

PACS: 62.40.+i, 64.70.K-, 61.05.cp

В.Н. Варюхин¹, А.В. Леонтьева¹, Г.А. Маринин¹, А.Ю. Прохоров¹,
А.И. Эренбург²

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ АНОМАЛИИ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В ОКСИДНЫХ КЕРАМИКАХ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Ben-Gurion University, Beer-Sheva, Israel

Статья поступила в редакцию 14 декабря 2012 года

Представлены данные исследований акустических спектров внутреннего трения (ВТ) ряда поликристаллических образцов оксидных керамик La–Sr–Cu–O и Y–Ba–Cu–O, а также чистого кристаллического кислорода в широком интервале температур. Показано, что низкотемпературные аномалии этих спектров скорее всего обусловлены наличием в порах указанных образцов свободного кислорода и фазовыми превращениями в криокристалле O₂. Установлено, что криокристаллы являются незаменимыми индикаторами для исследований состояния твердых тел, насыщенных газами. По пикам ВТ в изучаемых объектах при низких температурах можно однозначно установить газовую среду, в которой они находились, а также размеры пористости в них.

Ключевые слова: внутреннее трение, кристаллический кислород, фазовые превращения

Представлено дані досліджень акустичних спектрів внутрішнього тертя (ВТ) ряду полікристалічних зразків оксидних керамік La–Sr–Cu–O та Y–Ba–Cu–O, а також чистого кристалічного кисню в широкому інтервалі температур. Показано, що низькотемпературні аномалії цих спектрів швидше за все обумовлені наявністю в порах вказаних зразків вільного кисню й фазовими перетвореннями в кристалічному O₂ (криокристал кисню). Установлено, що криокристали є незамінними індикаторами для досліджень стану твердих тіл, насичених газами. По піках ВТ в об'єктах, що вивчаються, при низьких температурах можна однозначно встановити газове середовище, де вони знаходилися, а також розміри пористості в них.

Ключові слова: внутрішнє тертя, кристалічний кисень, фазові перетворення

Введение

В последние годы интерес к оксидным керамикам не только не снизился, а даже возрос в связи с активным исследованием ряда их интересных физических свойств, в частности проявления в них гигантского магниторезистивного эф-

фекта, явления фазовой сепарации, ферроэлектрических свойств (см., напр., [1–3]). Все эти свойства в большой мере зависят от степени насыщенности керамик кислородом, что было установлено впервые при исследовании керамических высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). В этой связи интересны работы по изучению внутреннего трения ВТСП-образцов оксидной группы (LaSrCuO , YBaCuO и др.) в широком интервале температур. В них было показано, что в спектрах этих материалов как высокочастотного (60–100 kHz) внутреннего трения (ВЧВТ) [4,5], так и низкочастотного (10–20 Hz) (НЧВТ) [6] вблизи температур 24, 44 и 54 К наблюдаются аномалии – незначительные пики [6] или разброс точек [4,5]. Следует заметить, что природа таких низкотемпературных аномалий в работах [4,5] не обсуждалась, тем не менее значение этих исследований трудно переоценить. В них впервые были получены аномалии ВТ в оксидных керамиках, позволившие выявить роль криокисталлов кислорода и в научном, и в прикладном направлениях.

В настоящей работе проведен анализ аномалий акустических спектров оксидных керамик и установлена их связь с наличием свободного кислорода в порах этих образцов.

Методика эксперимента

Представленные на рис. 1 данные по исследованию температурной зависимости ВЧВТ-спектров были получены [4,5] резонансным методом составного пьезоэлектрического вибратора. Для регистрации декремента затухания δ , амплитуды колебаний, резонансной частоты и электросопротивления образца использовали оснащенную компьютером установку. Амплитуда деформации составляла 10^{-6} . Погрешность измерений δ не превышала 5%.

