

УДК 537.312.62

СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА И ПРИРОДА СЛАБЫХ СВЯЗЕЙ МЕТАЛЛОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ $YBa_2Cu_3O_x$

А. К. Асадов, П. Н. Михеенко

Проведено исследование природы слабых связей спеченной сверхпроводящей керамики $YBa_2Cu_3O_x$. Показано, что с ухудшением ее кислородного содержания происходит резкое ослабление межзеренных контактов, сопровождающееся трансформацией магнитных и транспортных свойств металлооксида. На основе анализа температурных зависимостей критического тока выделенных диссипативных образований проведено моделирование свойств контактов. Найдено, что они могут быть описаны в модели $S-I-N-S$ (S') типа. Рост N слоя связывается с преимущественным выходом кислорода из межзеренной области соединения. Приводится обсуждение причин появления барьерной I прослойки керамики.

1. Многочисленными исследованиями [1-3] показано, что спеченная металлооксидная керамика представляет собой многосвязную джозефсоновскую среду. Наличие в ней системы слабых связей, в роли которых выступают в первую очередь межзеренные границы, оказывает определяющее воздействие на величину критического тока сверхпроводника и его важнейшие электродинамические характеристики. Особенно большое значение имеет при этом, каким типом контактов представлены межзеренные слабые связи материала.

В работе [4] на основе измерений джозефсоновской компоненты флуктуационной проводимости σ_c многофазной керамики $Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_4$ был сделан вывод о том, что она обладает слабыми связями $S-N-S$ типа. В качестве дополнительных данных были приведены факты слабой зависимости σ_c от величины магнитного поля и амплитуды СВЧ излучения, а также малая трансформация температурного коэффициента сопротивления при длительном хранении образцов.

Указывалось, что $S-N-S$ связи керамики $Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_4$ образованы либо вследствие наличия на поверхности гранул нормального металлического слоя, либо из-за расположения между зернами более мелких нормальных или сверхпроводящих, но с меньшей критической температурой, гранул.

В настоящей работе исследуются свойства межгранульных контактов однофазной металлооксидной керамики $YBa_2Cu_3O_x$. Факт однофазности значительно снижает вероятность появления в материале несверхпроводящих гранул или гранул с ухудшенными сверхпроводящими свойствами. Вместе с тем возможность образования на поверхности гранул слоя с меньшей критической температурой вовсе не исключается. Она возникает вследствие слабосвязанного характера и большой подвижности атомов кислорода керамики, а также из закона деградации сверхпроводящих свойств металлооксида с уменьшением величины кислородного индекса [5, 6].

Известно, что уменьшение индекса x на 0.1 происходит даже при простом растирании керамики в порошок [7]. Особенно быстро протекает этот процесс при нагревании материала до температур в несколько сот градусов Цельсия.

Естественно, что первоначально кислород уходит из внешних слоев гранул, т. е. областей, формирующих межгранульные связи. Это и может приводить к возникновению S—N—S прослоек в однофазном соединении, каким является керамика $YBa_2Cu_3O_x$.

Необходимо, однако, отметить, что наличие S—N—S прослоек вовсе не типично для всех металлооксидных соединений. Так, керамика состава $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$, относящаяся к тому же классу соединений, что и высокотемпературные сверхпроводники, обладает преимущественно прослойками S—I—S типа. Согласно данным работы [4], то же характерно и для металлооксида La—Sr(Ba)—Cu—O.

Не существует запретов к образованию изолирующих прослоек и в керамике $YBa_2Cu_3O_x$. Можно отметить по крайней мере две таких возможности: а) формирование в межгранульной области окислов нестехиометрических элементов, вытесняемых при кристаллизации из объема зерен на их поверхности; б) образование при синтезе значительного количества диэлектрического соединения Y_2BaCuO . Согласно данным работы [8], оно практически всегда образуется при спекании $YBa_2Cu_3O_x$ из окислов Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO и нужны специальные меры (изотермический нагрев в течение 16 ч при температуре 907 °С), чтобы полностью предотвратить его появление в готовых керамических образцах. Поскольку температура образования Y_2BaCuO (987—1190 °С) все же довольно высока, использованная в настоящей работе нитратная технология является предпочтительней, так как оперирует с более низкими температурами приготовления образцов.

