

ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНОЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА КРИТИЧЕСКИЙ ТОК В КЕРАМИКЕ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

В.М. Кошкин, Е.Е. Овчакина, Н.В. Ткаченко, Л.Г. Шиндинес
Харьковский политехнический институт, 310002, Харьков, Украина

Статья поступила в редакцию 18 мая 1993 г.,
принята после переработки к печати 24 сентября 1993 г.

Ключевые слова: адсорбция, граница зерна, критический ток.

Показано, что адсорбция химически инертного азота на границах зерен в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ приводит к сильным и различным по характеру изменениям критического тока и силы пиннинга в зависимости от размеров зерен в образцах керамики.

В работах [1, 2] было обнаружено, что экспозиция керамических образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в парах азота, аргона, неона приводит к увеличению температуры T_c сверхпроводящего перехода в зависимости от времени экспозиции, причем зависимость эта имеет циклический характер, а амплитуда увеличения T_c достигала в экспериментах [1, 2] почти 40 К.

Авторы [1, 2] склонны интерпретировать механизм этого нетривиального эффекта как проявление интеркаляции. Однако последняя, как известно, приводит к появлению равновесных упорядоченных соединений, и какие-либо циклические изменения параметров в процессе интеркаляции, насколько нам известно, не наблюдались и вряд ли есть основания их ожидать (см., например, [3]). В работах [4, 5] было исследовано взаимодействие керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с газообразными азотом, водородом, а также с бензонитрилом и был подтвержден эффект увеличения T_c при взаимодействии этих газов с керамикой.

В [4] было обнаружено, что эффект наблюдается не на всех образцах. Там, где он присутствует, его величина различна, причем после длительных температурных циклов в атмосфере азота, например, образцы нередко диспергируются. Эти и другие экспериментальные факты привели к предположению [4], что эффект связан с адсорбцией молекул среды на границах зерен, так что ниже температуры Ленгмюра для соответствующего газа на границах зерен образуется поверхностная фаза (азота, водорода, аргона и т. п.). Продвижение поверхностной фазы вдоль границ зерен приводит к расклинивающему давлению, как и в случае всех поверхностно-активных веществ, причем в устьях трещин давление достигает 10^5 — 10^6 атм (эффект Ребиндера—Дерягина). При столь высоких давлениях в соответствии с барическим коэффициентом [6] значение T_c должно возрастать, и, если имеет место перколоция областей с повышенным значением T_c , критическая температура образца в целом также должна возрастать. Предложенный в [4] механизм позволяет интерпретировать как сам факт увеличения T_c , так и то, что "хорошие" образцы с очень крупными зернами и малым количеством трещин не могут обнаруживать брутто-изменения T_c из-за отсутствия перколоции по участкам с повышенным T_c . Предложенный ме-

низм объясняет также и немонотонность изменений T_c (там, где они наблюдаются) зависимости от времени экспозиции образцов в газах: при достижении границы зерна, пересекающей ту, по которой идет движение поверхностной фазы (на перекрестке трещин), устье трещины исчезает, локальное механическое напряжение сбрасывается, локальные свойства снова не отличаются от объемных, и T_c может вновь увеличиваться при проникновении поверхностной фазы далее в глубь образца по границам более глубоко лежащих зерен. Магнитные и резистивные эксперименты [4] хорошо иллюстрируют эти выводы модели.

Столь сильное влияние адсорбции даже химически инертных газов на свойства границ зерен должно существенно проявляться на величине критического тока I_c . Данная статья посвящена именно такому исследованию.

Можно предположить, по меньшей мере, четыре варианта такого влияния:

- 1) локальное увеличение I_c из-за увеличения T_c вблизи устьев трещин;
- 2) изменение силы пиннинга на модифицированных адсорбцией границах зерен;
- 3) "взламывание" контактов между зернами, что должно сопровождаться, с одной стороны, усилением пиннинга магнитных вихрей;
- 4) "взламывание" контактов должно сопровождаться также увеличением реальной плотности тока на участках, где "валом" не произошел (в сохранившихся областях хороших контактов) и одновременно ослаблением джозефсоновской связи между зернами.

Первые три из названных вариантов должны приводить к росту критических токов, а последний — к уменьшению I_c , измеряемому для образца в целом. В меру склада каждого из указанных механизмов брутто- I_c может как расти, так и уменьшаться.

Если предложенная модель верна, то характер эффекта должен существенно зависеть от размеров зерен (и трещиноватости) образцов и качества исходных межзеренных контактов.

С целью исследования возможного влияния адсорбции азота на критический ток сверхпроводящей керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ приготавливали образцы с существенно различными размерами зерен.

