

УДК 537.312.62

© 1990

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПЕРЕХОДА В СИСТЕМЕ Y—Ba—Cu—O ПРИ ДЕЙСТВИИ МЕХАНИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ

Т. С. Орлова, Б. И. Смирнов, В. В. Шпейзман,
Ю. П. Степанов, С. П. Чернова

Исследовано влияние силового воздействия на температуру сверхпроводящего перехода T_c и вольт-амперные характеристики (ВАХ) керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Результаты сравниваются с действием внутренних напряжений, которые реализуются введением в сверхпроводник серебра. Показано, что знак смещения ВАХ под действием силы определяется знаком деформации в направлении электрического тока. Сделан вывод о том, что T_c и ее изменения при механическом нагружении определяются структурой внутренних областей зерна, а токовые характеристики — границами зерен.

Исследования, посвященные определению характеристик сверхпроводящего перехода и выявлению слабых связей, на которых происходит разрушение сверхпроводящего состояния при возрастании тока или температуры, являются важными для понимания физической природы высокотемпературной сверхпроводимости. Одним из наиболее доступных способов изменения сил связи в твердом теле является механическое воздействие. В [1-4] показано, что действие гидростатического сжатия P на керамику $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ приводит, как правило, к небольшому увеличению критической температуры T_c . При этом величина dT_c/dP обычно составляет 0.04—0.07 К/кбар, хотя встречаются иногда нулевые и даже отрицательные ее значения [1, 2]. Заметим, что для керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с $T_c \approx \approx 90$ К величина dT_c/dP по крайней мере на порядок ниже, чем для керамик на основе $LaCuO_4$ или $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в ОРТО-2 фазе ($T_c \approx 60$ К) [1, 4]. В [5, 6] вместо гидростатического давления использовалось одноосное сжатие. Если смещение T_c по-прежнему относить к гидростатической компоненте тензора напряжений, то окажется, что $dT_c/dP = 0.6$ К/кбар. Наконец, в [7] зависимость T_c от P не является монотонной (до 60 кбар), причем до ~ 20 кбар dT_c/dP отрицательно, а при $P > 20$ кбар положительно.

В ряде работ [3, 5] исследовалось также влияние всестороннего давления [3] или одноосного сжатия [5] на токовые характеристики керамик $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Сжатие приводит к увеличению критического тока: $dn j_c/dP \approx 0.1$ кбар⁻¹. В [8] при сжатии наблюдали смещение ВАХ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в сторону больших токов, однако количественные характеристики эффекта не приведены. В настоящей работе предпринято более подробное исследование последнего эффекта с целью выявления тех элементов структуры, которые определяют сопротивление электрическому току в ВТСП при действии механической нагрузки. Были проведены три серии экспериментов: 1) смещение ВАХ при сжатии с разной нагрузкой и количественная оценка смещений; 2) сравнение поведения образцов при пропускании тока вдоль сжимаю-

щей и растягивающей осей деформации; 3) сопоставление ВАХ при сжатии образцов с разной степенью искажений структуры, что достигалось введением серебра в керамику $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

1. Экспериментальная методика

Образцы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $YBa_2Cu_3O_{7-x} + Ag$ готавливались следующим образом. Порошки Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO смешивались в соотношении $Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3$, тщательно перетирались и прессовались в таблетки размером $4 \times 8 \times 8$ мм. Затем таблетки отжигались в атмосфере кислорода. Варьирование температуры отжига, длительности выдержки и скорости охлаждения позволило получить керамики с разными характеристиками сверхпроводящего перехода: величина T_c оказалась сравнительно консервативной $90 K \leq T_c \leq 93 K$, значительно сильнее изменялся критический ток $1 A/cm^2 \leq j_c \leq 120 A/cm^2$.

Для получения образцов с серебром готовые таблетки

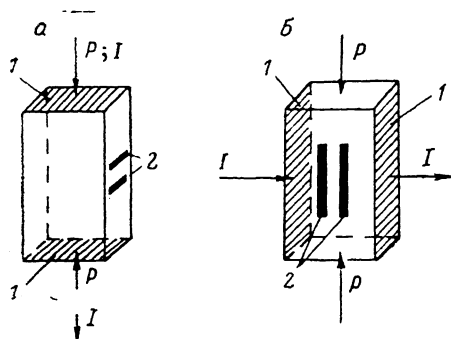


Рис. 1. Расположение токовых (I) и потенциальных (2) контактов на образце при исследовании влияния деформации сжатия (а) и растяжения (б).