Добавим, что, кроме изолирующих прослоек, к переходам S—I—S типа могут быть отнесены с описанием в рамках соответствующей модели и барьерные контакты иной природы. В частности, барьеры могут возникать даже при непосредственном контакте гранул с различной ориентацией кристаллической решетки.

Настоящая работа посвящена выяснению типа межзеренных прослоек соединения $YBa_2Cu_3O_x$ и характера зависимости их свойств от количества связанного в металлооксиде нестехиометрического кислорода.

Для этого была приготовлена серия закаленных в жидкий азот образцов, которые предварительно нагревались до высоких температур с целью существенного изменения их среднего кислородного индекса x .

2. Исходная керамика (образец № 1) с x , близким к 7, готовилась спеканием по нитратной технологии и имела верхнюю критическую температуру $T_c^{on} = 98.5$ К. Средняя температура перехода в сверхпроводящее состояние отдельных гранул, определявшаяся по середине диамагнитного перехода, составила $T_c^{m} = 91$ К. Три таблетки полученного металлооксида были подвергнуты следующей термообработке: образец № 2 выдерживался 2 ч при температуре 500 °С; образец № 3 — 2 ч при 500 °С и 2 ч при 650 °С; образец № 4, пройдя все перечисленные стадии, был окончательно отожжен в течение 2 ч при 900 °С. Все образцы после отжига закалялись в жидкий азот.

Для исследования образцов были применены диамагнитная методика, а также запись вольт-амперных характеристик (ВАХ) и температурной зависимости критического тока выделенных участков керамики.

Измерения диамагнитного отклика L проводились регистрацией сдвига частоты колебаний настраиваемого резонансного контура при внесении в него тестируемого образца. Рабочая частота составляла 30—100 Гц. Амплитуда поля h менялась в диапазоне 0.1—15 Э. Записывалась температурная зависимость L в интервале от 4.2 К до температуры перехода образца в нормальное состояние.

3. Прежде чем переходить к изложению результатов измерений, необходимо сделать небольшое отступление и рассмотреть особенности проявления диамагнитного отклика гранулированной металлооксидной керамики. Схематически диамагнитную экранировку можно представить следующим образом.

Если зафиксирована температура, а внешнее магнитное поле достаточно слабое, экранирующие токи протекают по поверхности всего образца. При увеличении h величина этих токов возрастает и обеспечит проход магнитного потока через наиболее слабые связи. При более высоких полях все связи окажутся разрушенными, а экранирующие токи будут циркулировать по поверхности отдельных гранул. Наконец, еще более высокие h обеспечат вхождение потока в сами гранулы.

Если фиксировано магнитное поле, все эти процессы будут разделены по температуре. При снижении T сначала перейдут в сверхпроводящее состояние гранулы и экранирующие токи зациркулируют по их поверхности, затем, после дополнительного снижения температуры, между ними установятся связи и токи пройдут по поверхности всего образца.

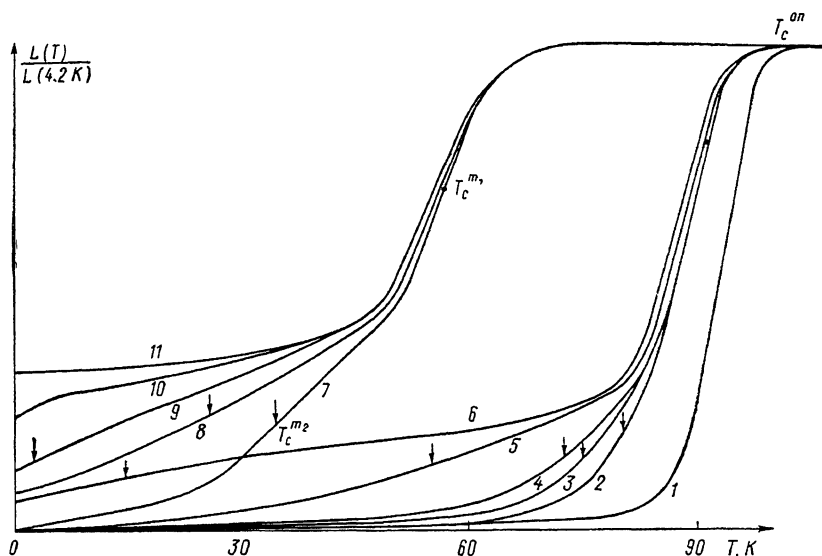


Рис. 1. Температурная зависимость относительного диамагнитного отклика образцов № 1 (1), № 2 (2—6) и № 3 (7—11).

