

МЕЖЗЕРЕННЫЕ КОНТАКТЫ И КРИТИЧЕСКИЙ ТОК YBaCuO КЕРАМИКИ

А. К. Асадов, Н. А. Дорошенко

Исследованы зависимости $j_c(\rho)$ и $I_c(T)$, где ρ — удельная плотность плавленой и гранулированной иттриевых керамик. Показано, что порог протекания металлооксида $x_c = x_{c0}/\rho$. Здесь $x_{c0} = 2.1 \text{ г/см}^3$ — порог протекания в однофазной керамике, а ρ — доля сверхпроводящей фазы. Найдено, что зависимости $I_c(T)$ исследованных образцов, приготовленных при разных режимах термообработки, совпадают с зависимостями плавленой керамики. Сделан вывод о том, что основная часть толщины межзеренных прослоек иттриевой керамики появляется вследствие образования аморфной прослойки в области контакта гранул с разной ориентацией кристаллических структур.

Известно, что качество межзеренных контактов оказывает определяющую роль на величину плотности критического тока таких неупорядоченных слабосвязанных систем, как ВТСП керамика YBaCuO. Однако любые экспериментальные попытки достижения высоких j_c стандартных образцов с помощью высоких давлений прессовки синтезированного порошка, сверхвысоких времен термообработки с целью полного насыщения кристаллической структуры слабосвязанным кислородом, высокой чистоты исходных материалов, заполнения межзеренных пустот либо серебром, либо другим шунтирующим металлом и т. д. не дают значений, превышающих 10^3 А/см^2 . Это на три порядка ниже теоретической величины 10^6 А/см^2 .

Вероятно, такое различие является следствием того, что граница соединения гранул с разной ориентацией кристаллической структуры является контактом типа «слабой связи». Как показано в работе [1], критический ток бикристалла YBaCuO при увеличении угла разориентации θ в базисной плоскости падает как $1/\theta$ вблизи малых θ , а затем выходит на насыщение на уровень $10^{-2} I_c(\theta=0)$. Причина резких изменений критического тока состоит в появлении линий дислокаций на границе раздела кристаллитов. Количество линий дислокаций прямо пропорционально углу разориентации так, что толщина аморфной буферной прослойки оказывается функцией θ . (В принципе вывод о том, что граница между соседними кристаллами или зернами кристалла при малых углах разориентации представляет собой совокупность дислокаций сделал еще в 30-х годах Бюргерс [2]). Для хаотичного расположения гранул в обычной керамике должна существовать разориентация по всем направлениям. Это приведет к еще большему падению плотности критического тока.

Таким образом, анизотропия кристаллической структуры, свойственная гранулированной керамике, является одним из основных факторов, ограничивающих плотность ее критического тока. Действительно, в экспериментах [3, 4] с плавленой керамикой, приготовленной в условиях направленной кристаллизации, были получены критические токи 1.7×10^4 и $7.5 \cdot 10^4 \text{ А/см}^2$.

В данной работе проведено исследование иттриевых металлооксидов, имеющих разный тип гранулированной структуры и состав межзеренных прослоек. Цель работы состоит в изучении влияния процессов, происходящих на границах гранул, на величину плотности критического тока.

Значения плотности критического тока при 77 К (в А/см²),
удельной плотности ρ (в г/см³), удельного сопротивления ρ_R при 300 К (в мОм·см).
% — процент сверхпроводящей фазы при 4.2 К

Номер образца	j_c	ρ	%	ρ_R	Номер образца	j_c	ρ	%	ρ_R	Номер образца	j_c	ρ	%	ρ_R
A1	65	3.56	50	8.98	A1 (2)	230	3.52	100	4.04	A2P	368	5.31	70	1.94
A2	153	3.79	65		A3 (2)	290	3.85	95	3.3	A4 (2) P	404	4.75	72	2.7
A3	175	4.09	63		A4 (2)	261	3.85	100						
A4	240	4.2	57		B1 (2)	429	4.7	88						
B1	333	4.84	75	2.37	B2 (2)	444	4.72	80	1.45					
B2	375	5.11	80		B4 (2)	404	5.03	87						
B3	460	5.23	85		B4 (2)	439	5.2	82						
B4	466	3.3	76		B5 (2)	547	5.13	85						
B5	480	5.35	69		B6 (2)	540	5.14	84						
B6	501	5.38	75											
P1	350	4.97		4.97										
P2	377	4.64												
P3	540	5.01		4.77										
P4	581	4.7	80											
C	216	4.96	100	0.96										

Рассмотрим изменения, происходящие с межзеренными контактами иттриевой металлооксидной керамики в процессе формирования однофазного металлооксида и при изменении режимов термообработки.

