, $SrCO_3$, $CaCO_3$, CuO. Фазовый состав порошка определялся с помощью дифрактометра ДРОН-2 в CoK_α-излучении. Образцы размерами 2×2×24 мм прессовались под давлением 300 МПа и легко механической обработкой доводились до цилиндрической формы диаметром 2 мм. В некоторые образцы в процессе их формирования впрессовывались контакты из серебряной фольги, необходимые при резистивных измерениях. Сопротивление таких контактов при 77 К составляло 10^{-6} Ом. Отжиг полученных цилиндров проводили на воздухе при 1 093 К в течение 24 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 150 град/ч.

Для исследований отбирались образцы с близкими значениями T_c, ΔT_c, одинаковым размером зерен и текстурой (у 80% зерен ось *C* ориентирована по направлению прессования). Отбор образцов и обязательное трех-четырехкратное термоциклирование (300–65–300 К) позволили получить хорошую воспроизводимость температурной зависимости декремента затухания δ, что свидетельствует о стабилизации структурно-фазового состояния исходных образцов. Термоциклирование особенно важно для образцов Bi-2, так как с увеличением количества второй фазы степень стабильности при охлаждении до 65 К уменьшается.

Измерения внутреннего трения проводились на установке типа обратного крутильного маятника [11] в диапазоне 4,2–130 К на частоте 0,8 Гц в области амплитудно независимого внутреннего трения в режиме нагрева. Амплитуда деформации при этом составляла $1 \cdot 10^{-5}$, погрешность измерений декремента затухания δ не превышала 10%. Режимы поддержания температуры и скорости нагрева описаны в работе [11].

Небольшие размеры образцов, малая скорость нагрева и стабилизация температуры на 2 мин через каждый шаг измерения (3–5 К) обеспечивали одинаковую температуру по длине образца с точностью 0,5 К. Возникающие при этом термонапряжения, по оценкам, намного меньше предела текучести материала. Наибольшие термонапряжения возникают из-за кристаллографической анизотропии коэффициента расширения при охлаждении от 300 К до температуры измерения. Для получения стабильных значений δ проводилось предварительное термоциклирование. Нужно заметить, что высокая степень текстурированности образцов снижала термонапряжения, и поэтому можно предположить, что средние и локальные пиковые напряжения малы по сравнению со стартовыми напряжениями любых типов дефектов.

Особое внимание уделялось центровке образцов в установке; верхний конец образца закреплялся цанговым захватом, жестко связанным с инерционной системой. В нижнюю (неподвижную) цангу, тщательно центрированную с верхней, крепился стакан с жидкой смесью пирофилита и силикатного клея, куда опускался нижний конец образца. При этом образец самопроизвольно центрировался без посторонних усилий и затем обжигался при 423 К. Различие коэффициентов линейного расширения образца и клеевого композита может привести лишь к появлению термоупругих напряжений, распределенных в месте крепления образца. Все металлические детали в установке выполнены из немагнитной нержавеющей стали.

Деформирование образцов для создания дислокаций и изучения их влияния проводилось при 65 К методом кручения в противоположных направлениях (знакопеременное кручение) до достижения максимальной относительной деформации $\gamma = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$ (более чем на два порядка превышающей обычную). Измерения δ после де-

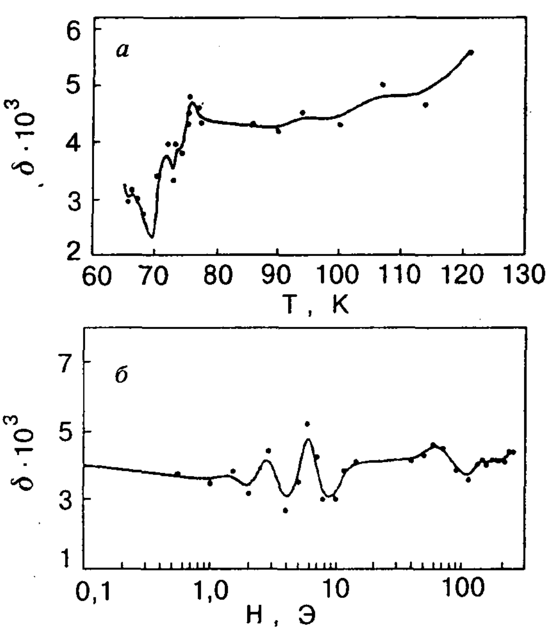

Рис. 2. Температурная зависимость образца Bi-2 в магнитном поле 1,5 Э (*а*). Зависимость декремента затухания образца Bi-2 от магнитного поля при 78 К (*б*).