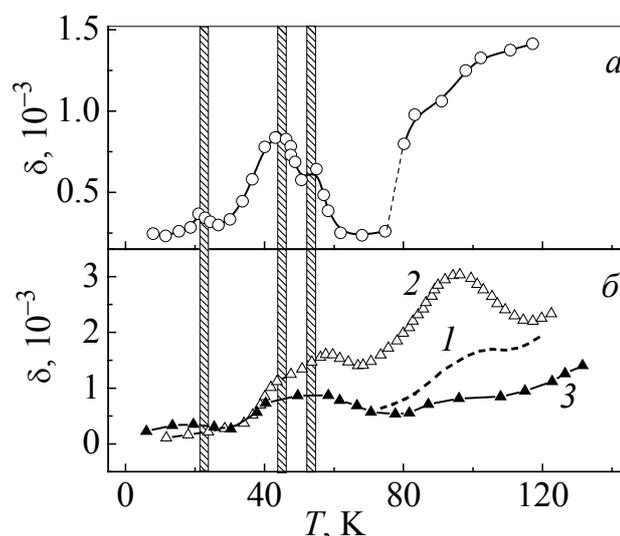


Рис. 1. Температурные зависимости внутреннего трения в образцах ВТСП-керамики $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ (а) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (б), полученные на частоте 60 kHz (а) [4] и 100 kHz (б) [5]. Кривые 1–3 на рис. б соответствуют трем типам образцов, изготовленным по различным технологиям (1, 2 – «сухая», 3 – «мокрая» технология)

На всех графиках рис. 1 хорошо видны аномалии вблизи температур 24, 44 и 54 К.

Эксперименты по изучению НЧВТ металлооксидных ВТСП-керамик проводили на специально изготовленных в соответствии с требованиями методики [7] образцах, которые должны были представлять собой «проволоку» диаметром менее 1 мм. Исследования осуществляли методом обратного крутильного маятника по схеме, описанной ранее для кристаллов [7], при амплитудах деформации 10^{-4} – 10^{-5} и частоте крутильных колебаний ~ 20 Hz. Погрешность измерений НЧВТ не превышала 5%.

Температурный НЧВТ-спектр керамического образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [6] приведен на рис. 2.

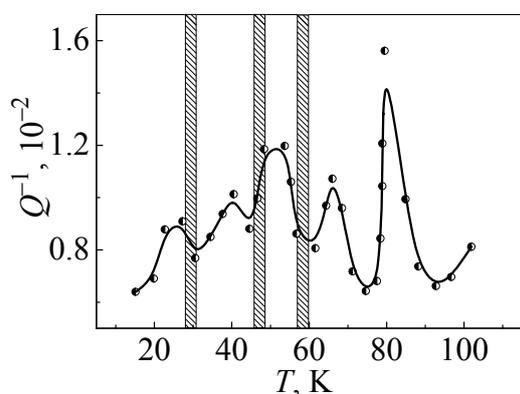


Рис. 2. Температурная зависимость НЧВТ керамического образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при частоте 20 Hz [6]

Обсуждение результатов

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что температуры пиков при разных частотах практически не изменяются, что свидетельствует в пользу того, что данные аномалии ВТ (см. рис. 1) обусловлены именно фазовыми переходами. Но существует только один объект, у которого имеются фазовые переходы именно при указанных температурах (вблизи 24 и 44 К), – это кристаллический кислород O_2 . Кроме отмеченных фазовых переходов в твердом кислороде, в приведенных выше работах наблюдаются также пики вблизи температуры 54 К, которая является температурой плавления кислорода.

Необходимо отметить, что в работе [4] пики при 24, 44 и 54 К весьма незначительны (выпадение 2–5 точек), но они повторяются от эксперимента к эксперименту и совпадают с реперами кристаллического кислорода. Поэтому «случайными» их назвать нельзя. Тем не менее мы провели собственные исследования НЧВТ-спектров уже на другой частоте, а главное, на образцах чистого кристаллического кислорода, и получили эти же пики, соответствующие его реперным точкам, термодинамическую природу которых рассмотрим подробнее.