В рамках традиционной методики приготовления образцов иттриевой керамики с целью получения образцов с существенно различными размерами зерен при спекании исходной шихты варьировали степень измельчения ее, а также температуру и время отжига. Помимо этого использовался "разрыхлитель" — поливинилбутириль, добавившийся в шихту перед прессованием и, естественно, выгоравший в процессе отжига. Поры обнаруживались во всех образцах, однако их количество существенно различалось. Средние размеры зерен, так же как и средние размеры пор, определялись путем статистической обработки измерений, проводившихся на микроскопе с помощью метода случайных секущих. Были получены четыре серии образцов с различными размерами зерен. Таблица характеризует технологию получения каждой из этих серий.

Технологические режимы изготовления образцов с различными размерами зерен

Номер серии	Количество разрыхлителя, мас. %	Температура отжига, °C	Время отжига, ч	Плотность, г/см ³	Пористость, об. %	Средний размер зерен, мкм
1	—	900	80	4,7±0,1	30±2	6±2
2	2	920	7	4,0±0,1	50±5	10,5±3
3	4	935	6	3,4±0,1	60±6	14±3
4	—	970	6	5,0±0,1	15±1	20±2

Определялся критический ток I_c , соответствующий переходу сверхпроводника в резистивное состояние. Измерение критического тока осуществлялось по четырехзон-

довой методике (контакты из индия) при температуре жидкого азота. Для обеспечения теплоотвода в резистивном состоянии образцов последние закреплялись на массивной медной подложке. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами $10 \times 2 \times 2$ мм.

Величина тока определялась с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ А. Напряжение U на потенциальных контактах измерялось вольтметром Щ 301-1 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ В. Приводимые на графиках значения представляют собой именно величины критического тока I_c для данного образца, но не плотности тока. Однако, разумеется, динамика изменений I_c для данного образца отражает и изменения критической плотности тока. Поскольку геометрия образцов идентична, то, вообще говоря, возможно количественное сопоставление значений I_c для разных образцов, хотя для целей данной работы это не является существенным.

Обнаруживаются четыре типа поведения I_c в зависимости от времени экспозиции образцов в парах азота (при температуре около 78 К), которые представлены на рис. 1.

Образцы первого типа (рис. 1, а) со средним размером зерен около 6 мкм не обнаруживают влияния адсорбции азота на I_c . Это образцы с наиболее мелкими зернами. В рамках предложенного механизма можно полагать, что контакты между зернами уже в исходных образцах достаточно слабы, так что адсорбция на границах зерен не приводит к их заметному изменению в отношении джозефсоновской связи

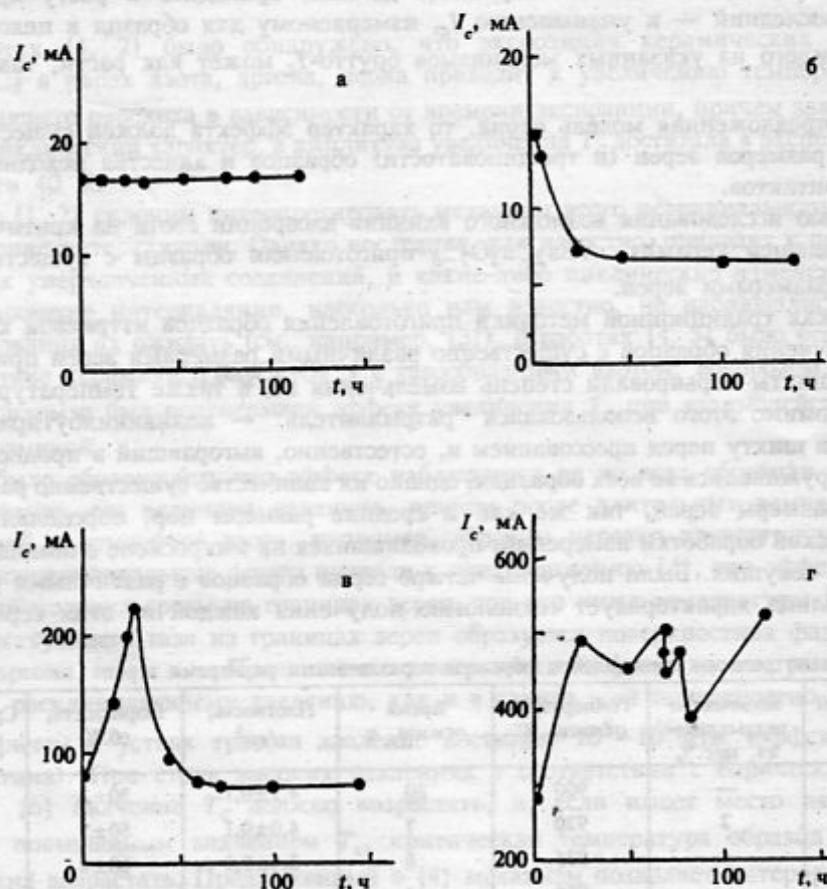


Рис. 1. Зависимость критического тока I_c при 77 К в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от времени выдержки в парах азота: а—г — зависимости для образцов с различными размерами зерен. Обозначение в тексте