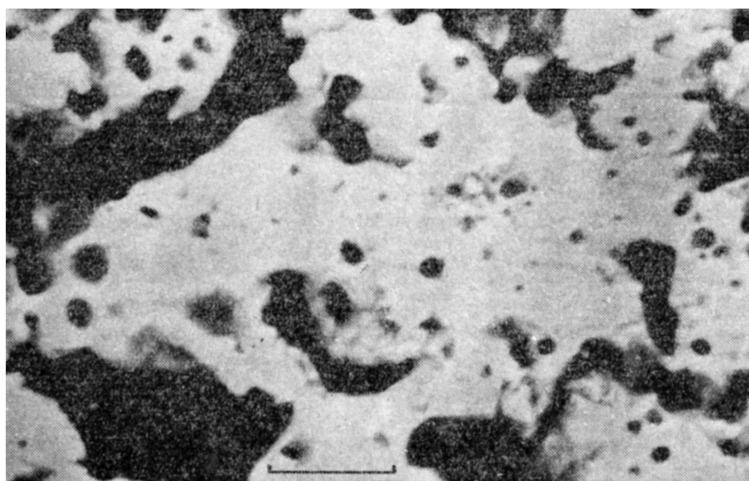


Рис. 1. Фотография микроструктуры образца А1, полученная растровым сканирующим микроскопом JSM-T300 в отраженных лучах с атомным контрастом.

Длина масштабной риски соответствует 10 мкм.

В эксперименте исследовались образцы, приготовленные по стандартной твердофазной технологии из исходной смеси $Y_2O_3 + CuO + Ba_2(NO_3)_2$ при температуре 900 °С в течение 1.5 ч. Полученная смесь прессовалась в таблетки диаметром 1.5 см и весом 1.5 г при давлениях 2, 4, 6 и 8 т/см². Они проходили термообработку в атмосфере кислорода по следующей схеме. 2 ч при 950 °С, снижение за 40 мин до 900 °С, выдержка 1 ч, снижение со скоростью 4 град/мин до температуры 400 °С, выдержка 13 ч и окончательное охлаждение до комнатной температуры.

Отличительной особенностью полученных образцов (образцы А) является пемзообразная структура гранулированной системы (рис. 1). Как следствие, они имеют малые j_c и удельные плотности ρ (см. таблицу).

Часть синтезированного порошка прессовалась в таблетки с последующим часовым отжигом при температуре 950 °С и закалкой в жидкий азот.

Затем они вновь перепрессовывались при разных давлениях и проходили термообработку совместно с образцами А. Как видно из рис. 2 (образцы В), в результате размола гранулы приобретают вытянутую прямоугольную форму, повторяющую форму перовскитной ячейки YBaCuO . Вероятно,

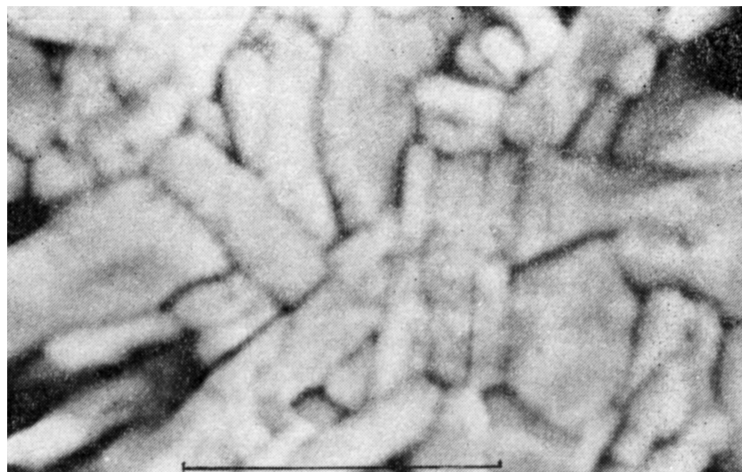


Рис. 2. Фотография микроструктуры образца В1.

