

Адсорбция на границах зерен и сверхпроводящие параметры керамики

В. М. Кошкин, Е. Е. Овечкина, Н. В. Ткаченко

Харьковский политехнический институт, Украина, 310002, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21

Статья поступила в редакцию 28 мая 1993 г., после переработки 22 октября 1993 г.

Исследовано влияние адсорбции инертных молекул на критическую температуру T_c , критический ток I_c и первое критическое поле H_{c1} в разных ВТСП керамиках. Показано, что критические параметры керамики $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ чувствительны к времени выдержки в азоте при низкой температуре. Подобные результаты получены при применении химически инертного бензола. Наиболее чувствительным к влиянию внешней среды критическим параметром является I_c , а его поведение определяется средним размером зерен керамики. Обсуждается возможный механизм эффекта, а также трудности, которые могут возникнуть при техническом использовании ВТСП керамики.

Досліджено вплив адсорбції інертних молекул на критичну температуру T_c , критичний струм I_c та перше критичне поле H_{c1} на зразках різного складом ВТНП кераміки. Показано, що критичні параметри кераміки $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ і $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ чутливі до часу експозиції в азоті при низькій температурі. Подібні результати одержано з використанням хімічно інертного бензолу. Найбільш чутливим до впливу оточуючого середовища виявився критичний параметр I_c , а його поведінка визначається середнім розміром зерен в кераміці. Обговорюються можливий механізм ефекту, а також непримінності, які можуть виникнути при технічному застосуванні ВТНП кераміки.

Введение

Влияние на сверхпроводящие параметры керамики молекул H_2O , хорошо известных своей не-прекращающей агрессивностью, изучалось очень многими, и ее летальная роль для сверхпроводимости, по крайней мере керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полностью определена (см., например, [1]).

Между тем, Метьюз, Байли и Вейль в Австралии обнаружили, что и значительно более «мирные», и даже химически инертные молекулы могут оказывать сильнейшее действие на параметры ВТСП. В работах [2,3] эти авторы показали, что при длительной низкотемпературной экспозиции образцов в парах азота, аргона, неона критическая температура T_c керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ может возвращаться на несколько десятков кельвин (до 40 К), причем величина эффекта изменяется со временем экспозиции немонотонно. Исследование этого удивительного эффекта, как ни странно, практически не получило развития. Это, вероятно, связано с тем, что вскоре после [2,3] появилась работа Роуз-Иннса и Коллиза [4], в которой было показано, что такой эффект вообще не существует.

В работе [5] мы показали, однако, что «австралийский эффект», несомненно, существует (это было подтверждено в экспериментах на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с водородом, азотом, бензонитрилом по резистив-

ным и магнитным свойствам), однако проявляется не у всех образцов, а лишь в тех из них, которые имеют сравнительно небольшие размеры зерен. В [5,6] показано, что причина явления не связана с интеркаляцией, как предполагали авторы [2,3], поскольку интеркаляция приводит к образованию равновесных соединений, и результат не может зависеть от деталей морфологии образцов, а кинетика процесса не может быть немонотонной во времени (см. [7,8]). Согласно качественной модели [5,6], наличие эффекта, его величина и развитие во времени определяются адсорбцией газовой среды на границах зерен с образованием поверхностных ленгмюровских фаз, продвижение которых вдоль границ зерен создает движущиеся трещины, в устьях которых развиваются гигантские давления. Последние приводят к локальному увеличению T_c , и, если условия переколяции этих участков выполняются, может быть обнаружено брутто-увеличение T_c образца в целом. А если нет — то нет, что и объясняет капризное воспроизведение эффекта от образца к образцу, даже если последние приготовлены, казалось бы, строго идентично. Модель [5] позволяет интерпретировать также цикличность изменений T_c в зависимости от времени выдержки в парах.

Данная статья посвящена дальнейшей экспериментальной проверке этой идеи.