Как показали исследования теплоемкости [8,9], в твердом кислороде при равновесном давлении пара наблюдаются два фазовых перехода: при $T = 23.88$ и 43.78 К. Температура $T = 54.36$ К соответствует тройной точке.

Наиболее подробное изучение структуры, теплового расширения и особенностей фазовых превращений в твердом кислороде проведено в рентгеновских исследованиях [10,11].

Как следует из рентгеновских данных, в низкотемпературной моноклинной α -фазе (пространственная группа $C2/m$) наблюдается дальнейшее ориентационное и квазидвумерное антиферромагнитное упорядочение молекул в решетке. При переходе в среднюю β -фазу (пространственная группа $R-3m$) сохраняется лишь дальний ориентационный порядок молекул в решетке. В высокотемпературной γ -фазе (пространственная группа $Pm3n$) происходит изменение координационной и ориентационной структур кристалла, в результате чего образуется восьмимолекулярная кубическая ячейка, в которой две молекулы полностью ориентационно разупорядочены, а шесть оставшихся совершают плоское вращение вокруг оси, перпендикулярной к оси молекул. Полное ориентационное разупорядочение молекул кислорода происходит лишь в жидкой и газообразной фазах.

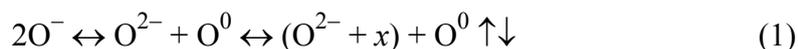
Влияние фазовых переходов в твердом кислороде на аномалии спектров ВТ твердого кислорода было подробно проанализировано нами в [12].

Но откуда берется свободный кислород в оксидных керамиках, причем в значительных количествах, достаточных для образования конденсированного O_2 , наличие которого начинает проявляться в виде пиков в спектрах ВТ? Подробно этот процесс анализировался в работах Б.Я. Сухаревского с сотр. [6,13,14].

Как следует из этих работ, помимо общеизвестного факта потери кислорода при нагреве в воздушной среде при температурах выше 450°C , завершающейся переходом в тетрагональную фазу с $x \sim 6$, в указанных керамиках имеет место также выделение кислорода в интервале $T = 200\text{--}330^\circ\text{C}$ [13]. В керамических (пористых) образцах этот процесс происходит достаточно быстро: за несколько часов в указанном интервале температур кислородный индекс уменьшается от $x \cong 7$ до $x \cong 6.75$, что указывает на слабую связь кислорода с решеткой и на его высокую подвижность.

Мессбауэровские исследования [14] показали, что при $x \cong 7$ кислород в базальной плоскости представлен равными количествами ионов O^{2-} и O^- . Это обстоятельство позволило авторам работы [13] предложить следующие каналы выделения (поглощения) кислорода.

1. По «реакции»



уход кислорода из базальной плоскости (плоскости цепочек) обеспечивается подвижным, слабо связанным ван-дер-ваальсовыми силами нейтральным кислородом. «Запаса» ионов O^- достаточно для изменения кислородного индекса в интервале $6.75 < x < 7$.

Поскольку концентрация носителей заряда n_0 должна отвечать условию электронейтральности кристалла

$$\sum Z_i + n_0 = 0, \quad (2)$$

при изменении содержания кислорода по каналу (1) $n_0 = \text{const}$ и, следовательно, $T_Q = \text{const}$ (в (2) n_0 – число носителей на формульную единицу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\sum Z_i$ – сумма зарядов ионов в формульной единице). Этот канал реализуется при $x > 6.75$ в условиях «мягкого» режима термообработки, например при нагреве до температуры в интервале 200–300°C в воздушной среде.