Величина магнитного поля модуляции принимает следующие значения (Э): 1 — 1, 2 — 0,78, 3 — 1, 4 — 1,15, 5 — 2, 6 — 3,5, 7 — 0,41, 8 — 0,5, 9 — 0,55, 10 — 0,65, 11 — 0,75. Стрелками указано положение характерной температуры установления межгранулярных связей T_c^{m2} .

Таким образом, зависимость диамагнитного отклика от температуры в общем виде будет иметь двухступенчатую форму. В качестве характерных температур перехода в сверхпроводящее состояние основной группы гранул и установления основной массы слабых связей T_c^{m1} и T_c^{m2} при этом можно взять точки перегиба соответствующих ступенек (рис. 1), по положению совпадающие с пиками мнимой части восприимчивости χ'' .

Существуют различные ситуации, при которых ступени диамагнитного отклика слиты друг с другом или хорошо разделены. Первый случай, как правило, реализуется в кристаллах и плавящихся металлооксидах, когда поля прохождения магнитного потока через связи примерно совпадают с полями вхождения потока в объем гранул. Спеченные металлооксиды обычно демонстрируют противоположную ситуацию [9, 10], когда поле прохождения потока через связи много меньше поля вхождения его в гранулы. Тогда ступеньки разделены.

Важно подчеркнуть, что ступеньки от гранул и связей там, где они хорошо разнесены, вследствие существенно различной их природы обладают разной чувствительностью к магнитному полю. Обычно в спеченных металлооксидах поля в 1—10 Э сдвигают ступеньку связей вплоть до 4,2 К и даже убирают ее полностью (рис. 1), не меняя при этом положения ступеньки гранул.

Различная чувствительность к полю в настоящей, а также в других работах [9] подтверждена экспериментами по записи $L(T)$ зависимости

образца, растертого в порошок. При растирании чувствительная к полю ступенька связей исчезает, остается только в практически неизменном виде ступенька от изолированных гранул.

Как было указано выше, однако достаточно сильное разнесение ступенек имеет место не всегда. Такая ситуация реализуется, например, в исследованном в настоящей работе исходном образце № 1 (кривая 1 на рис. 1, 2). Зависимость всех характерных температур у него крайне слаба.

Однако сопровождающийся закалкой в жидкий азот отжиг металлооксида при 500 °С (образец № 2) приводит уже к качественному изменению свойств керамики. Хотя возникший дефицит кислорода лишь

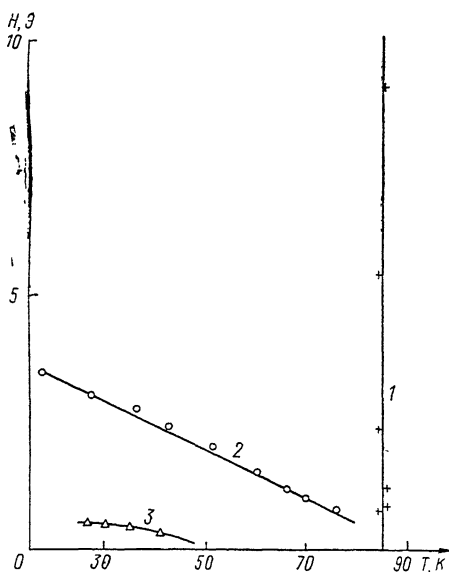


Рис. 2. Зависимость от магнитного поля характерной температуры T_c^m образцов с задаваемой дефицитом кислорода различной силой межгранульных связей.

Цифры у кривых — номера образцов. Для удобства в качестве оси полей выбрана вертикальная ось координат.

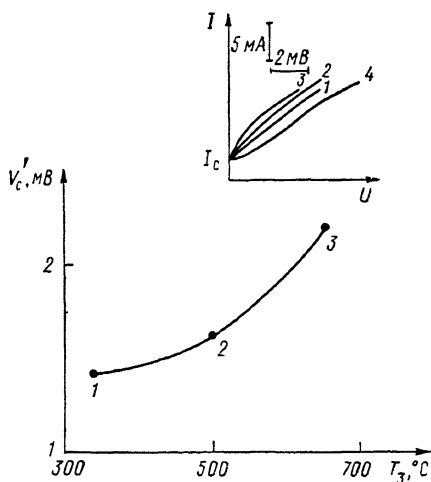


Рис. 3. Зависимость критического параметра V_c' выделенных диссипативных образований от температуры заделки и номера образца.