Экспериментальные методики

Образцы сверхпроводящей керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ изготавливались по стандартным методикам с микроскопическим и рентгеновским контролем. Для получения керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с разными средними размерами зерна (последние определялись путем статистической обработки измерений в микроскопе) варьировали степень измельчения сырья, время и температуру отжига (от 6 до 80 ч и от 900 до 970 °C). Измерение статической магнитной восприимчивости осуществлялось с помощью вибрационного магнитометра в магнитных полях до 100 Э с относительной ошибкой 1%. Абсолютная ошибка определения величины магнитного поля составляла 1,5%. Исследование действительной части магнитного импеданса осуществлялось на частоте 1 193 Гц при амплитуде магнитного поля 0,3 Э. Температура измерялась с помощью термопары медь-константан с точностью до $\pm 0,2$ К. Критический ток определялся с погрешностью не более $1 \cdot 10^{-5}$ А и измерялся по четырехзондовой методике с индивидуальными контактами при температуре 77 К. Определялся именно полный критический ток I_c , а не плотность тока, но, поскольку геометрия образцов (параллелепипеды $10 \times 2 \times 2$ мм) была всегда одинаковой, желающие могут произвести относительную оценку качества образцов по величине критического тока. Естественно, он тем выше, чем крупнее зерна в образце.

Результаты экспериментов и их обсуждение

1. Если адсорбционные ленгмюровские фазы (одно- или, может быть, двухслойные) приводят к описанному расклинивающему давлению Ребиндер-Дерягина, то такие явления могут быть инициированы любым другим способом, если создать локальные механические напряжения в толще образца. Мы провели следующий эксперимент. Образцы выдерживались при комнатной температуре в жидким бензоле, заведомо химически инертном по отношению к $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, но хорошо смачивающем эту керамику. Мы рассчитывали на то, что все доступные капилляры будут заполнены бензolem, и уже это должно привести к эффектам, подобным описанным выше. Добавим, что при охлаждении образцов бензол при замерзании расширяется и вызывает усиление локальных напряжений. Величины T_c , определенные по точке обращения в нуль реальной части магнитного импеданса в зависимости от времени выдержки образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при комнатной температуре в жидким бензоле, приведены на рис. 1. Зависимость достаточно хорошо проявилась (разумеется, ход кривой на рис. 1 характеризует только данный обра-

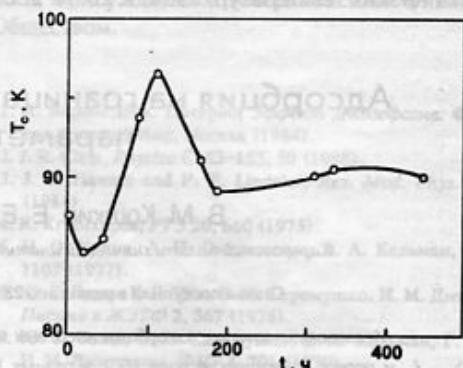


Рис. 1. Зависимость T_c ВТСП керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от времени выдержки в жидком бензоле.

зец). Но апогеем эксперимента явилось то, что после многочисленных процедур пропитки бензolem и замораживания образец в конце концов рассыпается в прах. Это ли не свидетельствует о роли расклинивающих напряжений Ребиндера—Дерягина в изменениях T_c !

2. Интересно выяснить, уникальна ли в этом отношении керамика $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, тем более что Арутюнян и Григорян в [9] обнаружили странные диамагнитные аномалии в висмутовой керамике при температуре, близкой к комнатной, после обработки в бензоле.

Мы провели эксперименты с керамикой $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, выдерживая ее в парах азота при температуре ~ 78 К. Столь яркие, как в случае $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, проявления эффекта не обнаружены, однако свидетельства его существования несомненны. На рис. 2, а—е представлены графики зависимости вещественной части магнитного импеданса в последовательности увеличения времени экспозиции в парах азота.

