

©1995

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВТСП-КЕРАМИКИ $YBa_2Cu_3O_y$ С ДЕФИЦИТОМ КИСЛОРОДА ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ВОДОРОДОМ

*Б.И.Смирнов, Ю.М.Байков, А.Н.Кудымов,
Т.С.Орлова, Ю.П.Степанов*

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург
(Поступила в Редакцию 8 декабря 1994 г.)

Экспериментально при 77 К изучалось влияние электрического поля напряженностью 120 MV/m на критический ток и вольт-амперные характеристики сверхпроводящих керамик $YBa_2Cu_3O_y$ с $y_1 = 6.93$ и $y_2 = 6.7$. Образцы с дефицитом кислорода (y_2) получались путем их водородной обработки. Установлено, что в обычных условиях в исходной керамике наблюдается четко выраженный обратимый эффект электрического поля, тогда как в керамике с y_2 указанный эффект отсутствует. В то же время при дефиците кислорода приложение внешнего магнитного поля приводит к появлению гистерезиса вольт-амперных кривых и наблюдению обратимого эффекта электрического поля на верхней ветви петли гистерезиса. Предполагается, что обнаруженные эффекты связаны с изменением типа межгранульных слабых связей в керамике при ее водородной обработке.

Ранее в [1] было обнаружено обратимое влияние электрического поля в системе электрод-диэлектрик-сверхпроводник на вольт-амперные характеристики ВТСП-керамики $YBa_2Cu_3O_y$ ($YBCO$). Далее было установлено [2-6], что указанный эффект поля очень существенно зависит от технологии приготовления и состава керамики. В частности, специфические особенности эффекта поля проявляются при легировании керамики $YBCO$ серебром [5,6]. Физическая природа эффекта поля в ВТСП-керамиках, к сожалению, до сих пор не ясна, хотя имеющиеся экспериментальные данные позволяют полагать [2,3], что он прежде всего связан с возможным воздействием поля на слабые связи в границах зерен. При этом эффект поля, видимо, может зависеть от типа этих связей [5,6].

В настоящей работе были проведены специальные исследования эффекта поля в сверхпроводящей при 77 К керамике $YBa_2Cu_3O_y$ с большим дефицитом кислорода, а именно $y = 6.7$.

Для понижения содержания кислорода по сравнению с исходным ($y \cong 6.9$) обычно используют два способа извлечения кислорода [7]: термовакuumный и химический (в частности, водородный). При этом

физические и химические свойства получающихся образцов существенно зависят от применяемого способа. Согласно [7,8], главным фактором, вызывающим эти различия, является температура. Более низкая температура при химическом (водородном) извлечении кислорода приводит к образованию метастабильного состояния, которое проявляется наиболее ярко при $y = 6.6-6.7$.

Нами в ходе работы экспериментально было установлено, что обычно в образцах с $y = 6.7$ без приложения магнитного поля эффект электрического поля отсутствует. Во внешнем же магнитном поле на вольт-амперных характеристиках (ВАХ) образцов появляется своеобразный гистерезис, и они состоят как бы из двух ветвей. При этом электрическое поле влияет лишь на одну из ветвей («верхнюю»); на «нижней» ветви ВАХ эффект поля не наблюдается.