Точка образца № 1 приведена к стабилизирующей температуре выдержки 340 °С. На вставке приведены начальные участки ВАХ образцов (1—3) с совмещенными точками критических токов; 4 — характеристика дополнительного образца с улучшенными критическими параметрами.

несколько уменьшил критическую температуру гранул, а характер зависимости T_c^m и T_c^{on} (рис. 1) от поля остался тем же, вместе с тем при этом резко изменился характер полевой зависимости температуры установления связей между гранулами (кривая 2 на рис. 2 и серия кривых 2—6 на рис. 1). Связи существенно ослабевают и разрушаются уже даже невысокими магнитными полями.

Еще сильнее выражена их деградация по h на фоне относительно небольших изменений критических параметров, ответственных за сверхпроводимость гранул, в образце № 3, выдержанном при 650 °С (кривая 3 на рис. 2 и кривые 7—10 на рис. 1). Образец № 4 полностью утратил свои сверхпроводящие свойства.

4. Обнаруженную трансформацию слабых связей гранул логично объяснить преимущественным уходом кислорода из верхних слоев зерен, ростом или зарожждением межгранульных прослоек N типа.

Для получения более детальной информации были исследованы транспортные свойства всех образцов. С этой целью из керамики вырезались бруски размерами $1 \times 3 \times 15$ мм. В центре брусков, между потенциаль-

ными выводами, делался пропил, на 2—3 порядка уменьшающий величину протекающего через них транспортного критического тока.

Наличие пропила приводило к локализации порядка размера гранул на узком участке длиной $\approx 10^{-2}$ см и толщиной порядка размера гранул сверхпроводника. Этот прием позволил избавиться от тепловых контактных явлений, связанных с конечным сопротивлением участков ввода в образец транспортного тока и получить ВАХ и зависимости критического тока от температуры одного или малого числа элементарных диссипативных образований (ЭДО). Элементарные диссипативные образования гранулированных систем [11, 12] представляют собой цепочки возбужденных слабых связей. Как их ВАХ, так и зависимости критического

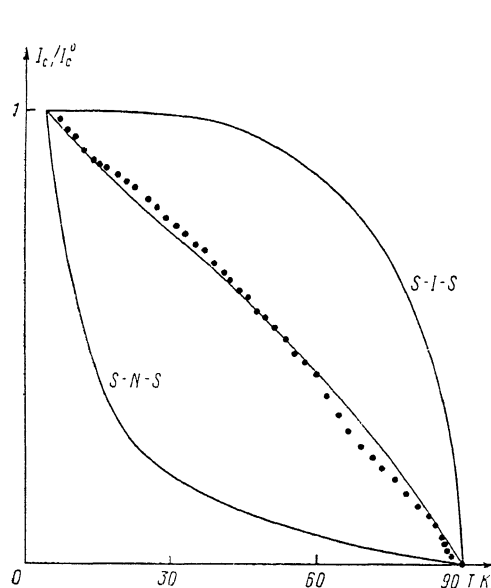


Рис. 4. Температурная зависимость приведенного критического тока выделенного диссипативного образования образца № 1.

I_c^0 — значение критического тока образца при 4.2 К.

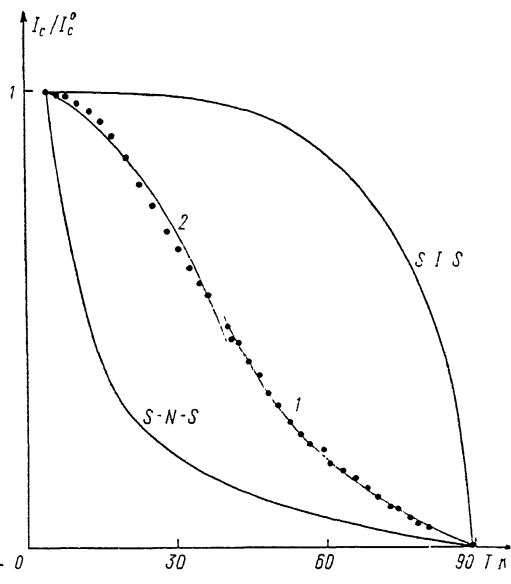


Рис. 5. Температурная зависимость приведенного критического тока образца № 2.