Мы не рискнем давать определение T_c на основании этих графиков, однако представляется очевидным не только немонотонное изменение, но и изменение даже формы кривых в области сверхпроводящего перехода. В использовавшихся нами образцах присутствовали две сверхпроводящие фазы (с T_c , близкой к 80 К, и с T_c , близкой к 109 К). Обработка в парах азота влияет только на T_c низкотемпературной фазы. Изменение T_c второй фазы в наших экспериментах не обнаружено.

В другой серии экспериментов измеряли диамагнитную восприимчивость образцов того же состава в статическом магнитном поле. Результаты (рис. 3) иллюстрируют также немонотонную зависимость магнитной восприимчивости от времени экспозиции, причем общее уменьшение диамагнитного сигнала со временем экспозиции, наблюдающееся

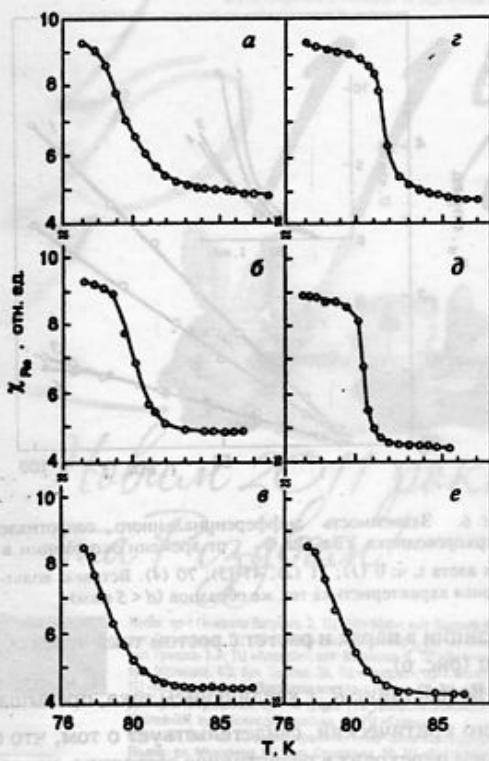


Рис. 2. Температурная зависимость реальной части магнитного импеданса керамики $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при различных временах выдержки в парах азота ($T = 78 \text{ K}$) 1, ч: 0 (a); 24 (b); 96 (c); 120 (d); 193 (e).

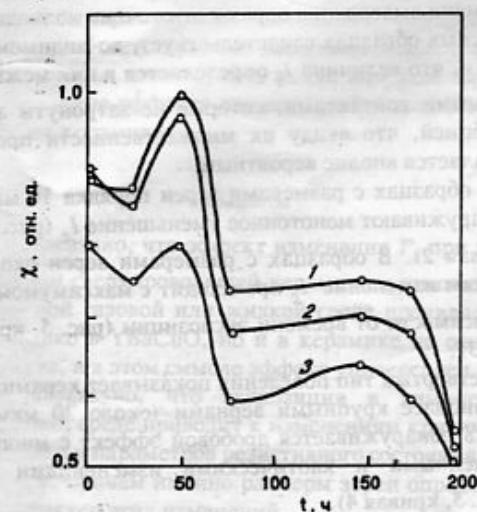


Рис. 3. Зависимость статической диамагнитной восприимчивости образцов $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ от времени выдержки в парах азота ($T = 78 \text{ K}$) при различных значениях магнитного поля H , Э; 2 (1); 3 (2); 8 (3).