P — нагрузка, I — ток.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ снова перетирались с добавлением порошка $AgNO_3$. Далее из этой смеси прессовались образцы, которые затем дважды отжигались в кислороде при температуре $930^\circ C$ в течение 6 ч с промежуточным размалыванием и прессованием. Содержание серебра в образцах изменялось от 0 до 25 вес.%. Для установления влияния именно серебра на свойства керамики изготавливались также контрольные образцы, которые подвергались перечисленным выше операциям, но без добавления $AgNO_3$.

Для измерения электрических характеристик на образец с размерами от $2 \times 2 \times 4$ до $4 \times 4 \times 10$ мм наносились индиевые контакты. Образец подвергался действию сжимающей нагрузки вдоль длинной оси. Для исследования влияния сжимающей деформации на характеристики перехода токовые контакты наносились на торцы образца, а потенциальные располагались вдоль оси сжатия. Влияние растяжения исследовалось на образцах с поперечным расположением контактов: токовые — на двух противоположных боковых гранях, потенциальные — на третьей боковой грани (рис. 1). Ток задавался стабилизированным источником П138, напряжение измерялось микровольтметром В7-21.

2. Результаты опытов и их обсуждение

Влияние одноосного сжатия на температуру перехода T_c и критический ток j_c . На рис. 2, 3 приведены примеры температурных зависимостей сопротивления образцов керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в области перехода и их вольт-амперные характеристики при $77 K$. Видно, что при сжатии наблюдается смещение кривых $\rho(T)$ в сторону высоких температур, а $U(j)$ — в сторону больших токов. Предельные нагрузки в наших опытах соответствовали напряжениям осевого сжатия $\sigma = 100$ МПа или величине гидростатической компоненты тензора напряжений $P \approx 0.33$ кбар. Смещения T_c при действии нагрузки и сдвиг ВАХ были обнаружены не у всех керамик. Наблюдалась следующая закономерность: чем меньше критический ток j_c и больше крутизна

ВАХ, тем меньше ее смещение под действием нагрузки. При токах $j_c \approx 3 \text{ А/см}^2$ смещения ВАХ не было обнаружено (погрешность определения смещения была 0.3 А/см^2). Поскольку давления, соответствующие использованным нами нагрузкам, невелики, то мы могли обнаружить при погрешности в измерениях $T_c \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ К}$ величины $dT_c/dP \approx 10^{-1} \text{ К/кбар}$. Максимальное смещение Δj_c , измеренное для керамики с $j_c = 120 \text{ А/см}^2$, составляло 2.5 А/см^2 (см. таблицу). Как следует из наших данных, изменение критического тока в первом приближении определяется его величиной. Численные значения смещения близки к полученным в [3]. Сдвиг ВАХ под действием нагрузки (в качестве его характеристики

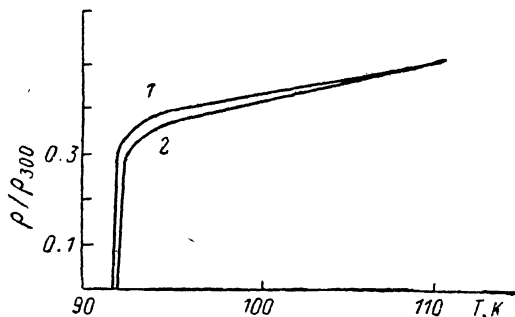


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ от температуры без нагрузки (1) и при сжатии $\sigma = 100 \text{ МПа}$ (2).

в таблице приведено значение смещения Δj_c соответствующего $U = 500 \text{ мкВ}$, при сжимающих напряжениях в образце $\sigma = 50 \text{ МПа}$) определяется двумя параметрами: критическим током и крутизной ВАХ.