тока от температуры несут информацию о свойствах одного контакта, усредненную по ансамблю запараллеленных микроскопических объектов.

Прежде всего обращает на себя внимание трансформация формы начального участка ВАХ диссипативных образований образцов с изменением кислородного индекса керамики (см. вставку к рис. 3).

Вогнутая форма ВАХ образца № 1 характерна для контактов, в которых имеет место движение магнитного потока, например протяженных переходов $S-I-S$ типа и микромостиков значительных поперечных размеров. Напротив, характеристика образца № 3 может быть отнесена к контактам с эффектом близости или микроскопическими закоротками [13].

Дополнительную информацию дает критический параметр контактов $V_c = I_c' R_N$, где I_c' — их критический ток, R_N — сопротивление в нормальном состоянии. В простейшем случае идентичности контактов [11] V_c совпадает с V_c элементарных диссипативных образований.

Из рис. 3 видно, что значение V_c , а следовательно, и V_c растет с ухудшением кислородного содержания керамики. В рамках высказанных выше предположений о природе контактов это может быть отнесено к преобразованию $S-I-S$ связей в переходы с нормальной металлической прослойкой, поскольку известно [13], что $S-I-S$ контакты обладают меньшими в сравнении с $S-N-S$ либо $S-I-N-S$ максимальными

значениями V_c . Существует, однако, еще возможность прорастания микроразоротов в изолирующей прослойке $S-I-S$ переходов, что также может привести к увеличению V_c .

Чтобы сделать правильный вывод о типе контактов, необходимо исследовать температурную зависимость критического тока диссипативных образований. При прорастании микроразоротов форма $I_c(T)$ зависимости должна остаться неизменной, описываемой кривой Амбегаокара—Баратова [14], тогда как появление N слоя должно существенно трансформировать ее вид как вблизи критической температуры, так и вдали от нее. На рис. 4—6 сплошными линиями изображены кривые для предельных случаев $S-I-S$ и $S-N-S$ переходов [14, 15]. Видно, что экспериментальные точки всех трех образцов в приведенном масштабе лежат между этими кривыми, причем при уменьшении содержания кислорода в керамике имеется переход от туннелеподобного поведения к поведению, обусловленному эффектом близости.

Проведем некоторые количественные расчеты. Для этого сравним экспериментальные данные с результатами имеющих теоретических моделей. Прежде всего воспользуемся диффузной моделью Де Жена—Вертхамера [13]. Охватывая все возможные случаи, предположим, что межзеренные контакты имеют $S-I-N-S$ структуру. В та-

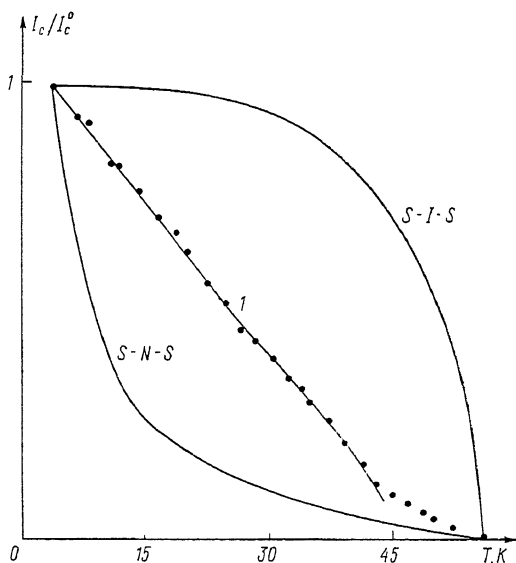


Рис. 6. Зависимость от температуры термостата критического тока диссипативного образования образца № 3.

ких контактах критический ток определяется как произведение волновых функций спаренных электронов по обе стороны изолирующей прослойки.