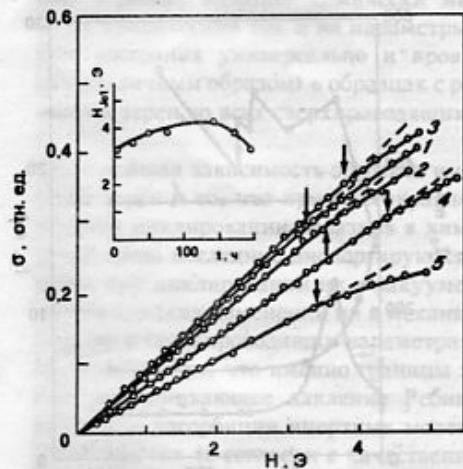


Рис. 4. Полевая зависимость диамагнитного отклика керамики $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при различных временах выдержки в парах азота ($T = 78 \text{ K}$) 1, ч: 0 (1); 24 (2); 48 (3); 120 (4); 193 (5). На вставке: зависимость первого критического поля H_{Jc1} тех же образцов $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ от времени выдержки в парах азота при $T = 78 \text{ K}$.

при всех значениях магнитного поля, свидетельствует об уменьшении доли сверхпроводящей фазы.

Измеряли зависимости диамагнитного отклика от величины магнитного поля в образцах $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (рис. 4). По излому начального линейного участка кривых определяли значение первого критического поля H_{Jc1} , соответствующего разрушению наиболее слабой джозефсонской связи через межзеренные прослойки. На вставке к рис. 4 показана зависимость H_{Jc1} от времени экспозиции образца в парах азота, влияние которого достаточно заметно.

Наши попытки обнаружить подобные эффекты в образцах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$ и $\text{Bi}_{3.2}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_4\text{Ca}_5\text{Cu}_7\text{O}_y$ (любезно предоставленных нам Л. А. Коток) к положительным результатам не привели. Но это отнюдь не означает, что эффект здесь вообще не возможен. Мы полагаем, что причина в том, что эти образцы были значительно более плотными и крупнокристаллическими, чем образцы керамики, на которых эффект хорошо выражен.

3. Именно с целью проверки влияния размеров зерен в образце на «австралийский эффект» мы предприняли изучение зависимости критического тока ВТСП керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от времени экспозиции в парах азота.

Если идея об определяющем влиянии адсорбции по границам зерен верна, то величина критического тока должна быть более чувствительной к факту такой адсорбции по сравнению с T_c , так как критический ток I_c определяется именно наиболее слабым звеном и не связан столь однозначно с первыми

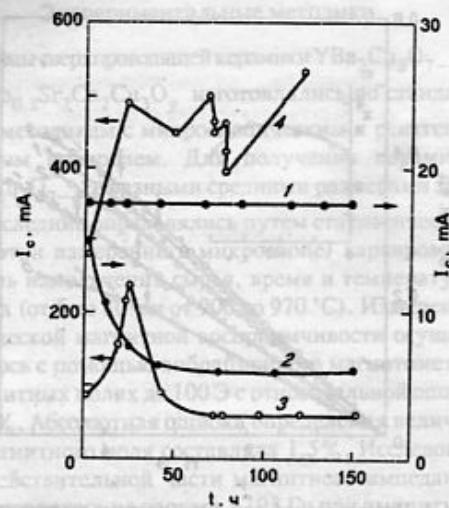


Рис. 5. Зависимость I_c от времени выдержки в парах азота керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с различными средними размерами зерен d , мкм: $d < 6$ (1); ~ 10 (2); ~ 15 (3); ~ 20 (4).

колационными соотношениями. Предваряя описание наших экспериментов, отметим, что если изменение T_c при экспозиции в парах азота проявляется далеко не на всех образцах, то изменение I_c или по крайней мере изменение вольт-амперных характеристик при токах выше критического наблюдалось нами во всех без исключения исследовавшихся объектах.

Адсорбция по границам зерен может приводить как к увеличению, так и к уменьшению критического тока. Вот несколько вариантов увеличения I_c : увеличение I_c за счет локального увеличения T_c вблизи устьев трещин, увеличение силы пиннинга как при взламывании контактов между зернами, так и в результате образования адсорбированной газовой прослойки между ними. С другой стороны, взламывание контактов сопровождается ослаблением джозефсоновской связи между зернами, а также увеличением реальной плотности тока в тех участках, где взлом не произошел. Эти механизмы должны приводить к уменьшению критических токов.