между зернами. Критический ток, таким образом, в образцах с мелкими зернами и очень большим количеством границ определяется теми границами зерен, которые не затронуты адсорбцией. Несмотря на отсутствие зависимости I_c от факта адсорбции азота, влияние последней на сверхпроводящие свойства керамики все-таки сказывается. На рис. 2,а представлены вольт-амперные зависимости для одного из образцов этой серии. Видно, что при сохранении величины I_c в области токов, превышающих критическое значение, кривые $U(I)$ расходятся при разных временах выдержки в парах азота. Построив зависимость дифференциального сопротивления $R_d = \partial U / \partial I$ от тока (рис. 2,б), обнаруживаем линейную связь между ними: R_d увеличивается ростом тока через образец. Это означает, что при указанных значениях токов сверхпроводник находится в промежуточном, резистивном состоянии и, естественно, с ростом тока увеличивается доля нормальной компоненты в проводимости. С увеличением времени экспозиции в парах азота R_d (при одинаковых токах) уменьшается. Это свидетельствует, на наш взгляд, о том, что сила пиннинга в резистивном состоянии сверхпроводника после адсорбции азота на границах зерен возрастает. Это, разумеется, не влияет на критический ток I_c . Величина же тока, отвечающего полному переходу в нормальное состояние, по-видимому, возрастает после адсорбции азота по границам зерен.

Образцы второго типа (рис. 1,б) с несколько большими размерами зерен (10 мкм) показывают монотонное уменьшение критического тока с ростом времени экспозиции, что следует связать, вероятно, с преобладанием механизма IV.