Длина масштабной риски соответствует 10 мкм.

исходная структура (рис. 1) раскалывается по плоскостям ab , где, как известно, располагаются линии двойникования.

Для проведения измерений из центральной части таблетки вырезались бруски с размерами $\sim 0.1 \times 0.1 \times 1.5$ см. С целью понижения критического тока, уменьшения влияния эффектов разогрева в центральной части образ-

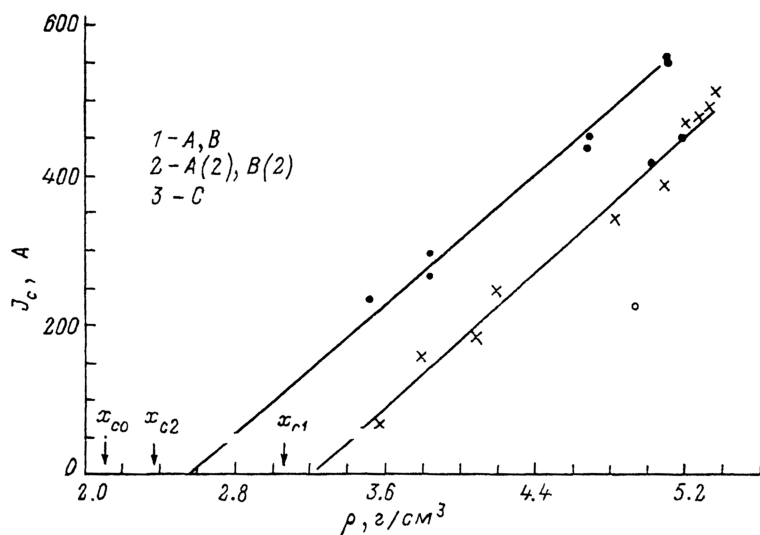


Рис. 3. Зависимости $j_c(\rho)$ образцов первой серии А и В (1 — крестик), второй серии А (2) и В (2) (2 — темная точка) и металлооксида С (3 — светлая точка).

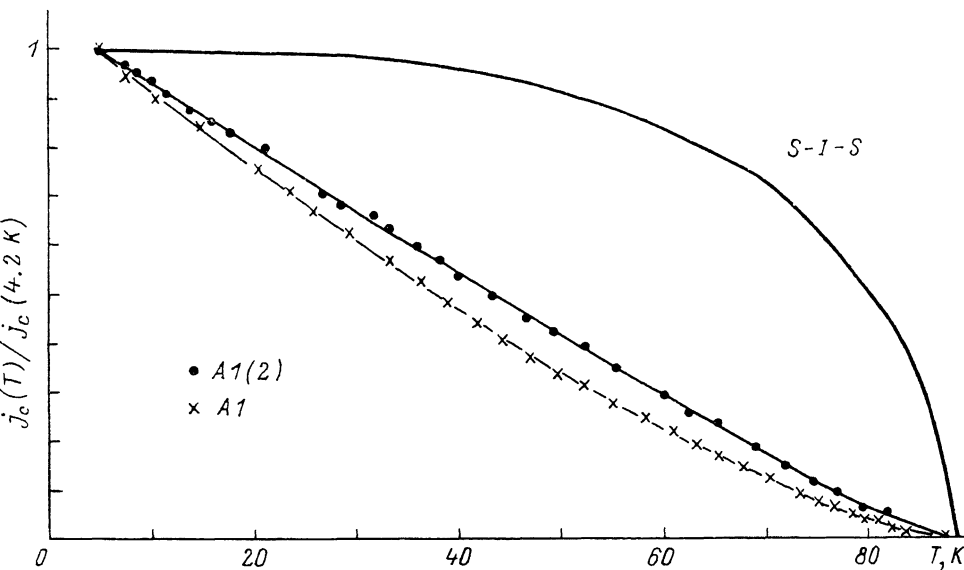
Стрелками указаны значения порога протекания x_{c1} , x_{c2} и x_{c0} для образцов первой серии, второй и однофазной керамики соответственно.

