

Корреляция между эффектом электрического поля и типом слабых связей в ВТСП-керамиках $YBa_2Cu_{3-x}O_y$ и $YBa_2Cu_{3-x}O_y/Ag_x$

© Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, Ж.-И. Лаваль*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Laboratoire de Physique du Solide, CNRS ESPCI,
75231 Paris Cedex 05, France

(Поступила в Редакцию 16 декабря 1997 г.)

Экспериментально исследовалось влияние электрического поля $E \leq 120$ MV/m и температуры T на критический ток I_c и вольт-амперные характеристики иттриевых ВТСП-керамик. При этом изучались керамики с дефицитом меди $YBa_2Cu_{3-x}O_y$ (D -образцы) и керамики $YBa_2Cu_{3-x}O_y/Ag_x$ (S -образцы) с содержанием серебра, равным дефициту меди ($0 \leq x \leq 0.4$). Установлено, что в D -образцах при 77 К под действием электрического поля происходят увеличение I_c и существенное понижение сопротивления R при $I > I_c$, тогда как в S -образцах эффект поля не наблюдается. Измерения зависимостей $I_c(T)$ вблизи критической температуры T_c показали, что для всех образцов они могут быть описаны соотношением типа $I_c = \text{const}(1 - T/T_c)^\alpha$, причем для D -образцов $\alpha \approx 1$, а в случае S -образцов $\alpha = 2$. На основании полученных результатов сделан вывод о корреляции между эффектом электрического поля и наличием в керамике на границах зерен слабых связей типа сверхпроводник–изолятор–сверхпроводник (SIS).

Ранее в [1] было обнаружено обратимое влияние внешнего электрического поля E в системе электрод–изолятор–сверхпроводник на вольт-амперные характеристики (VAX) ВТСП-керамики $YBa_2Cu_3O_y$ ($Y-123$). Далее было установлено [2–5], что указанный эффект поля очень существенно зависит от состава и технологии приготовления керамики. В частности, специфические особенности эффекта поля проявлялись при легировании керамики $Y-123$ серебром [3–5]. Физическая природа эффекта поля в ВТСП-керамиках, к сожалению, до сих пор не ясна, хотя еще в [2] было высказано предположение, что он прежде всего связан с возможным воздействием поля на слабые связи в границах зерен.

Анализируя результаты по эффекту электрического поля в $Y-123$ и $Y-123/Ag$ и сопоставляя их с данными [6,7], авторы [3] пришли к выводу о том, что эффект поля проявляется при наличии в керамике слабых связей типа SIS (сверхпроводник–изолятор–сверхпроводник). Дело в том, что, согласно [7], легирование керамики $Y-123$ серебром приводит к изменению типа слабых связей от SIS к SNS (сверхпроводник–нормальный металл–сверхпроводник), а по данным [3,4] после такого легирования эффект поля отсутствует или проявляется специфический гистерезис VAX с эффектом поля только на его верхней ветви. Приведенное выше заключение о смене типа слабых связей при легировании керамики $Y-123$ серебром было сделано авторами [7] на основании полученной температурной зависимости межзеренного критического тока вблизи межзеренной критической температуры. Непосредственно сегрегация серебра на границах зерен в диспрозиевых ВТСП-керамиках, легированных серебром, наблюдалась в [8].

В настоящей работе были проведены специальные опыты, в которых на одних и тех же образцах ВТСП-керамик изучались как эффект электрического

поля, так и температурные зависимости критического тока I_c вблизи критической температуры T_c . При этом исследовались керамики с дефицитом меди $YBa_2Cu_{3-x}O_y$ и керамики $YBa_2Cu_{3-x}O_y/Ag_x$ с содержанием серебра, равным дефициту меди ($0 \leq x \leq 0.4$). В результате сделан вывод о корреляции между эффектом электрического поля и наличием в керамике на границах зерен слабых связей типа SIS .