Для объяснения результатов предположим, что как величина критического тока, так и его рост с увеличением электрического и сжимающего напряжений обусловлены свойствами межзеренных прослоек, образующих S—N—S структуры, в первую очередь толщиной N-фазы в границе,

перпендикулярной току и сжимающей силе. Тогда поведение критического тока с нагрузкой определяется теми границами, которые являются наиболее слабыми связями в структуре керамики, а крутизна ВАХ и ее

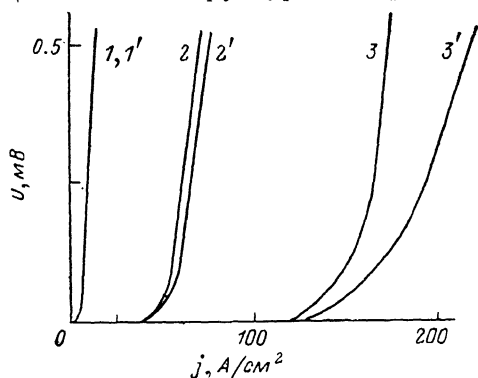


Рис. 3. Влияние сжимающей нагрузки на ВАХ керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с разными критическими токами. σ , МПа: 1—3 — 0, 1'—3' — 50.

смещение под действием нагрузки — всеми слабосвязанными границами, т. е. границами, число и свойства которых описываются левой ветвью распределения границ по силе связи (по толщине и степени дефектности структуры). Таким образом, можно полагать, что и критический ток и ВАХ в целом определяются локальной структурой границ, которая зависит от условий получения материала. Влияние давления осуществляется посредством локальных деформаций границ. Следовательно, различный по величине эффект влияния механической нагрузки на T_c и j_c связан с тем, что в структуре с S—N—S контактами она действует одновременно на разные структурные компоненты: на S-фазу, в основном определяющую T_c , и на N-фазу, свойства которой характеризуют j_c .

Сравнение смещения ВАХ при пропуске тока вдоль различных направлений. Как уже отмечалось, обычно влияние механических напряжений на сверхпроводящий переход исследуется в опытах с всесторонним давлением. Это естественно, так как дает возможность избежать разрушения и достичь высоких давлений. Однако при использовании только всестороннего давления нельзя решить вопрос о роли напряжений как тензора, нельзя получить растя-

Характеристики смещения ВАХ при сжатии

$j_c, \text{A/cm}^2$	$\Delta j_c, \text{A/cm}^2$	$\frac{dj_c/dP}{\text{A/cm}^2 \cdot \text{кбар}}$	$dU/dj, \text{мОм} \cdot \text{см}^2$	$\Delta j, \text{A/cm}^2$
120	2.5	15.0	22	45
47.5	2.0	11.4	35	3.0
40	2.0	12.0	12	22.0
38	2.0	12.0	45	3.0
8.7	1.0	6.0	80	2.5
3.1	0	0	200	0

Примечание. Δj_c измерена при $\sigma = 50$ МПа, dU/dj при $\sigma = 0$, а Δj при $U = 500$ мкВ, $\sigma = 50$ МПа.

гивающих деформаций и др. Мы попытались простейшим образом сравнить влияние на токовые характеристики знака деформации, пропуская ток вдоль оси сжатия и в поперечном направлении. Коэффициент Пуассона ν ,

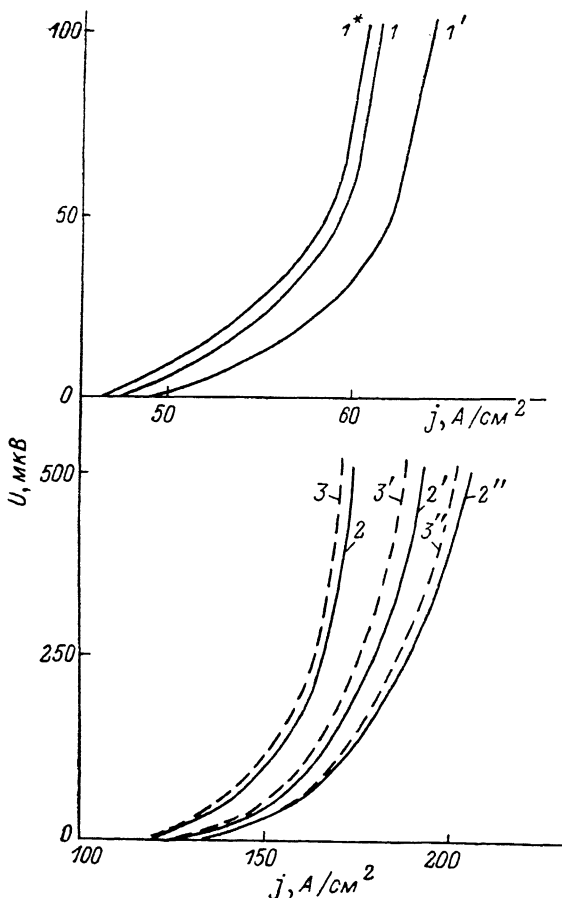


Рис. 4. ВАХ двух керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с разными критическими токами.