цов создавалась тонкая перемычка, размеры которой варьировались в зависимости от величины j_c . Индиевые контактные площадки вдавливались на предварительно нанесенный слой серебра. Контактное сопротивление не превышало значения 10^{-2} Ом. Точность измерения j_c (77 К) ограничи-

вალას თქონილიზმერენი ტოლქინი პერემუჩი ოპტიკური მიკროსკოპომ მბს-9.*დღა პლთნიხ ობრჳცოხ ონა სოხვალჳა ± 25 ა/სმ².

ზავისიმუთ $j_c(\rho)$ ობრჳცოხ ა ო ბ პრევიდენა ნა რის. 3. ვიდნი, ჭო ონა იმეოთ ლინეინი ხარაქტერი ს თოქი პერესეჩენი ოსი ρ ვ პრედელაჳ 3.2 გ/სმ³. ოჩევიდნი, ჭო უგოლ ნაკლონა ეთი ჳავისიმუთი ოპრედელჳთჳა კაჩეხვოთ მეჯზერენნიხ კონტაქტოხ, ა თოქი პერესეჩენი — პოროგო პრეტეკანი $x_{c0} = 0.33 \rho_{\text{вд}}$, კაკ ეთო სლედუთ იზ თეორიი პერკოლჳიი [5] ($\rho_{\text{вд}}$ — მაქსიმალნი რასეჩენი პლთნოთ 6.35 გ/სმ³). დღა ობრჳცოხ ა ო ბ, იმეოქნი სრედნი პროცენტი ფაზი 123 (ოპრედელჳთჳა პო დიამაგნიტნი მეთოდიკე, ოპისანიი ვ [6]) 69 %, $x_{c1} = x_{c0}/0.69 = 3.04$ გ/სმ³. კაკ ვიდნი იზ რის. 3, ეთი თოქი ზლიკი კ ექსპერემენტალნიო ჳინაქიუ 3.2.

სოხვალენი ჳავისიმუთი $j_c(\rho)$ დუიხ ტიპოხ ობრჳცოხ უკაზჳთჳა ნა თო, ჭო იმენიე ფორმი ო რაზმეოხ გრანულ ნე ოკაზჳთჳა ვლინიჳი ნა კაჩეხვოთ მეჯზერენნიხ კონტაქტოხ.



რის. 4. ჳავისიმუთი ნორმირანიი კრიტიკური ტოკი ოთ ტემპერატურე ობრჳცოხ ა1 ო ა1 (2).

თოქინი ლინიჳი პოკაზნი რეზულტატე კომპიუტერნიი ინტერპოლჳიი ექსპერემენტალნიხ თოქოხ პოლინომი 4-ი სტეპენი. თეორეტიკური კრჳიჳი ამბეგოკარა ო ბარათოვა [2] დღა $S-I-S$ კონტაქტა (ჯირნი ლინიჳი) ილუსტრირუთ პრედელნი სლუჯი იმენიე კრჳიჳი ჳავისიმუთი $I_c(T)$ პრე იშეხიოენი ბუფერნიი პროსლოკი ($N=0$).

ს ჭელო პოხჳინენი პროცენტი ფაზი ისლედუემე ობრჳცოხ ბილი პოდვერგნუთი დოპოლნიტელნი ტერმო ობრჳტოკე ს პროცესო ოხლადენი პო ოპისანიი ვიჳე სხეე, ნო ს ოტიჳიგო პრე 950° C ვ ტეჩენი თოქო ოდნო ოხა. კაკ ვიდნი იზ ტაბლიცი, ნოვი ობრჳცოხ ა (2) ო ბ (2) იმეოთ ბოლე ვიხოკი ჳინაქი სუერჳოვოდიჳიხ პარამეტროხ.