Реально обнаруживаются четыре типа поведения сверхпроводящей керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в зависимости от времени выдержки образцов в парах азота. В образцах с наиболее мелкими зернами (средний размер менее 6 мкм) I_c не зависит от времени выдержки в парах азота (рис. 5, кривая 1). Однако вольт-амперные характеристики после достижения I_c изменяются очень сильно (рис. 6, вставка), так что дифференциальное сопротивление R_d уменьшается с увеличением времени экс-

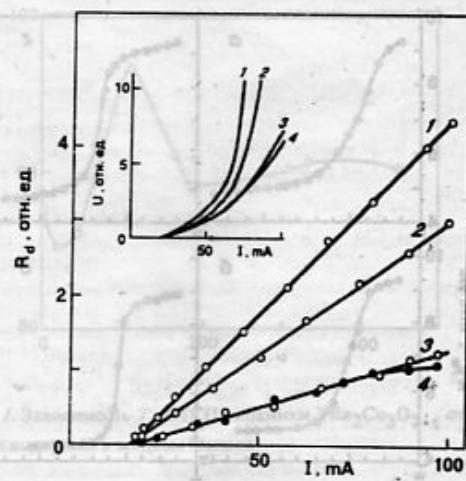


Рис. 6. Зависимость дифференциального сопротивления сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от времени экспозиции в парах азота t , ч: 0 (1); 21 (2); 47 (3); 70 (4). Вставка: вольт-амперная характеристика тех же образцов ($d < 5$ мкм).

позиции в парах и растет с ростом тока через образец (рис. 6).

Возрастание R_d с увеличением тока, превышающего критический, свидетельствует о том, что образец переходит в резистивное состояние, когда по мере роста тока доля сверхпроводящей компоненты падает, а нормальной растет. Тогда представляется очевидной интерпретация уменьшения R_d после обработки в парах азота: это увеличение барьера пиннинга на модифицированных газовыми прослойками границах зерен. Независимость I_c от времени выдержки в парах в этих очень мелкодисперсных образцах свидетельствует, по-видимому, о том, что величина I_c определяется в них межзеренными контактами, которые не затронуты адсорбцией, что ввиду их множественности представляется вполне вероятным.

В образцах с размерами зерен порядка 10 мкм обнаруживают монотонное уменьшение I_c (рис. 5, кривая 2). В образцах с размерами зерен около 15 мкм изменение I_c происходит с максимумом в зависимости от времени экспозиции (рис. 5, кривая 3).

Четвертый тип поведения показывает керамика с наиболее крупными зернами (около 20 мкм). Здесь обнаруживается дробовой эффект с многочисленными и хаотическими изменениями I_c (рис. 5, кривая 4).

Разумеется, все четыре типа поведения керамики в парах азота можно интерпретировать в терминах «борьбы и победы» тех вероятных и описанных выше процессов, которые происходят на границах зерен в керамике разной дисперсности. Важно под-

черкнуть лишь два факта. Первое: несомненное влияние инертной газовой среды на критический ток и параметры пиннинга. И второе: когда зерна крупные и границ сравнительно немного, состояние каждой из них начинает играть существенную роль в свойствах образца в целом, роль флуктуаций возрастает, и дробовой эффект на крупнокристаллических объектах, на наш взгляд, совершенно определенно свидетельствует о роли адсорбции именно на границах зерен.

Чтобы подтвердить роль адсорбции в указанных эффектах, мы провели температурные циклирования образца, изолированного от паров азота. Никаких изменений ни в T_c , ни в I_c обнаружено не было.