2. При $x < 6.75$ потеря кислорода происходит путем нейтрализации ионов O^{2-} . Это возможно либо вследствие изменения заряда ионов меди



либо за счет уменьшения концентрации носителей заряда (дырок) в соответствии с (2). Этот канал может реализоваться при более «жесткой» термообработке: нагрев до $T > 440^\circ\text{C}$ в вакууме или инертном газе. Концентрация носителей и критическая температура при этом уменьшаются. Технология приготовления «хороших» (высокие критические температуры и объем сверхпроводящей фазы) образцов такова, что в основном реализуется первый канал, и в процессе медленного охлаждения образца, т.е. длительного его пребывания при $200 < T < 300^\circ\text{C}$, кислородный индекс уменьшается от $x \sim 7$ до $x \sim 6.75$. По нашим оценкам, этого достаточно, чтобы наличие кислорода проявилось на спектре ВТ.

Существенным доказательством концепции о заполнении внутренних пор в керамических образцах кислородом являются результаты экспериментов по изучению ВТ монокристаллов YBCO . На рис. 3 приведен спектр затухания ультразвука для монокристаллического образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [15]. Как видно из графика, пики при всех реперных точках криокристалла кислорода отсутствуют (очевидно, по причине отсутствия пористости в монокристаллах).

Подтверждением гипотезы о природе низкотемпературных пиков в спектрах ВТ в иттрий-бариевой и лантан-стронциевой керамиках явились наши эксперименты по изучению ВТ кристаллического кислорода [12,16]. НЧВТ в твердом кислороде исследовали методом обратного крутильного маятника при частотах 4–8 Нз и амплитуде колебания $\sim 10^{-5}$ по схеме, описанной ранее [7]. Свободные образцы кислорода имели длину 30 мм, диаметр 6 мм, чистота исходного газа составляла 99.9%. Исследования проводили в режимах нагрева и охлаждения.

На рис. 4 представлена температурная зависимость НЧВТ кристаллического кислорода в интервале температур 7–52 К. Видно, что вблизи фазовых переходов $T_{\alpha\beta}$ и $T_{\beta\gamma}$ имеются ВТ-пики Q^{-1} , резко отличающиеся по степени релаксации ($Q_{\alpha\beta}^{-1} \sim 10^{-2}$ и $Q_{\beta\gamma}^{-1} \sim 3 \cdot 10^{-2}$). При прямом и обратном нагреве обнаружен незначительный (3–4 К) гистерезис, что типично для фазовых переходов. Указанное различие в величине НЧВТ-пиков при $\alpha\beta$ - и $\beta\gamma$ -переходах объясняется с позиций отмеченных выше термодинамических особенностей этих переходов.

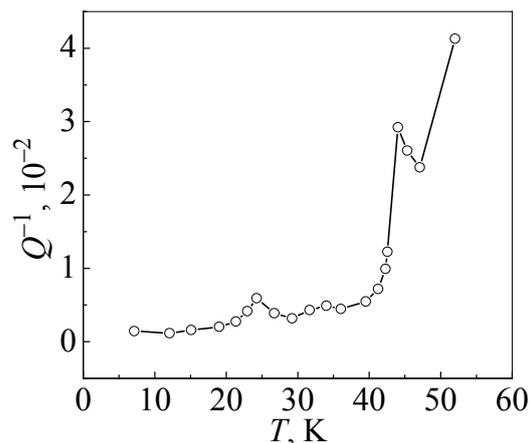
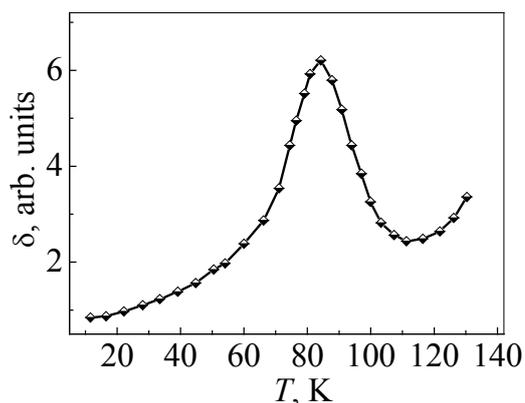


Рис. 3. Спектр затухания ультразвука для монокристаллического образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [15]

Рис. 4. Температурная зависимость НЧВТ кристаллического кислорода, полученная при частоте 4–8 Hz [12,16]

Результаты исследования НЧВТ кристаллического кислорода в чистом виде являются прямым доказательством гипотезы о роли кислорода во ВТ оксидных керамик, высказанной впервые при анализе «незначительных аномалий» работы [4].