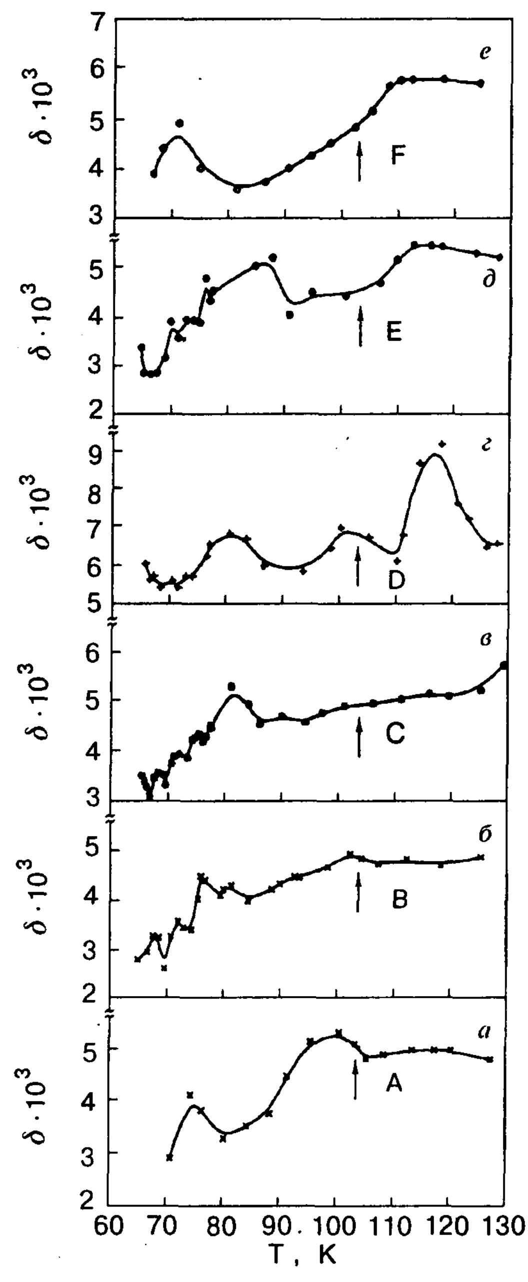

Рис. 3. Температурная зависимость декремента затухания образца Bi-2 (при $H = 0$) в исходном состоянии (*а*) и после намагничивания до 235 Э (*б*), отжига до 380 К (*в*), деформации знакопеременным кручением (*г*), деформации и отжига до 300 К (*д*) и отжига до 1 093 К (*е*).

формации начинали не позже 5 мин после ее завершения.

Продольное магнитное поле до 235 Э, достаточно однородное по длине образца, создавалось соленоидом и включалось после охлаждения образца до 65 K. Зависимость декремента затухания от магнитного поля представлена на рис. 2,*б*.

Отжиг для размагничивания образца проводился при 380, 423, 573 и 723 K на воздухе в течение 2 ч и при 1 093 K в течение 24 ч с последующим оптимальным темпом охлаждения.

Таким образом, все операции и измерения температурной зависимости декремента затухания осуществлялись на одном и том же образце Bi-2 в исходном состоянии (режим *A*), подвергшемся последовательно различным воздействиям: после воздействия поля (режим *B*) при наличии остаточной намагниченности; после отжига образца при 380 K (режим *C*); после деформации образца (режим *D*); после отогрева до 300 K деформированного образца (режим *E*); после отжига при 1 093 K (режим *F*).

Кривые *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F* зависимостей $\delta(T)$ для всех этих режимов представлены на рис. 3. Зависимость $\delta(T)$ в магнитном поле 1,5 Э представлена на рис. 2,*а*. Обработка результатов методом наименьших квадратов и построение кривых осуществлялись на компьютере.

Температура сверхпроводящего перехода образцов после этих воздействий не изменялась.