σ , МПа: 1-3 — 0; 1', 1* — 50; 2', 3' — 10; 2'', 3'' — 40 (1, 1* — ток перпендикулярно оси сжатия, в остальных случаях — ток вдоль оси сжатия); 3, 3', 3'' — измерения после предварительного сжатия образца до $\sigma = 40$ МПа.

определяющий величину поперечной деформации, для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при 77 К равен 0.173 [9].

На рис. 4 приведены ВАХ для одной из керамик без нагрузки и с $\sigma = 50$ МПа при пропускании тока в поперечном направлении (кривые 1, 1*). Там же для сравнения показана обычная кривая 1', полученная при пропускании тока в направлении оси сжатия. Для разных вариантов

пропускания тока шаровая компонента тензора напряжений одна и та же, однако смещение ВАХ различно по знаку. Оно коррелирует не с напряжением, а с деформацией в направлении тока: если деформация растягивающая, то смещение происходит в сторону меньших токов; если сжимающая, — в сторону больших токов. Величина смещения ВАХ оказалась пропорциональной величине деформации. При сжатии смещение примерно в 4 раза больше, чем при растяжении, что близко к соотношению деформаций $\epsilon_{\perp} = \nu \epsilon_{\parallel} = 0.173 \epsilon_{\parallel}$.

Еще одним косвенным подтверждением связи смещения ВАХ со знаком деформации являются опыты с разгрузкой и повторным нагружением образцов (рис. 4). Оказалось, что если сразу после разгрузки снять ВАХ, то она не совпадает с измеренной до нагружения (опыты проводились при нагружении и пропускании тока в одном направлении). ВАХ после разгрузки и при повторном нагружении располагалась левее исходной и кривых первого нагружения, что соответствует присутствию растягивающих деформаций противоположного знака. Полученный результат легко объяснить, если использовать схему возникновения остаточных напряжений в цикле нагрузка—разгрузка^[10]. При нагружении сжатием смещение ВАХ происходит из-за локальной деформации слабосвязанных областей керамики

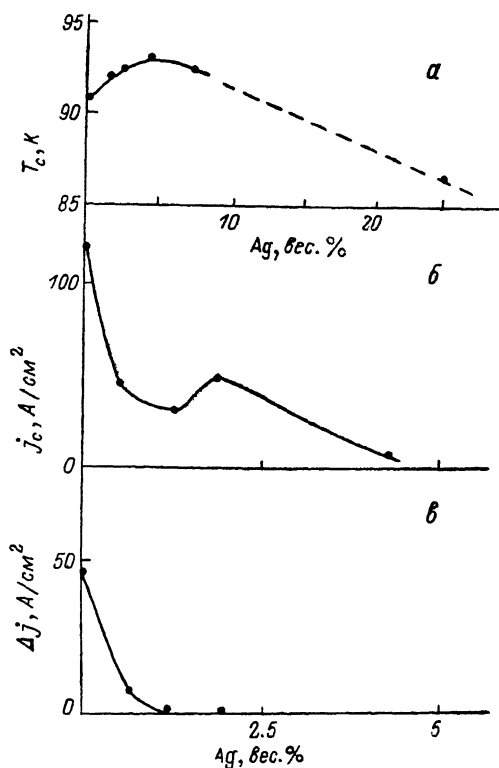


Рис. 5. Зависимость T_c (а), j_c (б) и смещения Δj ВАХ при $U=0.5$ мВ и $\sigma=50$ МПа (в) от содержания серебра в керамике $YBa_2Cu_3O_{7-x} + Ag$.

(границ зерен). После разгрузки они должны приобрести остаточные напряжения (деформации) противоположного знака, скомпенсированные небольшим остаточным сжатием остальных частей керамики, не оказывающих влияния на ВАХ. Появлением локального растяжения на слабых связях при разгрузке можно, с нашей точки зрения, объяснить наблюдаемое на опыте несоответствие ВАХ после разгрузки с исходной кривой.