1. Экспериментальная методика

Образцы для испытаний были получены по методике, состоящей из двух этапов. Вначале стандартным способом путем твердофазной реакции исходных реактивов Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO получались керамики $YBa_2Cu_3O_y$ с $y = 6.93$ [9]. Далее образцы модифицировались путем водородной обработки. При этом режим обработки характеризовался следующими параметрами. Начальное давление водорода в замкнутом калиброванном объеме (1500 cm^3) — 360 Pa , температура — 470 K , причем ловушка, входящая в состав объема реактора, постоянно охлаждалась жидким азотом. Уменьшение содержания кислорода в образцах в результате водородной обработки может быть определено по падению давления в реакторе, изменению веса образцов, а также по количеству воды, выделяемой из ловушки после размораживания. Например, в одном из опытов для образцов с общим весом 438.8 mg через 60 h давление в реакторе упало до 120 Pa , что при расходовании водорода полностью на извлечение кислорода соответствует изменению $\Delta y = -0.23 \pm 0.01$. Оценки Δy по уменьшению веса образцов и количеству выделенной воды согласуются с этой величиной в пределах ошибки эксперимента (0.24 ± 0.01 и 0.22 ± 0.01 соответственно). Поскольку начальное содержание кислорода в исходных образцах по данным иодометрического анализа составляет 6.93 ± 0.01 , то содержание кислорода в рабочих образцах можно принять равным $y = 6.70 \pm 0.02$. Для контрольного сопоставления в работе были получены также образцы с дефицитом кислорода ($y = 6.64$), возникающим в результате термовакуумной обработки керамики $YBa_2Cu_3O_y$ ($y = 6.93$).

Для измерения ВАХ использовались образцы прямоугольной формы с начальными размерами $1.5 \times 2 \times 4 \text{ mm}$, на боковую поверхность которых ($2 \times 4 \text{ mm}$) наносились четыре индиевых контакта. Критическая температура T_c образцов $YBa_2Cu_3O_{6.7}$ была около 85 K , плотность критического тока без магнитного поля j_{c0} варьировалась от 10 до 30 A/cm^2 .

Эксперимент по влиянию внешнего электрического поля на ВАХ образцов проводился аналогично [1] в системе электрод-диэлектрик-сверхпроводник при 77 K , т.е. при $T < T_c$. Высокое отрицательное напряжение U прикладывалось к металлическому электроду, который был изолирован от керамического образца фторопластовой плен-

кой толщиной $d = 50 \mu\text{m}$. Через токовые контакты, один из которых был заземлен, пропускаться транспортный ток I и измерялось напряжение V на потенциальных контактах. Запись ВАХ осуществлялась двухкоординатным самописцем. Значение критического тока определялось по уровню $1 \mu\text{V}/\text{mm}$. Максимальное значение U равнялось 6 kV , что соответствовало напряженности электрического поля $E = U/d = -120 \text{ MV}/\text{m}$.

При исследовании эффекта электрического поля последнее могло включаться как до начала эксперимента, так и в процессе измерения ВАХ при некотором значении I . Изучение ВАХ и указанного эффекта проводились также в магнитном поле H , которое было направлено параллельно электрическому полю и создавалось катушкой с током.

2. Результаты экспериментов и их обсуждение

Прежде всего были получены данные о ВАХ образцов, обработанных водородом. Ранее подобные исследования на указанных керамиках не проводились.

В результате оказалось (кривые 1 на рис. 1, *a, b*), что указанные образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$, так же как и исходные образцы с $y = 6.93$, при 77 K являются сверхпроводниками, правда, с меньшим значением критического тока. Для исключения возможного поверхностного эффекта, т.е. неоднородного распределения кислорода по толщине образца, были проведены дополнительные опыты, в которых перед нанесением контактов с поверхности образца удалялся слой толщиной 0.2 и 0.5 mm . Как оказалось, образец и в этих случаях остается сверхпроводником примерно с тем же значением j_{c0} . Совсем другой результат получается для образцов с дефицитом кислорода ($y = 6.64$), полученным за счет термовакуумной обработки. В этом случае при 77 K образцы не являются сверхпроводниками.