1. Экспериментальная методика

Исследовались ВТСП-керамики с дефицитом меди $YBa_2Cu_{3-x}O_y$ (D -образцы) и подобные керамики $YBa_2Cu_{3-x}O_y/Ag_x$, допированные серебром (S -образцы), причем $0 \leq x \leq 0.4$. Указанные керамики получались цитратным золь-гельным методом [9]. Для этого первоначально нитраты иттрия, бария, меди и серебра были растворены в дважды дистиллированной воде и смешаны в заданных пропорциях. Далее в раствор сначала добавлялась лимонная кислота в количестве один грамм-эквивалент кислоты на каждый грамм-эквивалент металлов, а затем по каплям вливался этилендиамин до получения величины $pH = 6$. После этого производилось испарение воды при $80^\circ C$ до получения вязкого темно-синего геля. В результате дальнейшего нагрева до 150 – $200^\circ C$ происходило спонтанное сгорание геля с образованием очень легкого порошка с размером частиц менее $0.3 \mu m$. Этот так называемый металлоорганический прекурсор сначала отжигался в течение 2 h при $500^\circ C$, а затем дважды кальцинировался в потоке воздуха при $840^\circ C$ в течение 15 h с промежуточным перетиранием в агатовой ступке. Полученный в результате порошок был высокооднородным и имел субмикронный размер частиц, что улучшало его дальнейшее спекание. Он был еще раз перетерт в агатовой ступке и спрессован в

таблетки с размером $7 \times 7 \times 7$ mm, которые затем спекались 100 h при 940°C на воздухе. Окончательно таблетки отжигались 4 h при 910°C в атмосфере кислорода и затем охлаждались до комнатной температуры в течение 10 h.

Структура полученных образцов предварительно была изучена в [10] путем рентгеноструктурного анализа, а также в сканирующем и просвечивающем электронных микроскопах с соответствующими приставками для анализа химического состава.

Для измерения сверхпроводящих характеристик (ВАХ и зависимости сопротивления R от температуры) использовались образцы размером примерно $1.5 \times 2 \times 4$ mm, на боковую поверхность которых (2×4 mm) наносились четыре индиевых контакта. Перед нанесением контактов с поверхности образца удалялся слой толщиной около 0.2 mm.

Эксперименты по влиянию внешнего электрического поля проводились в системе электрод–изолятор–сверхпроводник аналогично [1] при 77 K, т. е. при $T < T_c$. Высокое отрицательное напряжение U ($U_{\text{max}} = 6$ kV) прикладывалось к металлическому электроду, который был изолирован от образца фторопластовой пленкой толщиной $t = 50$ μm . Через токовые контакты пропусклся транспортный ток I и измерялось напряжение V на потенциальных контактах. Значение критического тока определялось по уровню 1 $\mu\text{V/mm}$.

При исследовании эффекта электрического поля последнее могло включаться как до начала эксперимента, так и в процессе измерений ВАХ при некотором значении I .

Измерения температурных зависимостей критического тока производились в области, близкой к T_c . Дело в том, что, согласно [11,12], указанные зависимости для слабых связей типа SIS можно представить приближенно в виде

$$I_c(T) = \text{const}(T_c - T), \quad (1)$$

а для SNS-связей как

$$I_c(T) = \text{const}(T_c - T)^2. \quad (2)$$

Тем самым на основании экспериментальных данных можно в какой-то степени судить о характере слабых связей в керамических образцах. То, что в исследуемых D - и S -образцах величина I_c определяется именно слабыми связями, было показано в [10] при исследовании зависимостей I_c от магнитного поля.

2. Результаты и их обсуждение

Измерения температурных зависимостей электрического сопротивления показали, что в интервале $0 \leq x \leq 0.2$ для D - и S -образцов величина T_c практически не изменяется и равна 91.7 K ($R = 0$) при ширине перехода $\Delta T \leq 1.5$ K. Слабое смещение T_c наблюдается лишь для $x = 0.4$, а именно $T_c \approx 91$ K для D - и S -образцов при той же величине ΔT .