Третий тип керамики (рис. 1,в) с довольно крупными зернами (средний размер

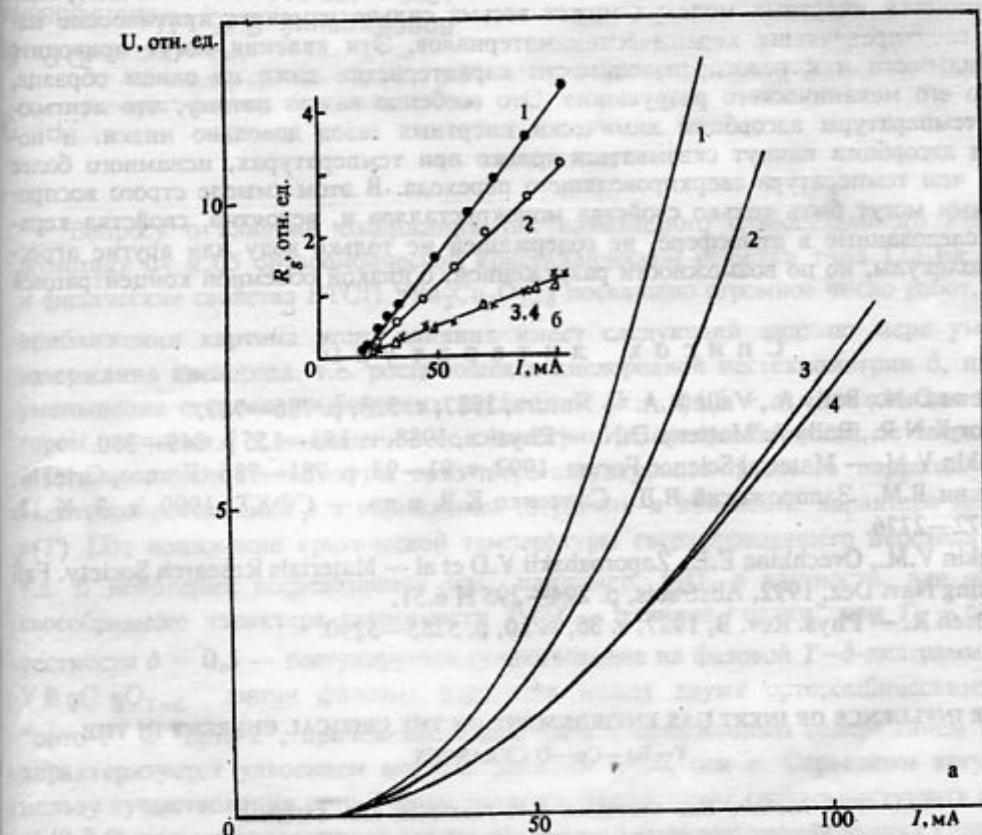


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики образца после различной экспозиции в парах азота (а) и зависимость дифференциального сопротивления в сверхпроводящем резистивном состоянии от тока через образец (б): $t = 0$ (1); $t = 21$ ч (2); $t = 47$ ч (3); $t = 70$ ч (4)

около 15 мкм), но с большим количеством мелких трещин дает немонотонную зависимость I_c от времени экспозиции. По-видимому, вначале преобладает действие одного из механизмов I—III, а затем "побеждает" механизм IV.

Наконец, четвертый тип керамики с наиболее крупными (около 20 мкм) зернами характеризуется хаотическими изменениями в зависимости I_c от времени экспозиции в парах азота. Пример, приведенный на рис. 1,г, демонстрирует многочисленные возрастания и спады кривой $I_c(t)$. У нас нет ни оснований, ни намерений интерпретировать эти взлеты и падения; они, разумеется, вполне укладываются в механизмы I—IV. Но необходимо подчеркнуть следующее: когда границ зерен относительно немного, состояние каждой из них в переколяционных соотношениях начинает играть значительную роль в свойствах образца в целом, а роль флуктуаций возрастает. Нам представляется, что хаотичность изменений I_c на крупнокристаллических образцах весьма определено свидетельствует именно о роли адсорбции на границах зерен.

Для того чтобы еще раз убедиться, что эффект определяется адсорбцией азота, а не, например, просто температурным циклированием образцов, мы провели эксперимент, когда образец, будучи изолированным от паров азота в замкнутой ампуле, подвергался таким же температурным циклированиям, как и в случае экспозиции в парах азота. Как и следовало ожидать, образец прошел все циклы, не изменив ни одного из своих параметров.

Отметим, что если изменение критической температуры образца в целом может наблюдаться или не наблюдаться (в зависимости от переколяционных соотношений, как показано в [4], то вольт-амперные характеристики сверхпроводящей керамики при адсорбции по границам зерен изменяются, по-видимому, во всех случаях.

Таким образом, как показано в работах [4, 5] и в данной статье, именно адсорбция даже химически инертных молекул может весьма сильно изменять критические параметры сверхпроводящих керамических материалов. Эти явления могут приводить к нестабильности и к невоспроизводимости характеристик даже на одном образце, вплоть до его механического разрушения. Это особенно важно потому, что ленгмюровские температуры адсорбции химически инертных газов довольно низки, и последствия адсорбции начнут сказываться только при температурах, не намного более высоких, чем температура сверхпроводящего перехода. В этом смысле строго воспроизводимыми могут быть только свойства монокристаллов и, вероятно, свойства керамики, исследованные в атмосфере, не содержащей не только воду или другие агрессивные молекулы, но по возможности разреженной, с низкой объемной концентрацией газов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Matthews D.N., Baily A., Vaile R.A. — Nature, 1987, v. 328, p. 786—787.
2. Taylor K.N.R., Baily A. Matthews D.N. — Physica, 1988, v. 153—155 p. 349—350.
3. Koshkin V.M. — Material Science Forum, 1992, v. 91—93, p. 781—786 (France, Orlean).
4. Кошкин В.М., Запорожский В.Д., Савченко К.В. и др. — СФХТ, 1990, т. 3, N 12, с. 2772—2776.
5. Koshkin V.M., Ovechkina E.E., Zaporozhskii V.D et al — Materials Research Society. Fall Meeting Nav. Dez. 1992, Abstracts, p. 294—295 H 6.51.
6. Griessen R. — Phys. Rev. B, 1987, v. 36, N 10, p. 5285—5290.

THE INFLUENCE OF INERT GAS ENVIRONMENT ON THE CRITICAL CURRENT IN THE Y—Ba—Cu—O CERAMICS

V.M. Koshkin, E.E. Ovechkina, N.V. Tkachenko, L.G. Shindnes,
Kharkov Polytechnical Institute, 310002 Kharkov, Ukraine

The absorption of chemically inert nitrogen at the grain boundary of YBaCuO ceramics is shown to result in drastic and various in character changes of the critical current and pinning force depending on the grain size in the sample.