На рис. 1 представлены также результаты по влиянию внешнего магнитного поля на ВАХ образцов с $y = 6.93$ и $y = 6.7$. Видно, что в магнитном поле для обработанных водородом образцов наблюдается более резкое смещение ВАХ влево, т.е. падение величины критического тока уже при малых H (количественно зависимости I_c/I_{c0} от H для разных керамик показаны на рис. 2). Кроме того, вольт-амперные кривые образцов с $y = 6.7$ в магнитном поле демонстрируют гистерезис, аналогичный наблюдавшемуся ранее на охлажденных в магнитном поле YBCO-керамиках [10], а также на композитах YBCO/Ag [6]. Указанный гистерезис проявляется в том, что в процессе увеличения транспортного тока при некотором значении $I_f > I_c(H)$ на вольт-амперной кривой происходит резкий спад напряжений (точка B на кривой 2 рис. 1, *b*), после чего указанная кривая как бы переходит на новую (нижнюю) ветвь (участок CD). При убывании тока ВАХ является плавной и соответствует этой новой ветви (участок DCA). После выключения тока и выдержки в течение некоторого времени гистерезис ВАХ наблюдается вновь. Если же ток снижается лишь до значений $I \simeq I_c(H)$, то при повторном испытании гистерезис отсутствует и ВАХ следует по пути ACD . Примечательно, что значение тока срыва I_f практически не зависит от величины H , хотя относительная величина скачка напряжений в магнитном поле убывает (рис. 1, *b*).

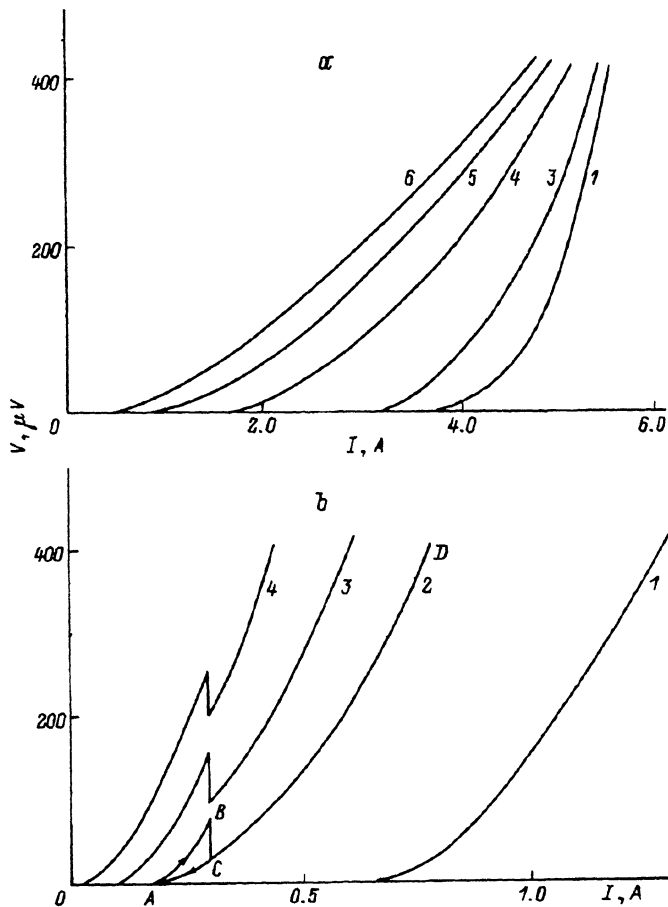


Рис. 1. Вольт-амперные кривые для керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с $y = 6.93$ (а) и 6.7 (б). Величина внешнего магнитного поля H , (Ое): 1 — 0, 2 — 5.5, 3 — 11, 4 — 22, 5 — 33, 6 — 44.

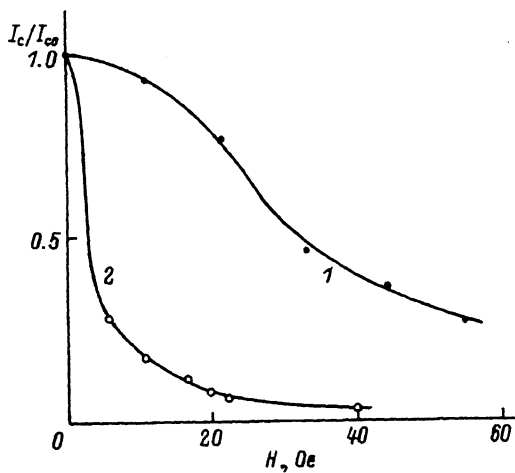


Рис. 2. Относительное изменение критического тока I_c/I_{c0} во внешнем магнитном поле H для исходной (1) и обработанной водородом (2) керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. $T = 77$ К.