3. Результаты измерений и их обсуждение

Зависимость $\delta(T)$

На рис. 1 приведены температурные зависимости декремента затухания висмутовых керамик в исходном состоянии (режим *A*), отличающихся фазовым составом: кривая *1* — образец, состоящий в основном из фазы 2223 [9]; кривая *2* — образец Bi-1, кривая *3* — образец Bi-2. Кривые $\delta(T)$ показывают, что характерные для однофазного образца особенности $\delta(T)$ — плато в нормальном состоянии, резкий спад $\delta(T)$ и максимум при 30 K — сохраняются и в двухфазных образцах и появляется дополнительный острый пик в области 65–75 K (кривые *2* и *3*). Как уже рассматривалось выше, эти особенности свидетельствуют о дислокационном механизме разупрочнения при $T < T_c$ и об аналогии неупругих деформаций в сверхпроводящем состоянии НТСП [18,19] и ВТСП. В области температур 85–100 K образцы находятся в смешанном фазовом состоянии, так как часть объема, занятая фазой 2212, остается в нормальном состоянии. Как было экспериментально установлено для НТСП, при дислокационном механизме декремент затухания весьма чувствителен к примесному составу (см. ссылки в работе [14]). Такая чувствительность соответствует теории микроползучести, учитывающей тормозящее влияние перемещения пунктов закрепления за движущейся дислокацией [12–14], и может быть отнесена и к ВТСП.

Влияние магнитного поля на зависимость $\delta(T)$

На рис. 2 приведены результаты изучения влияния магнитного поля на декремент затухания. Как видно из рис. 2,*а*, воздействие поля 1,5 Э приводит к заметным изменениям хода $\delta(T)$: появляются осцилляции декремента затухания при $T < 75$ K, а в области температур 80–100 K он является почти постоянной величиной. При увеличении поля до 90 Э $\delta(T)$ существенно не изменяется.

Сильное влияние слабого магнитного поля на декремент затухания подтверждается зависимостью $\delta(H)$, измеренной при 78 K (рис. 2,*б*). Существенные изменения величины δ в полях $H > 1{,}5$ Э, вероятно, означают проникновение магнитного поля в образец. Подобное поведение наблюдалось на образцах Bi-1 и Bi-2 (измерения проводили на двух образцах каждого типа).

Приведенные на рис. 3 результаты измерения зависимости $\delta(T)$ после воздействия поля до 235 Э представляются весьма необычными. Они показывают устойчивость изменений на кривой *B* к различным воздействиям и, по всей видимости, эти изменения связаны с остаточной намагниченностью образцов. Установлено, что в нулевом поле при 300 K остаточная намагниченность равна 0,024 Гс (измерения проводились в пермеаметре с погрешностью до 10% при тщательном экранировании магнитного поля Земли).

Остаточная намагниченность сильно изменяет ход зависимости $\delta(T)$: кривая *B* очень близка к зависимости на рис. 2,*а*. Это подтверждает магнитную природу этих изменений. Отжиг при 380 K (кривая *C*) очень мало повлиял на ход зависимости $\delta(T)$.

Очень сильное воздействие на декремент затухания этого образца оказало знакопеременное кручение до относительной деформации $7{,}1\cdot10^{-3}$ (кривая *D*). Наиболее существенное изменение состоит в появлении ярко выраженного максимума зависимости $\delta(T)$ при 118 K. Энергия активации пика при 118 K, определенная по формуле Верта, равна 0,3 эВ. Этот пик, исчезающий после отогрева до комнатной температуры (кривая *E*), идентифицируется как пик Хазигути. Его появление обусловлено взаимодействием дислокаций с точечными дефектами в поле знакопеременных крутильных колебаний и свидетельствует о сравнительно высокой плотности легкоподвижных дислокаций и точечных дефектов типа одиночных вакансий, дивакансий и межузельных атомов [21–23].

После отогрева деформированного образца Bi-2 до 300 K (режим *E*) деформационный пик исчезает, уровни фона для нормального и сверхпроводящего состояний, характерные для режимов *B* и *C*, восстанавливаются, и вновь появляются мелкие осцилляции декремента затухания в области 65–75 K. Изменения кривой в области близкой к T_c (90–110 K) в результате отогрева образца до 300 K, по-видимому, связаны с закреплением дислокаций легкоподвижными комплексами точечных дефектов деформационного происхождения. Однако полного восстановления кривой до вида исходной (режим *A*) не наблюдается.

