

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС УПРУГОГО МОДУЛЯ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЛОКАЛЬНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ "ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК" В СВЕРХПРОВОДНИКАХ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

*Л.Г. Мамсурова, К.С. Пигальский, В.П. Сакул,
Л.Г. Щербакова, И.Э. Грабой, А.Р. Кауль*

Обнаружен температурный гистерезис модуля Юнга в соединениях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с $6,24 \leq x \leq 6,9$. Эффект интерпретируется в рамках модели, предполагающей существование в образцах в области температур 4,2 – 300 К локальных фазовых переходов типа "порядок–беспорядок" первого рода.

Изучение температурных зависимостей упругих модулей является эффективным способом получения информации как о величине электрон-решеточного взаимодействия, так и об особенностях кристаллического строения исследуемых соединений.

Ввиду особой чувствительности упругих свойств высокотемпературных сверхпроводников $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ к содержанию кислорода, представляло интерес исследование их упругих характеристик при изменении x в пределах, необходимых для перехода из сверхпроводящей орторомбической (Р) фазы в несверхпроводящую тетрагональную (Т).

В работе изучены температурные зависимости модуля Юнга $E(T)$ в интервале температур 4,2 – 300 К керамических образцов состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с $6,24 \leq x \leq 6,9$. Значения модуля Юнга рассчитывали из измерений продольной скорости звука методом составного вибратора на частоте 170 кГц¹⁾. Для исключения влияния случайных примесей измерения проводили преимущественно на одном образце (№1), приготовленном по криохимической технологии, разное содержание кислорода в котором достигалось последовательными отжигами при температурах 900, 700, 600, 500, 400° С с последующей закалкой в жидкий азот. Кроме того, измерения $E(T)$ проводили на специально приготовленном супермелкозернистом образце (№2) (размеры зерен $\geq 100 \text{ \AA}$) с Р структурой без границ двойникования.

Параметр x определяли окислительно-восстановительным титрованием с точностью $\pm 0,03$. Фазовый состав контролировали рентгенографически.

На рис. 1 представлены результаты измерения зависимостей $E(T)$ соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с различными значениями x . Во всех случаях наблюдается температурный гистерезис модуля упругости, вид и величина которого различны для образцов с разным содержанием кислорода, но практически не зависят от скорости охлаждения и нагрева образца (скорость варьировалась от 1 до 7°С/мин).

Измерения магнитной восприимчивости на переменном токе (в отсутствие постоянного магнитного поля и в полях $\sim 20 \text{ Э}$) показали, что при уменьшении x происходит одновременное уменьшение величины T_c и количества сверхпроводящей фазы (рис.2). Учитывая, что по рентгеновским данным исследуемые соединения имеют преимущественно Р структуру (лишь для образца с $x = 6,55$ фиксируется присутствие некоторого количества Т фазы), можно сделать предположение о неоднородном распределении сверхпроводящей фазы по объему кристаллитов, т.е. о существовании локальных областей с разупорядоченным расположением кислородных вакансий, характерным для Т фазы. Устойчивость таких гетерофазных областей в объеме кристаллитов вплоть до комнатной температуры может быть связана с упругими напряжениями, возникающими, например, на границах двойникования.

¹⁾ Вследствие рассеяния высокочастотного звука на структурных неоднородностях исследуемых соединений необходимо применять низкочастотные методики. Это означает практическую невозможность получения надежных результатов для монокристаллов из-за их малых размеров.

Мы полагаем, что наблюдаемый температурный гистерезис модуля Юнга обусловлен явлениями упорядочения кислородных вакансий в локальных областях кристаллитов, в которых фазовые переходы порядок–беспорядок реализуются при температурах значительно более низких, чем $T_K \approx 1000$ К для основного объема кристаллитов.