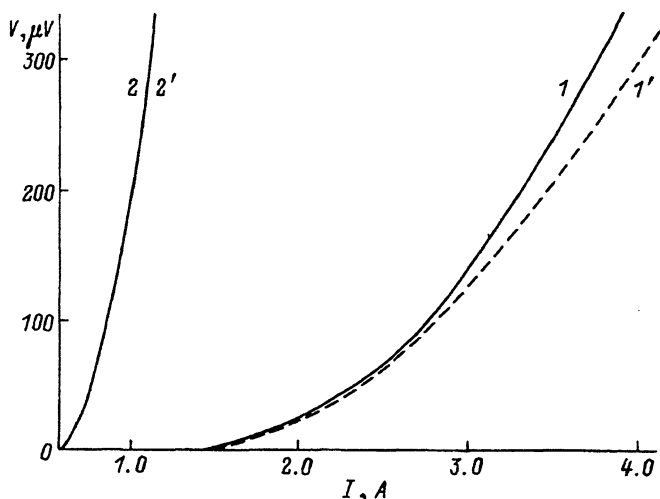


Рис. 3. Вольт-амперные кривые для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с $y = 6.93$ (1, 1') и 6.7 (2, 2') при значениях $E = 0$ (1, 2) и -120 MV/m (1', 2'). $T = 77 \text{ K}$, $H = 0$.

Рассмотрим теперь результаты по влиянию электрического поля на ВАХ. Начнем с экспериментов, в которых магнитное поле отсутствовало. На рис. 3 показаны ВАХ для образцов с $y = 6.93$ и 6.67 при $E = 0$ и -120 MV/m . Видно, что для исходного образца вольт-амперная кривая в электрическом поле расположена ниже, чем без поля, как это наблюдалось и ранее [5]. В то же время для образца с $y = 6.67$ эффект электрического поля в пределах погрешности отсутствует. Не наблюдается эффект поля и в несверхпроводящем образце с $y = 6.64$ после термовакuumной обработки.

Более сложное проявление эффекта электрического поля в образцах с $y = 6.67$ наблюдается при наличии гистерезиса ВАХ, т.е. во внешнем магнитном поле. Начнем с эксперимента, в котором электрическое поле включалось до начала опыта, т.е. при $I = 0$. В этом слу-

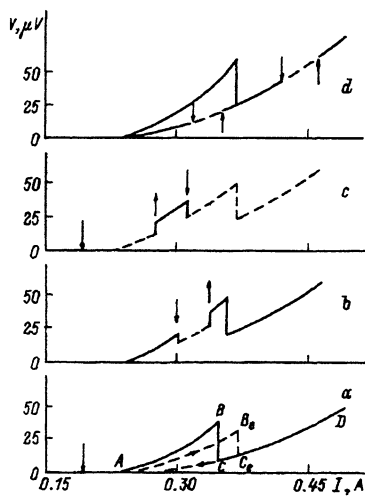


Рис. 4. Влияние электрического поля $E = -120 \text{ MV/m}$ на ВАХ керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ в магнитном поле $H = 5.5 \text{ Oe}$.

Участки ВАХ в электрическом поле показаны пунктиром. Стрелками отмечены моменты включения (1) и выключения (1') электрического поля. $T = 77 \text{ K}$.

чае оказывается, что вольт-амперная кривая в поле $E = -120 \text{ MV/m}$ на участке AB идет ниже, чем ВАХ при $E = 0$ (пунктирная кривая на рис. 4,а). Далее же при некотором токе I_f^e (точка B_e) происходит срыв (или ряд срывов), после чего кривые в поле и без поля совпадают (участок C_eD). При этом, как правило, $I_f^e > I_f$. В процессе убывания тока гистерезис отсутствует и ВАХ следует по кривой DCA . Гистерезис ВАХ и эффект поля могут быть вновь восстановлены путем «отдыха» образца в течение некоторого времени при $I = 0$. Качественно аналогичный эффект электрического поля наблюдается при различных значениях магнитного поля H .