კაკ ვიდნი იზ რის. 3, ჳინაქი ვთორე სერიი სდჳინუთი კაკ ოლო ს x_{c0} . ვიჳაჳი თოქი მოგუთ ბიე ოხჳინენი რასტრესკივანიე, ვოზმოქნი პრე ტერმოციკლირანიი. თოქი პერესეჩენი ჳავისიმუთი ს ოსი ρ სოხვალჳთჳა 2.5 გ/სმ³, ჭო ნაოდიჳთა ვ ნეპოსრედსთენნი ბლიკი ო რასეჩენი ჳინაქიუ 2.36, პოლუქენნიო დღა სრედნი პროცენტი ფაზი 89 % დღა ვთორე სერიი ობრჳცოხ. ტაკიმ ობრჳცო, პროცესი ფორმირანიი ოდნოფაზნი სუერჳოვოდიჳიკი პრაკტიკური ნე ოკაზჳთჳა ვლინიჳი ნა კაჩეხვოთ მეჯზერენნიხ კონტაქტოხ. ბოლე თოქი ანალიზი მოგუთ ბიე პრევიდენი ს ისლედოენი ჳავისიმუთი $I_c(T)$ ისლედუემიხ ობრჳცოხ. იზვესთი, ჭო კრჳიჳი ტემპერატურნიი ჳავისიმუთი კრიტიკური ტოკი კონტაქტოხ ტიპი $S-N-I-S$ ოპრედელჳთჳა თოლქინიო ნორმალნიი სლო, ვ პრედელე $N=0$ ვიჳოდი ნა ჳავისიმუთი ამბეგოკარა-ბარათოვა [7].

ჳინაქი კრიტიკური ტოკი ვ ექსპერემენტე ფიქსიროვალჳი პო პოხჳინენი ნაპრჳენი 0.1–0.5 მკვ, ვლინიე თელა ისლუქოლჳოთ ჳა სეოთ სოჳადენი

ния в средней части образцов узкой прорези так, что критический ток не превышал значения 0.15 А. Относительный разброс данных при многократной записи кривых был столь незначительным, что расчетные кривые, получаемые интерполяцией экспериментальных точек полиномами 4-й или 5-й степени, не претерпевали изменений (рис. 4).

На рис. 4, 5 приведены зависимости $I_c(T)$ образцов А1 и А1 (2), В1 и В1 (2). Как видно из таблицы, вторая термообработка увеличила процент фазы образца А1 на 50 %, а В1 — на 13 %. В результате, если для образцов серии А некоторое улучшение качества контакта на графике $I_c(T)$ имеет место, то для перепрессованной керамики зависимость практически неизменна. Как видно из рис. 6, однофазные образцы А1 (2) и В1 (2) имеют одинаковый тип межзеренного контакта. Для удобства на графике приведены не сами экспериментальные точки, а их интерполяционные кривые.