В предположении, что температурная зависимость параметра порядка соответствует теории Бардина—Купера—Шриффера, что грубо согласуется с экспериментальными измерениями этой величины, волновая функция на свободной поверхности изоляционного слоя, граничащего с нормальным металлом, описывается формулой

$$F_2 = F_{\text{БКШ}} \frac{b(T)}{b(T) + \xi_{\text{ГЛ}}(T)} \frac{1}{\text{ch}(d/\xi_N)}. \quad (1)$$

Подробный вывод этого соотношения приводится в работах [13, 16]. Здесь $\xi_{\text{ГЛ}} = \xi_0 (T_c/(T_c - T))^{1/2}$ — длина когерентности Гинзбурга—Ландау, $\xi_N = (\hbar v_F l / 6\pi T)^{1/2}$ — длина когерентности в слое нормального металла, l — длина свободного пробега электронов, $b = \xi_N \text{cth}(d/\xi_N)$, d — толщина нормального слоя.

Тонкой линией на рис. 4 приведены результаты машинного расчета зависимостей $I_c(T) \sim F_{\text{БКШ}} F_2$. Теоретическая кривая образца № 1 получена в предположении $T_c = 90$ К и $d/\xi_N = 2.2 \cdot 10^{-2}$. Отжиг при высоких температурах приводит к такой трансформации зависимости, что описать ее одной кривой уже не представляется возможным. Как видно из рис. 5, $I_c(T)$ образца № 2 разбита на два участка. Часть зависимости в области $88 \text{ К} < T < 45 \text{ К}$ удовлетворительно описывается теоретической кривой 1 с $T_c = 88$ К и $d/\xi_N = 5.6 \cdot 10^{-1}$, а в области $4.2 \text{ К} < T < 45 \text{ К}$ как зависимость несимметричного контакта $S-I-N-S'$ с гораздо меньшей

толщиной N слоя $d/\xi_N = 1.5 \cdot 10^{-2}$ (кривая 2), но с появлением сверхпроводника с другой критической температурой. Здесь S — сверхпроводник с $T_c = 88$ К, а S' — с $T_c = 45$ К. Таким образом, в данном образце большая часть нормальной прослойки представлена сверхпроводником с более низкой T_c .

Теоретическое описание образца № 3 (рис. 6) проведено по такой же схеме. В области температур $4.2 \text{ К} < T < 45 \text{ К}$ предполагается существование несимметричного контакта с $T_c = 56$ и 45 К, $d/\xi_N = 5.6 \cdot 10^{-2}$. Второй участок ($45 \text{ К} < T < 56 \text{ К}$) не рассматривался в связи с малостью интервала изменения I_c .

Необходимо отметить, что качественно полученная трансформация вида $I_c(T)$ при увеличении дефицита кислорода металлооксида согласуется с модельными экспериментами по увеличению N слоя в переходах $S-I-N-S$ типа [17]. Количественное отличие в величинах d/ξ_N , соответствующих той или иной форме кривых, связано с упрощенностью использованных в данной работе модельных посылок и не имеет принципиального значения.

Успешность описания температурных зависимостей критического тока $S-I-N-S$ (или $S-I-N-S'$) моделью подтверждает высказанное выше предположение о наличии барьерных и близостных межзеренных прослоек металлооксидной керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Заметим в связи с этим, что промежуточность поведения между $S-I-S$ и $S-N-S$ типом была отмечена также в работе [18], авторы которой исследовали природу слабых связей поликристаллических тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Было высказано предположение о наличии смеси контактов этих типов.

Более логичным в контексте данных настоящей работы является, однако, предположение о реализации в соединении комбинированных контактов $S-I-N-S$ (S') типа.

Следует отметить, что, кроме указанных в начале работы механизмов образования изолирующего слоя, существует возможность сильной потери (до $x < 6.5$) слабосвязанного кислорода межзеренными прослойками и формирования в этой области полупроводникового слоя, который математически также может быть удовлетворительно описан в рамках $S-I-N-S$ модели [19]. Подобная полупроводниковая прослойка может быть составлена и из соединения $\text{YBa}_3\text{Cu}_2\text{O}_{7-3}$, сосуществующего с фазой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и разлагающегося только при специальном изотермическом отжиге [8].