Влияние остаточной намагниченности на внутреннее трение сохранялось также после отжигов при 423 и 573 K. Частичное восстановление декремента затухания происходит лишь после отжига при 723 K, причем наиболее существенные изменения наблюдаются в области сверхпроводящего перехода фазы 2223. После отжига при 1 093 K остаточная намагниченность исчезает и кривая *F* приближается к кривой *A*.

Для выяснения воспроизводимости полученных результатов размагниченный образец снова подвергался воздействию магнитного поля (до 235 Э). Зависимости $\delta(H)$ при 78 K и $\delta(T)$ в нулевом поле для этого образца аналогичны приведенным выше (кривая *B* на рис. 2 и 3).

Можно полагать, что сильное влияние слабых магнитных полей на внутреннее трение висмутовых керамик означает протекание этого процесса в примесной части образцов (например, в межгранульных прослойках или в микровключениях с отличной от основных фаз структурой). Большая ширина ΔT_c сверхпроводящего перехода, как правило, приводит к сильному смещению температуры сверхпроводящего перехода $\Delta T_c(H)$ даже в слабых полях. Действительно, например в довольно «чистой» иттриевой керамике 1-2-3 [24] с $T_c =$ $= 91$ K и шириной перехода 0,6 K смещение T_c в полях до 200 Э составляет около 4 K, в то время как в хорошем монокристалле с $\Delta T_c < 0{,}2$ K смещение $\Delta T_c(H) \sim 0{,}1$ K [25].

Крайне удивительна стойкость остаточного намагничения, проявляющаяся в поведении декремента затухания. Одну из причин этого можно усматривать в существовании сверхвысокотемпературной фазы. Как известно, нестабильная сверхвысокотемпературная сверхпроводимость неоднократно наблюдалась, начиная с 1987 г. [26,27]. Сообщение о такой более стабильной сверхпроводимости и соответствующая библиография содержатся в работе [28]. Эффект захвата магнитного потока при $T > T_c$ в Y-системах тщательно изучался в самое последнее время в ряде образцов, была обнаружена температурная стойкость остаточного намагничения и резкая потеря его при 330 K [29].

Таким образом, результаты изучения температурной зависимости декремента затухания низкочастотных колебаний в двухфазных образцах висмутовой керамики согласуются с высказанным ранее предположением о дислокационном механизме поглощения энергии в сверхпроводящем состоянии и об общности этих свойств в ВТСП и НТСП. Метод измерения температурной зависимости низкочастотного внутреннего трения использован для изучения влияния магнитного поля и захвата магнитного потока в ВТСП. Удивительной является стойкость остаточного намагничения к дополнительной деформации и тепловому воздействию. Естественно, что выяснение природы этого эффекта требует проведения дальнейших исследований.

Авторы выражают глубокую благодарность за помощь в проведении дополнительных исследований И. Я. Кагану, А. А. Мацаковой, А. А. Санькову и Э. П. Шевяковой.

Работа поддержана Научным советом по проблеме ВТСП и выполнена в рамках проекта «Пластификация» Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость», а также Международным научным фондом Сороса (проект № U2L200).

1. В. В. Пустовалов, В. И. Старцев, В. С. Фоменко, *ФТТ* **11**, 1382 (1969).
2. И. А. Гиндин, Б. Г. Лазарев, В. П. Лебедев, Я. Д. Стародубов, *ДАН СССР* **188**, 803 (1969).
3. J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
4. М. И. Каганов, В. Я. Кравченко, В. Д. Нацик, *УФН* **111**, 655 (1973).
5. В. Л. Гинзбург, *Природа* № 6, 6 (1994).
6. V. L. Ginzburg and E. G. Maksimov, *Physica* **C235–240** (1994).
7. В. С. Бойко, В. М. Горбатенко, Л. Ф. Кривенко, М. Б. Лазарева, В. И. Соколенко, П. А. Хаймович, *ФНТ* **15**, 988 (1989).
8. В. М. Горбатенко, Е. В. Карасева, Л. Ф. Кривенко, М. Б. Лазарева, Я. Д. Стародубов, В. А. Фролов, П. А. Хаймович, *ФНТ* **19**, 217 (1993).
9. М. Б. Лазарева, В. С. Оковит, В. Т. Петренко, Г. Г. Сергеева, Я. Д. Стародубов, М. А. Тихоновский, Л. А. Чиркина, *ФНТ* **20**, 840 (1994).
10. B. G. Lazarev, Ya. D. Starodubov, M. B. Lazareva, G. G. Sergeeva, E. V. Karaseva, V. A. Frolov, L. A. Chirkina, and V. S. Okovit, *Physica* **C235–240**, 1213 (1994).