В следующей серии опытов электрическое поле включалось и выключалось в процессе получения ВАХ. В результате было установлено, что на участке AB включение поля приводит к уменьшению, а выключение — к увеличению напряжений на ВАХ (рис. 4,б и с). В то же время эффект поля на участках AC и CD не наблюдается (рис. 4,д).

Аналогичные результаты получаются также при включении и выключении электрического поля на участке AB в условиях $I = \text{const}$. На рис. 5 видно, что в этом случае включение достаточно большого поля приводит к понижению величины V , которая практически восстанавливается при выключении поля. На участке CD эффект поля опять-таки отсутствует.

Итак, эксперименты показывают, что понижение содержания кислорода в чистой керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y = 6.93$) путем водородной обработки до значения $y = 6.7$ приводит практически к исчезновению влияния электрического поля на критический ток и вольт-амперные кривые в отсутствие магнитного поля. В то же время на образцах с $y = 6.7$ в магнитном поле появляется своеобразный гистерезис вольт-амперных кривых, которые состоят как бы из двух ветвей. При этом на верхней ветви ВАХ наблюдается обратимый эффект электрического поля, тогда как на нижней ветви ВАХ эффект поля отсутствует. Ранее подобные эффекты наблюдались в композитах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{Ag}$, также демонстрирующих гистерезис ВАХ. При термовакuumном удалении кислорода до $y = 6.64$ образцы при 77 К являются сверхпроводящими и эффект электрического поля в них отсутствует.

Обсуждение полученных результатов начнем с вопроса о гомогенности распределения кислорода в образцах после водородной обработки. Для керамических образцов в принципе возможны следующие варианты неоднородности распределения: а) на уровне образца в целом — различия по глубине образца, между зернами и между зернами и межгранульными прослойками; б) на уровне отдельного зерна — градиент концентрации по зерну (диффузионный или двухфазный); в) на микроуровне — различия в заполнении элементарных ячеек. К сожалению, сейчас нет достаточно полных исследований, позволяющих судить о реализации этих возможностей. Самый определенный ответ касается отсутствия диффузионного градиента в зерне, вытекающего

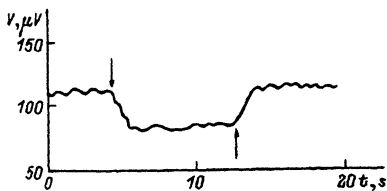


Рис. 5. Изменение напряжения V в результате включения (|) и выключения (|) электрического поля $E = -120 \text{ MV/m}$ при $I = \text{const}$ и $H = 5.5 \text{ Oe}$. $T = 77 \text{ K}$.

из опытов по прерыванию контакта с водородом в ходе реакции [8]. Различиями в заполнении отдельных элементарных ячеек или образованием двухфазной границы в зерне можно объяснить особенности спектров ЯКР меди в обработанных водородом образцах [11]. В то же время из-за отсутствия достаточно ясного физического представления о масштабах этой негомогенности ее с равным основанием можно отнести и к различию между зернами из-за дисперсии по размерам (или удельной поверхности). Последнее весьма существенно, так как наиболее медленная стадия химической реакции с водородом протекает на поверхности зерна и более крупные зерна могут «потерять» кислорода меньше, чем мелкие. Однако на самом деле кинетика реакции такова, что разница между зернами, различающимися по величине на порядок, не может достигать 10–15% от средней (глобальной) величины извлечения кислорода при $\Delta y < 0.4$. Тем не менее — общее количество извлекаемого кислорода, диамагнитные эффекты, спектроскопия ЯКР, рентгеновские данные явно свидетельствуют в пользу существенных изменений состава по кислороду в объеме образца. И все же глобальный химический анализ содержания кислорода в образце, проводимый нами, не дает ответа на вопрос о возможном изменении состава и соответственно свойств межгранульного пространства. Нас же при рассмотрении влияния электрического поля на критический ток и ВАХ прежде всего должны интересовать именно эти изменения, поскольку транспортные характеристики ВТСП-керамик в первую очередь определяются межгранульными слабыми связями типа SIS и SNS, а также точечными контактами — микронными перемычками между гранулами [12].