Однако, видимо, барьерные прослойки $S-I-S$ типа существуют в металлооксиде, даже если исключить вышеназванные факторы. Такой вывод может быть сделан из данных работы [20], в которой исследовались свойства керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с узким резистивным и диамагнитным переходами. Несмотря на высокое качество материала, образцы оставались чувствительными к малым магнитным полям, что относилось к наличию связанных туннельным образом сверхпроводящих блоков. В качестве вероятных претендентов на роль таких прослоек указывались границы двойникования, области перехода к другой ориентации кристаллической решетки и дефектные кристаллические слои. Что же касается N прослоек, то, как показано в данной работе, они появляются вследствие преимущественного выхода кислорода из межгранульных областей соединения.

5. Таким образом, в настоящей работе показано, что слабые связи металлооксидной керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ могут быть удовлетворительно описаны как переходы $S-I-N-S$ (или $S-I-N-S'$) типа. Обнаружено, что при уменьшении кислородного индекса соединения наблюдается эффект резкого ослабления связей. Методом исследования резистивных свойств выделенных диссипативных образований выяснено, что он связан с ростом в межзеренной области нормальных металлических прослоек, в качестве которых выступают поверхностные слои гранул с низким содержанием кислорода.

Высокая чувствительность электрических свойств керамики к нормальным и туннельным прослойкам, обусловленная в первую очередь аномально малыми величинами длины когерентности и длины свободного пробега электронов, приводит к доминированию слабых связей в электропроводности и магнитной восприимчивости материала. Понимание их природы является одним из важных этапов на пути к созданию высокотемпературных соединений с токонесущей способностью, удовлетворяющей нуждам современных промышленных технологий.

Список литературы

- [1] Александров В. И., Борик М. А., Веселаго В. Т., Воронов В. В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Приложение. С. 90—93.
- [2] Chen J. T., Wenger L. E., McEwan C. J., Logothetis E. M. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 19. P. 1972—1975.
- [3] Сонин Э. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 8. С. 415—418.
- [4] Свистунов В. М., Ревенко Ю. Ф., Григуть О. В., Таренков В. Ю. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 2. С. 584—587.
- [5] Ishizawa Y., Fukunaga O., Nozaki H., Tanaka T., Ono A. // Physica, 1987. V. 148B, N 3. P. 315—317.
- [6] Earneth W. E., Bordia R. K., McCarron III E. M., Crawford M. K., Flippen R. B. // Sol. St. Comm. 1988. V. 66. N 9. P. 953—959.
- [7] Александров О. В., Иваненко О. М., Карасик В. Р., Киселева К. В., Мицен К. В., Омеляновский О. Е. // ФТТ. 1988. Т. 30, № 7. С. 2052—2056.
- [8] Huang T. W., Wu N. C., Chou Y. H. et al. // J. Crystal Growth. 1988. V. 91. P. 402—409.
- [9] Emmen J. H. P. M., De Jonge W. J. M., Steen C. v. d. et al. // Sol. St. Comm. 1988. V. 66. N 10. P. 1089—1091.
- [10] Barbara B., Khoder A. F., Conach M., Henri J. Y. // Europhys. Lett. 1988. V. 6. N 7. P. 621—627.
- [11] Асадов А. К., Михеенко П. Н. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 12. С. 3699—3708.
- [12] Асадов А. К., Михеенко П. Н. // ФНТ. 1988. Т. 14. № 5. С. 467—479.
- [13] Бароне А., Патерно Дж. М.: Мир, 1984. 640 с.
- [14] Ambegaokar V., Baratoff A. // Phys. Rev. Lett. 1963. V. 10. N 11. P. 486—489; V. 11. N 2. P. 104.
- [15] Куприянов М. Ю., Лукичев В. Ф. // ФНТ, 1982. Т. 8. № 10. С. 1045—1052.
- [16] Romagnan J. P., Gilibert A., Noiray J. C., Guyon E. // Sol. St. Comm. 1974. V. 14. N 1. P. 83—86.
- [17] Rowell N. L., Smith H. J. T. // Can. J. Phys. 1976. V. 54, N 3. P. 223—226.
- [18] De Vries J. W. C., Gijs M. A. M., Stollman G. M. // Physica C. 1988. V. 153—155. P. 1437—1438.
- [19] Seto J., Van Duzer T. // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 19. N 11. P. 488—491.
- [20] Larbalestier D. C., Daenmiling M., Cai X. et al. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. N 8. P. 3308—3313.

Донецкий физико-технический институт
АН УССР
Донецк

Поступило в Редакцию
9 ноября 1988 г.
В окончательной редакции
23 мая 1989 г.