Помимо факта объемного насыщения керамики за счет падения кислородного индекса, представляет интерес работа [20], в которой исследовалась кинетика НЧВТ образцов иттрий-бариевой керамики, выдерживаемых в атмосфере кислорода. Было показано, что эта кинетика обусловлена процессом адсорбции кислорода на поверхности открытых пор, экспоненциально зависит от времени и достигает насыщения через 72 h. Полученные данные позволяют оценить не только время адсорбции кислорода поверхностью открытых пор, но и долю замкнутых пор в образцах (примерно 30% общей величины пористости).

Проведенные в [20] эксперименты показали, что метод НЧВТ является уникальным инструментом для исследования состояния активной поверхности керамики при адсорбции и десорбции газов, в среде которых находится изучаемый образец.

То, что твердые газы (криокристаллы) в матрице твердых тел являются незаменимыми информаторами их состояния, подтверждается также и работой Гольтера с сотр. [21], которые наводороживали железо и охлаждали его до гелиевых температур. Водород переходил в кристаллическое состояние и «сигнализировал» об этом пиком ВТ при температуре 14 K (температура кристаллизации водорода). По размеру этого пика в спектре ВТ при температуре тройной точки H_2 можно было определить также пористость и объем несплошностей в матрице железа.

Выводы

Сравнение аномалий ВТ, наблюдавшихся в наших экспериментах с чистым кислородом и отмеченных в литературе для образцов оксидных керамик, позволяет сделать следующие выводы:

1. Экспериментально наблюдается наличие пиков в спектрах ВТ в образцах ВТСП из иттрий-бариевой и лантан-стронциевой керамик при различных частотах. Температуры аномалий совпадают с пиками ВТ в чистом кислороде.

2. Абсолютное значение степени релаксации в чистом кислороде ($\delta \sim 10^{-2}$, рис. 3) существенно превышает аналогичную характеристику образцов ВТСП ($\delta \sim 10^{-3}$); высота релаксационных пиков НЧВТ максимальна в случае чистого кислорода и может быть мерой степени насыщения образца керамики кислородом, т.е. величины пористости.

3. Соотношение пиков НЧВТ в O_2 при $T = 24$ и 44 К составляет 1:4. Из рис. 1 видно, что подобное соотношение сохраняется и для образцов La–Sr–Cu–O (1:3) [4], Y–Ba–Cu–O (1:3) [5], что также свидетельствует в пользу высказанной впервые в [17] идеи о возможной роли кислорода в особенностях внутреннего трения в оксидных керамиках при низких температурах.

С технологической точки зрения важно, что давление газообразного кислорода в замкнутых порах может быть причиной «деградации» керамик во времени, т.е. снижения критического тока вследствие нарушения контактов между гранулами.

Полученная в [6] оценка максимального давления кислорода в замкнутых порах по порядку величины совпадает с пределом прочности керамических образцов YBa_2Cu_3O [18,19]. Это может означать, что прочность керамических образцов в существенной мере определяется давлением кислорода в замкнутых порах и прочность монокристаллических (беспористых) образцов должна быть значительно выше.

Отметим, что для методики определения наличия кислорода в исследуемых образцах, по-видимому, достаточно и относительно малого содержания кислорода в замкнутых порах. Это связано с тем, что свободный кислород может конденсироваться в межгранульном пространстве и изменять механические свойства образца в целом.