И здесь следует отметить наблюдаемое на опыте отсутствие существенных изменений в транспортных характеристиках по глубине образца с $y = 6.7$, который остается сверхпроводником с близкими критическими токами при удалении с поверхности слоев различной толщины. Это обстоятельство, видимо, свидетельствует о макрогомогенном распределении кислорода по сечению образца после водородной обработки и примерно одинаковому изменению межгранульных прослоек на разных расстояниях от внешней поверхности.

Что касается характера слабых связей в ВТСП-керамиках, то о нем в какой-то степени можно судить по температурной зависимости плотности критического тока вблизи T_c [13,14]. В частности, в [13] было показано, что легирование чистой ВТСП-керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ серебром приводит к изменению характера слабых связей от SIS типа преимущественно к типу SNS. Изменяется тип слабых связей и при удалении кислорода путем термовакуумной обработки бикристаллической YBCO-пленки [14]. Естественно предполагать, что подобные изменения происходят и при водородной обработке YBCO-керамики, приводя к наблюдаемым в эксперименте эффектам.

Таким образом, в настоящей работе установлено, что водородная обработка керамики $YBa_2Cu_3O_y$ ($y = 6.93$) до значений $y = 6.7$ приводит в обычных условиях к исчезновению влияния электрического поля на критический ток и вольт-амперные кривые при 77 К. В то же время во внешнем магнитном поле в керамике с $y = 6.7$ появляется гистерезис ВАХ с четко выраженным обратимым эффектом электрического поля на верхней ветви петли гистерезиса. Полученные экспериментальные результаты объясняются изменением типа межгранульных слабых связей в керамике при ее водородной обработке.

Список литературы

- [1] Смирнов Б.И., Криштопов С.В., Орлова Т.С. ФТТ **34**, 8, 2482 (1992).
- [2] Смирнов Б.И., Орлова Т.С., Криштопов С.В. ФТТ **36**, 8, 2250 (1993).
- [3] Смирнов Б.И., Орлова Т.С., Кауфманн Х.Й. ФТТ **36**, 2, 460 (1994).
- [4] Смирнов Б.И., Орлова Т.С., Кудымов А.Н. ФТТ **36**, 5, 1529 (1994).
- [5] Orlova T.S., Smirnov B.I. Supercond. Sci. Technol. **6**, 12, 899 (1994).
- [6] Смирнов Б.И., Орлова Т.С. ФТТ **36**, 12, 3542 (1994).
- [7] Шалкова Е.И., Байков Ю.М., Ушакова Т.А. СФХТ **5**, 1, 24 (1992).
- [8] Байков Ю.М. СФХТ **7**, 7 (1994).
- [9] Орлова Т.С., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В., Степанов Ю.П., Чернова С.П. ФТТ **32**, 4, 1031 (1990).
- [10] Марков Л.К., Шпейзман В.В. ФТТ **33**, 1, 3308 (1991).
- [11] Lütgemeier H. Abstracts of 11th Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements (5-8 July 1994). Wrocław. P. 27.
- [12] Жуков А.А., Мощалков В.В. СФХТ **4**, 5, 850 (1991).
- [13] Jung J., Isaak I., Mohamed M.A.-K. Phys. Rev. **B48**, 10, 7526 (1993).
- [14] Wu K.H., Fu C.M., Chen M.F., Jeng W.J., Juang J.Y., Uen T.M., Gou Y.S. Proc. 4th World Congress on Superconductivity (27 June-1 July 1994). Orlando. In press.