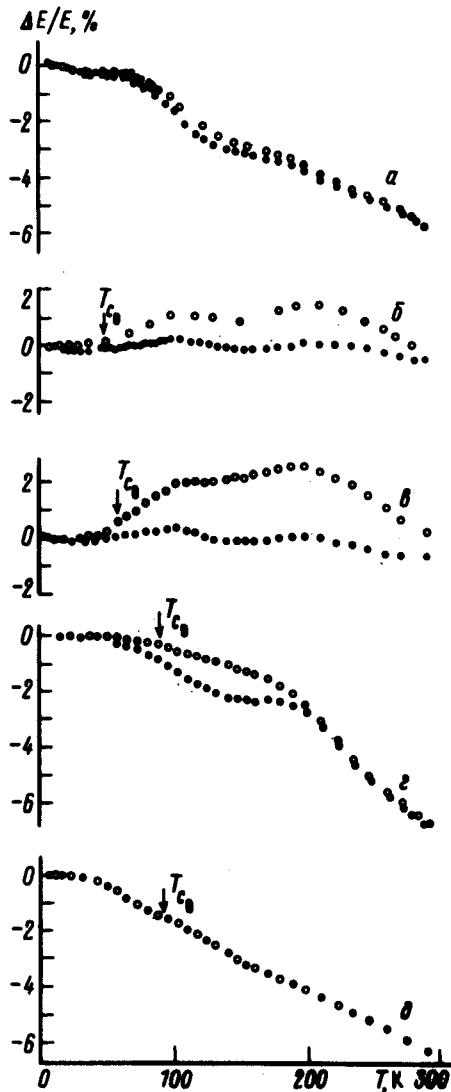


Рис.1 Температурные зависимости упругого модуля соединений состава $YBa_2Cu_3O_x$, где x : а – 6,24, б – 6,55, в – 6,68, г – 6,9, д – 6,88. ● – нагрев; ○ – охлаждение. (Образец 1 – кривые а – г, образец 2 – кривая д).

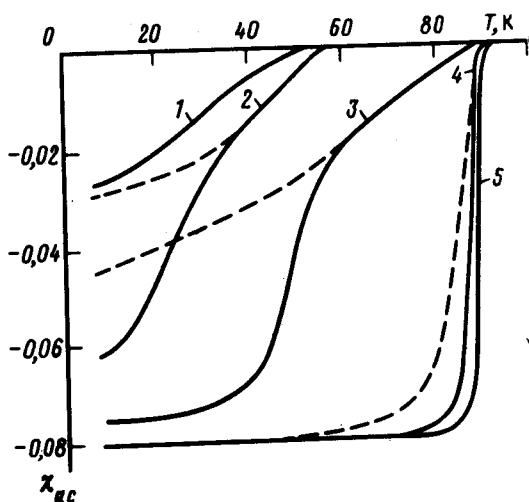


Рис.2 Температурная зависимость восприимчивости χ_{ac} соединений состава $YBa_2Cu_3O_x$ для x : 1 – 6,55, 2 – 6,68, 3 – 6,78, 4 – 6,9, 5 – 6,88. Сплошные кривые $H=0$

Известно, что при фазовом переходе $T \rightarrow P$ изменениям подвергаются, в основном, те атомные слои, в которых расположены ионы $Cu1$ и имеются позиции кислорода двух типов O4 и O5. Беспорядочное заселение этих позиций в T фазе сменяется частичным или полным упорядочением ионов кислорода в позициях O4 в P фазе. Исходя из этой картины, для свободной энергии F кристалла в приближении среднего поля можно получить

$$F(T, \eta) = \frac{B}{2} \eta^2 + \frac{D}{4} \eta^4 - TS(\eta), \quad (1)$$

где T – температура, S – конфигурационная энтропия, η – параметр порядка системы ионов кислорода в слое $Cu1-O4-O5$; B и D – коэффициенты, зависящие от концентрации кислорода и от энергии взаимодействия ионов кислорода друг с другом и с решеткой.

Второй член в правой части выражения (1) учитывает локальные деформации ячейки при перестройке кислородной подрешетки и отличен от нуля в том случае, если взаимодействие ионов кислорода в пределах первой координационной сферы неаддитивно.

Наличие члена с $D < 0$ в выражении (1) приводит к тому, что в некотором интервале температур (определяемом соотношением B и D) функция $F(\eta)$ имеет три минимума и фазовый переход порядок—беспорядок становится переходом первого рода, сопровождающимся температурным гистерезисом параметра порядка. Естественно ожидать, что E является функцией от η , поэтому зависимость $E(T)$ также будет обнаруживать гистерезис.

Экспериментально наблюдаемый значительный температурный интервал гистерезиса в рамках предложенной модели объясняется разбросом значений параметра B в образце. Этим вызвано также различие величины эффекта в образцах разных способов приготовления (для сравнения см. данные ²). Следует отметить, что и концентрационная зависимость величины эффекта естественным образом вытекает из предложенной модели.

Полное отсутствие эффекта температурного гистерезиса в супермелкозернистом образце, не содержащем границ двойникования (рис. 1, кривая δ), подтверждает изложенные выше представления.

В заключение отметим, что для образца с Р структурой и $T_c = 92$ К, в котором не наблюдается температурный гистерезис, отсутствуют также эффект "размягчения" упругого модуля при понижении температуры от 300 до 4,2 К и какие-либо особенности в точке T_c , которые обычно указывают на существование сильного электрон-решеточного взаимодействия в сверхпроводниках.

Литература

1. Кауль А.Р., Грабой И.Э., Третьяков Ю.Д. в сб. Сверхпроводимость, вып.1. Исследование высокотемпературных металлооксидных сверхпроводников. Ин-т атомной энергии им. И.В. Курчатова, Москва, 1987, с.8.
2. Müller V., De Groot K., Maurer D., Roth Ch., Rieder K.H. Jap.J. Appl. Phys., 1987, 26, Sup. 26—3, 2139.