Влияние электрического поля на ВАХ для керамик Y-123 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y/\text{Ag}_x$ ($x = 0.4$) демонстрируется на рис. 1. Видно, что в образцах Y-123 ($x = 0$) под действием поля происходят увеличение критического тока и существенное понижение сопротивления R при $I > I_c$ (кривые I и I'). Аналогичный эффект наблюдается и в D -образцах с $x = 0.4$ (кривые 2 и 2'). В то же время для керамики с серебром (S -образцы, $x = 0.4$) эффект поля в пределах погрешности отсутствует (кривые 3 и 3'). Качественно подобные результаты наблюдаются и для образцов с $x = 0.2$, а именно: образцы типа D демонстрируют эффект электрического поля, а в образцах типа S он отсутствует.

На рис. 2 показано изменение напряжения V на ВАХ для Y-123 , а также D - и S -образцов ($x = 0.2$) при вклю-

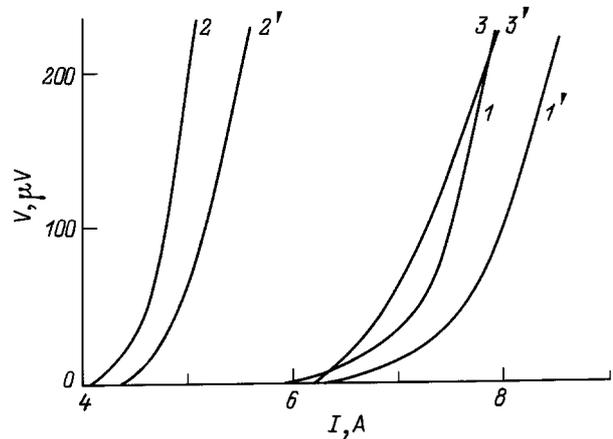


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (I, I'), $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y$ ($2, 2'$) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y/\text{Ag}_x$ ($3, 3'$) при $x = 0.4$ для разных значений E (MV/m): 1–3 — 0, I' – $3'$ — 120. $T = 77$ K.

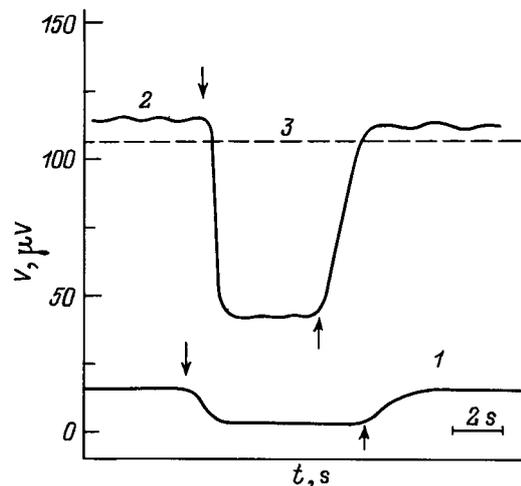


Рис. 2. Изменение напряжений V на ВАХ при включении (\downarrow) и выключении (\uparrow) электрического поля $E = 120$ MV/m для образцов Y-123 (1), $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y$ (2) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y/\text{Ag}_x$ (3) при $x = 0.2$. $T = 77$ K.

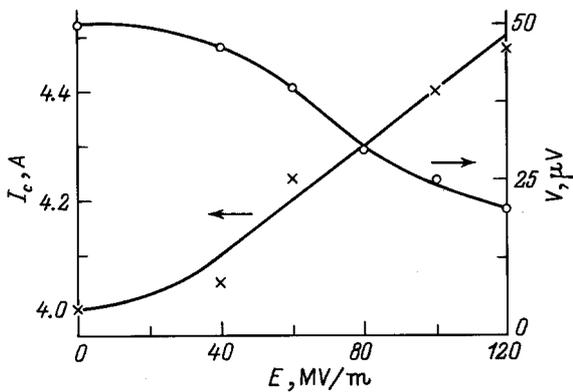


Рис. 3. Зависимости критического тока I_c и напряжений V при $I = 4.7 \text{ A}$ от E для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y$ ($x = 0.4$). $T = 77 \text{ K}$.