Важно то, что аномалии ВТ криокристаллов кислорода в матрице керамики и водорода в матрице железа позволяют считать этот эффект весьма удобным методом контроля насыщения твердых тел газами с помощью таблицы реперных точек твердых газов (криокристаллов). Полученные результаты позволяют рекомендовать метод низкотемпературного внутреннего трения в качестве экспресс-анализа при изучении астероидов, метеоритов и других твердых тел, побывавших в недоступных для нас условиях, например на дне океанов, в земной коре, космосе и т.д.

Данные результаты важны также для использования оксидных керамик, имеющих нестехиометрический состав по кислороду, в современных исследованиях, например, гигантского магниторезистивного эффекта (LaSrMnO), фазовой сепарации (LaSrMnO, NdSrMnO), ферроэлектриков (BiFeO₃, BaTiO₃, BiMnO₃ и др.). Все указанные материалы, как и оксидные керамики ВТСП, изготавливаются, как правило, в атмосфере кислорода [1–3], от достаточного количества которого в существенной степени зависят и их свойства. Эти материалы также характеризуются наличием пор и избыточным кислородом за счет падения кислородного индекса в процессе их изготовления и термообработки.

Авторы глубоко признательны М.И. Каганову и Л.П. Межову-Деглину за замечания и ценные советы.

1. *L. Bi, A.R. Taussig, H.-S. Kim, L. Wang, G.F. Dionne, D. Bono, K. Persson, G. Ceder, and C.A. Ross*, Phys. Rev. **В78**, 104106 (2008).
2. *Y. Zhang, C. Deng, J. Ma, Y. Lin, and C.-W. Nan*, Appl. Phys. Lett. **92**, 062911 (2008).
3. *T. Wu, M.A. Zurbuchen, S. Saha, R.-V. Wang, S.K. Streiffer, and J.F. Mitchell*, Phys. Rev. **В73**, 134416 (2006).
4. *В.Н. Варюхин, А.В. Резников, О.В. Григуть*, Письма в ЖЭТФ **46**, 158 (1987).
5. *Ю.А. Буренков, В.И. Иванов, А.В. 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).
6. *А.В. Леонтьева, Г.А. Маринин, А.Ю. Прохоров, В.М. Свистунов, Л.В. Степанчук, Б.Я. Сухаревский*, ФНТ **18**, 705 (1992).
7. *Г.А. Маринин, А.В. Леонтьева, Б.Я. Сухаревский, Т.Н. Анисимова, А.Ю. Прохоров*, ФНТ **11**, 823 (1985).
8. *А.С. Боровик-Романов, М.П. Орлова, П.Г. Стрелков*, ДАН СССР **99**, 699 (1954).
9. *S. Fagerstroem, H. Holls, and A.C. Hallet*, Low. Temp. Phys. **1**, 3 (1969).
10. *И.А. Бухарович, И.Н. Крупский, А.И. Прохвятилов, Ю.А. Фрейман, А.И. Эренбург*, Письма в ЖЭТФ **25**, 37 (1977).
11. *И.Н. Крупский, А.И. Прохвятилов, Ю.А. Фрейман, А.И. Эренбург*, ФНТ **5**, 271 (1979).
12. *A.I. Erenburg, A.V. Leont'eva, V.N. Varyukhin, G.A. Marinin, and A.Yu. Prokhorov*, ФНТ **37**, 539 (2011).
13. *Б.Я. Сухаревский, И.В. Жихарев, С.И. Хохлова, Г.Е. Шаталова, А.Я. Дука, Е.О. Цыбульский, П.Н. Михеенко*, ФНТ **17**, 971 (1991).
14. *И.В. Вилкова, Ю.В. Дадали, Л.А. Ивченко, В.Г. Ксенофонтов, П.Н. Михеенко, И.В. Рубан, Б.Я. Сухаревский, А.В. Христов*, СФХТ **4**, 1300 (1991).
15. *S. Hoepf, L.C. Bourne, M. Kim Choo, and A. Zetzl*, Phys. Rev. **В38**, 11949 (1988).
16. *Г.А. Маринин, А.В. Леонтьева, В.М. Свистунов, Б.Я. Сухаревский, Л.В. Степанчук*, Тез. докл. 26-го Всесоюз. совещ. по физике низ. температур, Донецк (1990), ч. 1, с. 275.
17. *А.В. Леонтьева, Г.А. Маринин, В.М. Свистунов, Б.Я. Сухаревский*, ФНТ **15**, 992 (1989).