11. В. С. Оковит, Я. Д. Стародубов, Л. А. Чиркина, С. Д. Лавриненко, *ФНТ* **20**, 63 (1994); Л. А. Чиркина, В. С. Оковит, Я. Д. Стародубов, М. Б. Лазарева, Г. Г. Сергеева, В. Т. Петренко, М. А. Тихоновский, *Тез. 30 Сов. по физ. низ. температур*, Дубна (1994), 1, с. 285.
12. А. А. Блистанов, М. П. Шаскольская, *ФТТ* **6**, 735 (1964).
13. M. Koiwo and R. Hasiguti, *Acta Met.* **13**, 1219 (1965).
14. В. Д. Нацик, *ФТТ* **16**, 536 (1974).
15. B. Kusz, R. J. Barczinski, M. Gazda, L. Murawski, O. Czowski, S. Stizza, and I. Davoli, *Physica* **C160**, 25 (1989).
16. L. Sun and Y. Wang, *Phys. Lett.* **A154**, 59 (1991).
17. Y. N. Hyang, Y. N. Wang, and Z. X. Zhao, *Phys. Rev.* **B49**, 1320 (1994).
18. И. А. Гиндин, Б. Г. Лазарев, Я. Д. Стародубов, В. П. Лебедев, *ФММ* **31**, 1043 (1971).
19. М. И. Каганов, В. Д. Нацик, *Письма в ЖЭТФ* **11**, 550 (1970).
20. O. Eibl, *Physica* **C168**, 249 (1990).
21. S. Okuda and R. R. Hasiguti, *Acta Met.* **11**, 257 (1963).
22. А. Дамаск, Дж. Динс, *Точечные дефекты в металлах*, Мир, Москва (1966).
23. В. М. Ажажа, Ю. П. Бобров, В. Б. Крюков, С. Д. Лавриненко, В. С. Оковит, Я. Д. Стародубов, Г. Ф. Тихинский, Л. А. Чиркина, *ВАНТ серия: ядерно-физические исследования (теория и эксперимент)* вып. 9 (17), 41 (1990).
24. B. G. Lazarev, L. S. Lazareva, A. A. Chupikov, M. A. Tikchonovski, and T. D. Medoldze, *Sov. Low. Temp. Phys.* **15**, 607 (1989).
25. Б. Г. Лазарев, Л. С. Лазарева, А. А. Чупиков, М. А. Оболенский, А. В. Бондаренко, *ФНТ* **18**, 9 (1992).
26. В. Г. Барьяхтар, Т. К. Яценко, *Вісник АН УССР* № 9, 101 (1987).
27. J. T. Chen, L. E. Wenger, and C. J. McEwan, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1972 (1987).
28. R. Schenberger, H. H. Otto, B. Brunner, and K. F. Renk, *Physica* **C137**, 159 (1991).
29. M. S. M. Minhaj, J. Obien, D.-C. Ling, J. T. Chen, and L. E. Wenger, *J. Supercond.* **7**, 715 (1994).

Peculiarities of the energy dissipation of low frequency oscillations in bismuth ceramics in temperature range 4.2–130 K

B. G. Lazarev, Ya. D. Starodubov, G. G. Sergeeva, M. B. Lazareva, L. A. Chirkina, V. S. Okovit, F. V. Chechkin, V. T. Petrenko, and M. A. Tikhonovskii

Measurement of low frequency (0.8 Hz) internal friction are carried out for the different states of Bi-ceramics in the temperature range 4.2–130 K. It is found that the variations in the system of free charge carries for HTSC at $T < T_c$ tend to change the dynamics of dislocations. Thus, the nonlinear temperature dependence of the internal friction is in agreement with the dislocation mechanism of softening in the superconducting state. It is shown that the method of measuring temperature dependence of the internal friction can be used for studying the flux trapping effect in superconducting state.