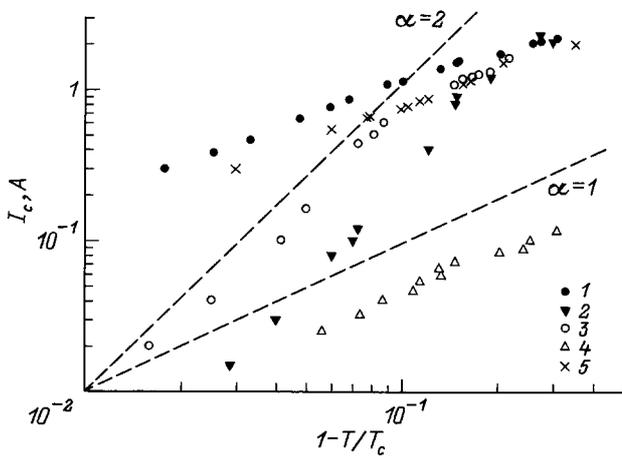


Рис. 4. Температурные зависимости критического тока для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (1), $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y/\text{Ag}_x$ (2, 3) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{x-3}\text{O}_y$ (4, 5) при разных значениях x : 1 — 0, 2 — 0.1, 3, 4 — 0.2, 5 — 0.4. Логарифмические координаты выбраны для определения величины α в уравнении $I_c = \text{const}(1 - T/T_c)^\alpha$. Штриховыми линиями показаны случаи $\alpha = 1$ и 2.

чения и выключения электрического поля в условиях $I = \text{const}$. Видно, что включение поля $E = 120 \text{ MV/m}$ приводит к уменьшению V в нелегированных керамиках, тогда как в S -образце эффект поля снова отсутствует. В случае малых V образец за счет приложения электрического поля может быть переведен из резистивного состояния в сверхпроводящее (кривая 1). Наблюдаемый эффект поля является обратимым.

Зависимости критического тока I_c и напряжения V на ВАХ при $I = \text{const}$ от величины электрического поля для D -образцов ($x = 0.4$) показаны на рис. 3.

На рис. 4 демонстрируются зависимости I_c вблизи T_c от величины $1 - T/T_c$ для разных керамики. Результаты представлены в координатах $\lg I_c - \lg(1 - T/T_c)$ для возможного определения показателя степени α в выражении

$$I_c = \text{const}(1 - T/T_c)^\alpha.$$

Там же штриховыми линиями показаны прямые, соответствующие значениям $\alpha = 1$ и 2. Из рис. 4 видно, что для керамики Y-123 и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y$ ($x = 0, 0.2$ и 0.4) экспериментальные точки ложатся на прямые, соответствующие значениям $\alpha \approx 1$, тогда как в случае $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y/\text{Ag}_x$ ($x = 0.1$ и 0.2) через эти точки могут быть проведены прямые, для которых $\alpha \approx 2$.

Иначе говоря, для иттриевых керамики стехиометрического состава или с дефицитом меди зависимости I_c от температуры согласуются с выражением (1), соответствующим слабым связям SIS -типа. С другой стороны, для керамики, легированных серебром в равных дефициту меди количествах, зависимости $I_c(T)$ вблизи T_c описываются соотношением (2), характерным для связей типа SNS . Как уже отмечалось выше, аналогичный эффект наблюдался и при допировании серебром керамики Y-123 [7].

Сопоставим теперь полученные на одних и тех же образцах данные по эффекту электрического поля с данными по зависимостям $I_c(T)$ вблизи T_c . Как оказывается, внешнее электрическое поле влияет на ВАХ, изменяя критический ток и сопротивление R при $I > I_c$, только при наличии в образцах слабых связей типа SIS . При демонстрации же образцами SNS слабых связей эффект электрического поля в них отсутствует. Естественно полагать, что наблюдаемые изменения в эффекте поля и в характере слабых связей при легировании серебром связаны с происходящими при этом изменениями в состоянии границ зерен исследуемых керамики.