18. О.И. Троицкий, Ю.В. Никитенко, А.Л. Костышев, В.А. Москаленко, В.П. Солдатов, В.И. Еремин, СФХТ **4**, 976 (1991).
19. В.В. Сагарадзе, В.И. Зельдович, В.Г. Путин, С.В. Рушиц, Ю.И. Филиппов, Д.А. Мирзаев, О.С. Ринкович, Л.И. Юрченко, В.А. Завалишин, Т.С. Бояришкова, Н.В. Николаева, В.П. Кетова, СФХТ **3**, 1309 (1990).
20. А.В. Леонтьева, Г.А. Маринин, А.Ю. Прохоров, В.Ю. Таренков, Б.Я. Сухаревский, О.И. Черняк, СФХТ **7**, 824 (1994).
21. А.Э. Гольтер, В.И. Саррак, В.Б. Шепилов, ФХММ **19**, 102 (1983).

V.M. Varyukhin, A.V. Leont'eva, A.Yu. Prokhorov, A.I. Erenburg

LOW TEMPERATURE ANOMALIES OF INTERNAL FRICTION IN OXIDE CERAMICS

The paper contains the experimental results for acoustic spectra of internal friction for a series of polycrystalline samples of oxide ceramics La–Sr–Cu–O and Y–Ba–Cu–O and also for pure solid oxygen in a wide temperature interval.

Comparison of the internal friction spectra of the studied samples prepared under different conditions and measured at various frequencies reveals that three peaks exist at the temperatures of 20–55 K for all samples including pure solid oxygen. In the last case, these peaks are due to well known phase transitions in solid oxygen at temperatures $T_{\alpha\beta} = 23.88$ K, $T_{\beta\gamma} = 43.78$ K and T_{tr} (triple point temperature) = 54.36 K. Nature of these low-temperature anomalies in ceramics was not discussed by authors. Therefore, we can conclude on the base of comparative analysis of these results that the peaks are caused by both condensed oxygen in closed pores of the ceramics and oxygen absorbed by the surface of open pores and accumulated in structure defects, i.e. grain boundaries. Such a conclusion is supported by internal friction spectrum for single crystal of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, which does not reveal any peaks at the temperatures below 90 K. Detailed calculations of oxygen amount that can be released by the sample during its heat treatment are presented.

The analysis shows that solidified gases (i.e. oxygen, hydrogen, methane etc.) are very good indicators for study of gas-saturated solids. Presence of low temperature internal friction anomalies at the temperatures of phase transitions of the given solidified gas allows both to determine a gaseous medium contained by the studied objects and to define qualitatively the value of their porosity.

Keywords: internal friction, crystalline oxygen, phase transitions

Fig. 1. Temperature dependences of internal friction in the HTSC ceramics $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ (a) and $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (b) obtained at the frequency of 60 kHz (a) [4] and 100 kHz (b) [5]. Curves 1–3 correspond to three types of the samples prepared by different technologies (1, 2 – «dry» technology, 3 – «wet» technology)

Fig. 2. Temperature dependence of LTIF of the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ceramic sample at the frequency of 20 Hz [6]

Fig. 3. Ultrasound attenuation spectrum for single-crystal $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [15]

Fig. 4. Temperature dependence of LTIF of crystal oxygen obtained at the frequency of 4–8 Hz [12,16]