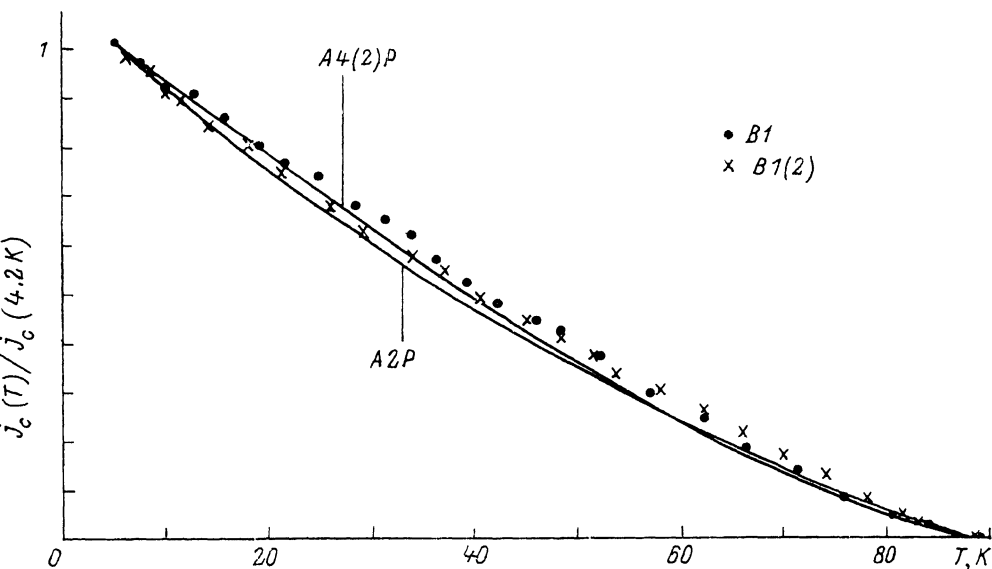


Рис. 5. Зависимости нормированного критического тока от температуры образцов В1 и В1 (2).

Для сравнения приведены интерполяционные кривые зависимостей $I_c(T)$ образцов А2Р и А4(2)Р.

Небольшое отличие зависимостей металлооксидов А1 (2) и В1 (2) связано со слабой диффузией кислорода в более плотные образцы В. Как видно из таблицы, их кислородный индекс не достигает максимального значения 7. Иллюстрацией к данному предположению может служить эксперимент с перепрессовкой и часовым отжигом при температуре 950 °С пористой керамики А2 и А4 (2). Такая процедура привела к потере однофазности (образцы А2Р и А4 (2) Р в таблице) и сдвигу зависимости $I_c(T)$ к соответствующим точкам керамики В (рис. 5).

Рассмотрим зависимости $I_c(T)$ образцов, имеющих заведомо большие толщины межзеренных прослоек. Известно [8], что при отжиге иттриевой керамики выше температуры 950 °С происходит плавление примесей, покрывающих в результате поверхность гранул дополнительным несверхпроводящим слоем. Например, образец С (см. таблицу), отожженный при 970 °С в течение 2 ч, имеет в два раза меньшее значение критического тока по сравнению с керамикой В. На рис. 3 оно указано точкой О. Однако его зависимость $I_c(T)$, как это видно из рис. 6, близка к кривым, полученным для однофазной керамики А и В.

Приведем некоторые оценки. Известно [7], что для S—N—I—S контактов при температурах, далеких от T_c , величина критического тока зависит от толщины N-слоя d как $j_c = j_{c0} \exp(-d/\xi_n)$, где ξ_n — наведенная длина когерентности в N-слое. Очевидно, что для иттриевой керамики $j_{c0} \sim$

$\sim 10^6$ А/см². Тогда для экспериментальных j_c величина $d/\xi_n = 7-8$. Однако резкие изменения кривизны зависимости $I_c(T)$ при небольшой вариации d происходят в области $d/\xi_n = 1-3$ [9], что объясняет малые изменения характеристик (рис. 6) однофазного иттриевого металлооксида.