Действительно, ранее [10] при исследовании и сопоставлении микроструктуры керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y/\text{Ag}_x$ было установлено следующее. Прежде всего в обоих типах образцов для $x \geq 0.2$ наблюдались выделения несверхпроводящих фаз Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 и CuO . Содержание Ag в кристаллической решетке всегда было много меньше его номинальной концентрации x и не превышало величины 0.03 даже при $x = 0.4$. Серебро сегрегировало главным образом в виде преципитатов, расположенных равномерно по объему образца. В легированных S -образцах увеличивалась также доля чистых границ (по сравнению с D -образцами). Локальный анализ химического состава, проведенный с помощью EDX-приставки непосредственно в трансмиссионном электронном микроскопе, показал повышенную концентрацию Ag на ряде таких границ. Более того, в случае $x = 0.4$ на чистых границах или непосредственно вблизи них наблюдались специфические выделения Ag размером 2–5 нм и средним расстоянием между ними примерно 30 нм. По-видимому, SNS -поведение S -образцов и обусловлено перколяционным путем транспортно тока через такие "чистые" границы.

Таким образом, полученные экспериментальные данные демонстрируют корреляцию между типом слабых связей и наличием эффекта электрического поля. Последний, судя по всему, связан с воздействием поля на слабые связи типа SIS . И тогда исчезновение эффекта

поля (или его особенности при наличии специфического гистерезиса ВАХ [4]) при легировании иттриевых керамик серебром, скорее всего, обусловлено резким уменьшением (исчезновением) такого типа связей и появлением преимущественно связей типа *SNS*. Естественно ожидать, что воздействие поля в случае изолирующих прослоек на границах зерен должно быть более значительным, чем при наличии прослоек металла.

Авторы выражают благодарность Ю.П. Степанову за большую работу по приготовлению керамик.

Список литературы

- [1] Б.И. Смирнов, С.В. Криштопов, Т.С. Орлова. ФТТ **34**, 8, 2482 (1992).
- [2] Б.И. Смирнов, Т.С. Орлова, С.В. Криштопов. ФТТ **35**, 8, 2250 (1993).
- [3] T.S. Orlova, B.I. Smirnov. Supercond. Sci. Technol. **6**, 12, 899 (1994).
- [4] Б.И. Смирнов, Т.С. Орлова. ФТТ **36**, 12, 3542 (1994).
- [5] B.I. Smirnov, T.S. Orlova, H.-J. Kaufmann. Proc. Fourth Int. Conf. and Exhibition: World Congress on Superconductivity / Ed. K. Krishen and C. Burnham. Lyndon B. Johnson Space Center, Houston, Texas (1994). V. 1. P. 232.
- [6] J. Jung, M.A.-K. Mohamed, S.C. Cheng, J.P. Franck. Phys. Rev. **B42**, 10, 6181 (1990).
- [7] J. Jung, I. Isaac, M.A.-K. Mohamed. Phys. Rev. **B48**, 10, 7526 (1993).
- [8] C. Nguyen-van-Huong, E. Crampin, J.Y. Laval, A. Dubon. Supercond. Sci. Technol. **10**, 1, 85 (1997).
- [9] R.S. Liu, W.N. Wang, C.T. Chang, P.T. Wu. Jap. J. Appl. Phys. **28**, 12, L2155 (1989).
- [10] T.S. Orlova, J.Y. Laval, A. Dubon, C. Nguyen-van-Huong, B.I. Smirnov, Yu.P. Stepanov. Supercond. Sci. Technol., in press.
- [11] V. Ambegaokar, A. Baratoff. Phys. Rev. Lett. **10**, 11, 486 (1963).
- [12] P.G. DeGennes. Rev. Mod. Phys. **36**, 1, 225 (1964).