4. Итак, можно с уверенностью констатировать, что даже химически инертная (но адсорбционно активная!) среда может весьма сильно влиять на критические параметры сверхпроводящей керамики. Очевидно, что в сверхпроводящих металлах из-за их пластичности (в отличие от хрупкости оксидной керамики) явления ребиндера расклинивания вряд ли могут быть столь существенны. Скорее всего, они не проявляются также и в монокристаллах оксидных сверхпроводников. Однако нужно иметь в виду (в чисто технологическом отношении), что «австралийский эффект» может приводить и к невоспроизводимости результатов, полученных в разное время на одном и том же образце, и к нестабильности сверхпроводящих параметров в процессе эксплуатации материалов, и даже к их механическому разрушению.

Адсорбция универсальна, эффект Ребиндера—Дерягина всемогущ, и, вероятно, если дело дойдет до реального практического применения ВТСП именно в керамическом исполнении, нужно принимать соответствующие защитные меры. С другой стороны, похоже, есть некие надежды на использование эффекта для полезной модификации свойств керамики.

Выводы

1. Показано, что эффект изменения T_c при экспозиции сверхпроводящей керамики в химически инертной газовой или жидкой среде проявляется не только в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, но и в керамике на основе висмута, и в этом смысле эффект универсален.

2. Показано, что экспозиция в химически инертной среде приводит к изменениям критического тока и параметров резистивного состояния керамики, причем именно размеры зерен определяют характер этих изменений.

3. Показано, что, в отличие от изменений T_c , которые могут проявляться или не проявляться в

данном образце, влияние химически инертной среды на критический ток и на параметры резистивного состояния универсально и проявляется (хотя и различным образом) в образцах с разными размерами зерен во всех сверхпроводящих объектах.

4. Сильнейшая зависимость эффекта именно от размеров зерен и то, что при многократном температурном циклировании образцов в химически инертной среде последние диспергируются и в то же время при циклировании их в вакууме не наблюдается никаких изменений ни в механическом статусе, ни в сверхпроводящих параметрах, свидетельствуют о том, что именно границы зерен и именно расклинивающее давление Ребиндера—Дерягина при адсорбции инертных молекул определяют эффект (в согласии с качественной моделью, предложенной авторами ранее).

Авторы благодарны Л. Г. Шинднес, А. Ф. Коротковой за помощь при синтезе образцов и Д. В. Толмачеву за получение дифрактограмм.

1. N. R. Bansal and A. L. Sandkuhl, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 323 (1988).
2. D. N. Matthews, A. Baily, and R. A. Vaile, *Nature* **328**, 786 (1987).
3. K. N. R. Taylor, A. Baily, and D. N. Matthews, *Physica* **C153-155**, 349 (1988).
4. N. D. Collis and A. C. Rose-Innes, *Nature* **338**, 383 (1989).
5. В. М. Кошкин, Е. Е. Овечкина, А. А. Макаров, В. Д. Запорожский, К. В. Савченко, *СФХТЗ*, 2772 (1990).
6. V. M. Koshkin, E. E. Ovechkina, and V. D. Zaporozhskii, *Mat. Res. Soc. Fall Meeting. Abstr.* **294-295**, H651 (1992).
7. В. М. Кошкин, А. П. Мильтнер, *Письма в ЖТФ* **9**, 123 (1983).
8. V. M. Koshkin, in: *Materials Science Forum (Switzerland)*, 91-93, 781 (1992).
9. Л. С. Григорян и А. Р. Арутюнян, *ДАН СССР* **313**, 350 (1990).

Adsorption at grain boundaries and superconducting parameters of ceramics

V. M. Koshkin, E. E. Ovechkina, and N. V. Tkachenko

The influence of inert molecule adsorption at the grain boundaries on critical temperature T_c , critical current I_c and first critical field H_{c1} of different HTSC ceramics is investigated. It is shown that the critical parameters of the ceramics $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ are sensitive to exposure time in gaseous nitrogen at low temperature. Similar results are obtained, using chemically inert benzole. The most environment sensitive critical parameter is I_c , and its behaviour is defined by the mean grain size in the ceramics. Some possible mechanisms of the effect are discussed as well as possible troubles, which may appear in technical application of HTSC ceramics.