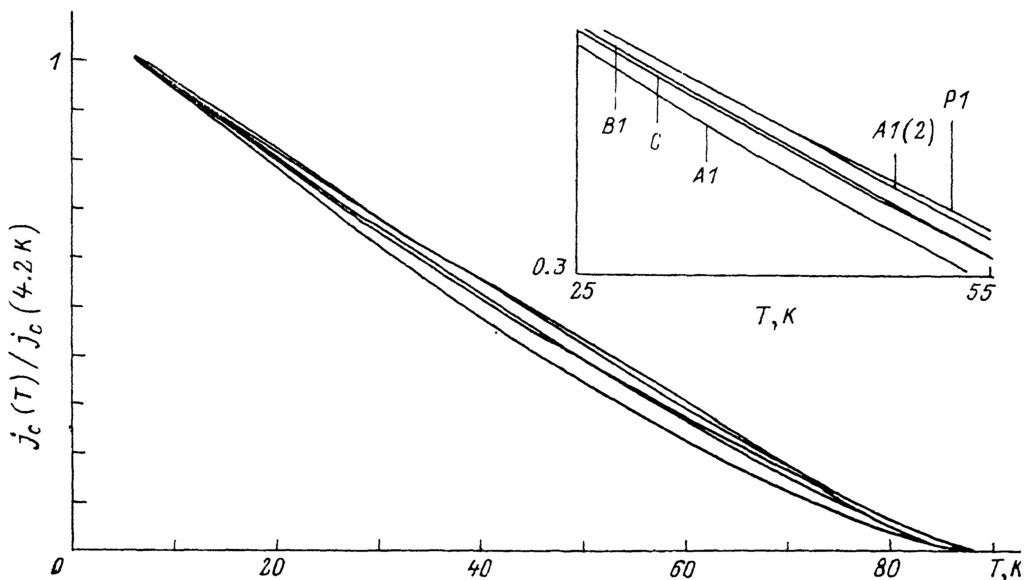


Рис. 6. Зависимости нормированного критического тока от температуры образцов А1, С, В1, А1 (2) и Р1, полученные интерполяцией экспериментальных точек.

На вставке — фрагмент рисунка в большем масштабе.

Для сравнения были приготовлены плавленные образцы, не имеющие межгранульных прослоек. Их отжиг происходил следующим образом: температура поднималась до 1050 °С, а затем со скоростью 2 град/мин понижалась до значения 950 °С, при которой выдерживалась в течение 2 ч,

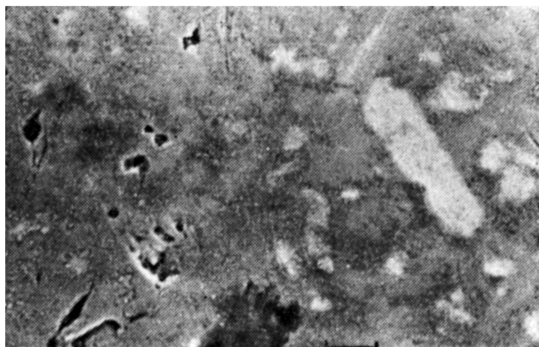


Рис. 7. Микроструктура плавленной керамики Р1.

Светлые участки соответствуют соединениям Y_2BaCuO_5 , CuO , более темные — 123. Длина масштабной риски соответствует 10 мкм.

и далее по описанной выше схеме. Структура полученного металлооксида (образцы Р в таблице) приведена на рис. 7. Светлые участки соответствуют соединениям Y_2BaCuO_5 , CuO , более темные — 123. Как видно из рис. 6, зависимость $I_c(T)$ образца Р1 также совпадает с характеристиками А1 и В1.

Так как падение напряжения в плавленной керамике при разрушении сверхпроводимости транспортным током происходит на границах между кристаллами или зернами кристалла, а толщина их аморфной прослойки

оказывается близкой к толщине N -слоя межгранульных контактов, можно сделать вывод о том, что в однофазной $YBaCuO$ керамике основная часть несверхпроводящего межгранульного барьера появляется вследствие разориентации соседних гранул. Влияние примесей, участков недонасыщенных кислородом и т. д. на величину плотности критического тока оказывается гораздо менее значительным.

В заключение авторы выражают благодарность П. Н. Михеенко, Ю. В. Дадали, Ю. Е. Кузовлеву, Т. П. Заике за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Dimos D., Chaudhari P., Mannhart J., LeGoues F. K. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. N 2. P. 219—222.
- [2] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
- [3] Jin S., Tiefel T. H., Sherwood R. S. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 52. N 24. P. 2074—2076.
- [4] Salama K., Selvamanickam V., Gao L., Sun K. // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 54. N 23. P. 2352—2354.
- [5] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [6] Михеенко П. Н., Кузовлев Ю. Е., Малышев Е. Н. // *ЖТФ.* 1990. Т. 60. № 11. С. 104—115.
- [7] Бароне А., Патерно Дж. Эффект Джозефсона М.: Мир, 1984. 639 с.
- [8] Chen N., Shi D., Goretta K. G. // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 66. N 6. P. 2485—2488.
- [9] Rowel N. I., Smith H. J. T. // *Canadian J. Phys.* 1976. V. 54. N 3. P. 223—226.

Донецкий физико-технический институт
АН УССР

Поступило в Редакцию
14 мая 1991 г.