Влияние добавок Ag на T_c ВАХ и ее смещение под действием нагрузки. На рис. 5 приведены изменения T_c , критического тока при 77 К и величины смещения ВАХ при сжатии для керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с разным количеством Ag. Как видно, эти характеристики ведут себя по-разному: T_c имеет максимум (93 К) для состава с 4.2 вес. % Ag (керамика без Ag имеет $T_c=90.7$ К); j_c уменьшается от 120 (без Ag) до 34 А/см² (2.9 вес. % Ag), далее слегка возрастает и снова убывает; изменение критического тока и смещение ВАХ с давлением заметно только у двух керамик — без Ag, где оно довольно значительно $dj/d\sigma=270$ А/см²·кбар ($U=0.5$ мВ, $\sigma=50$ МПа), и у керамики с 1.6 вес. % Ag, $dj/d\sigma=20$ А/см²·кбар.

Заметим, что изменение T_c и j_c при добавлении Ag в керамику $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ исследовалось в ряде работ^[11-15], однако результаты противоречивы. Так, T_c могло не изменяться^[11], возрастать при небольших

добавках Ag [12] и уменьшаться при значительных (~ 10 вес. %) [13]; j_c не изменялся в [14] и слегка возрастал в [15]. Различными были представления авторов [11-15] о месте нахождения Ag в керамике. Авторы [12] считали, что Ag находится целиком в решетке, замещая Cu, и формулу соединения записывали следующим образом: $YBa_2(Cu_{1-y}Ag_y)_3O_{7-x}$. Подобным образом описывается поведение керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}+Al$ в [16]. В качестве доказательства приводятся рентгеновские данные об изменении параметра решетки при добавлении Ag или Al. Авторы [13, 14], имея, правда, дело с большим количеством Ag, чем в [12, 16], с привлечением электронной микроскопии показали, что Ag находится в межграницных прослойках, а при очень большом его количестве образует частицы [14].

С нашей точки зрения, Ag неизбежно входит и в глубь зерен, и в границы, причем в разных соотношениях, что зависит от дефектной структуры исходных материалов, которая определяется предысторией и режимам термической и силовой обработок соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}+Ag$. В нашем случае увеличение содержания Ag приводит к монотонному росту параметра c решетки (на ~ 0.15 % для состава с 7.6 вес. % Ag), что свидетельствует о том, что Ag по крайней мере частично находится в кристаллической решетке. С создаваемыми атомами Ag внутренними напряжениями [16] или изменением количества кислорода в решетке в зависимости от содержания Ag [12], вероятно, связано наблюдаемое изменение T_c . Токвые характеристики, напротив, зависят от изменения структуры границ при введении Ag. Если полагать, что критический ток и рост сопротивления при $j > j_c$ определяются слабыми зернограницными прослойками $S-N-S$ типа, то влияние Ag на них может сказываться как через изменения электрического сопротивления границы в N -состоянии, так и через изменение толщины и структурного состояния границы. Увеличение толщины границы с добавлением Ag, очевидно, приводит к падению критического тока и уменьшению влияния нагрузки на ВАХ. Уменьшение сопротивления границы, которым сопровождается введение Ag в керамику [15], должно повышать j_c . Так можно объяснить сложный ход зависимости j_c (% Ag) и отсутствие смещения ВАХ при содержании Ag, большем 1.6 вес. %.

Таким образом, проведенное исследование показало, что механическое нагружение по-разному сказывается на токовых характеристиках (j_c , Δj и др.) и T_c . То же можно сказать о зависимости этих параметров от содержания в керамике серебра. Предполагается, что это связано с воздействием внешних и внутренних напряжений на межзеренные границы, которые определяют j_c и ВАХ для изученных керамик, и на внутривзеренную структуру, обеспечивающую само явление сверхпроводимости при $T < T_c$.

При исследовании ВАХ под нагрузкой обнаружено, что ее смещение определяется не гидростатической компонентой тензора напряжений P , а нормальной деформацией в направлении тока. Представляется поэтому более правильным производные по давлению, например dj_c/dP , заменить на производные по деформации $dj_c/d\epsilon$. В нашем случае $dj_c/dP = 270$ А/см²·кбар (см. таблицу) соответствует $dj_c/d\epsilon = 9 \cdot 10^4$ А/см². В настоящей работе мы этого не сделали, чтобы было удобней сравнивать полученные результаты с известными.

Список литературы

- [1] Griessen R. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 10. P. 5284—5290.
- [2] Schirber J. E., Ginley D. S., Venturini E. L., Morosin B. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 16. P. 8709—8710.
- [3] Барьяхтар В. Г., Григуть О. В., Василенко А. В., Дьяченко А. И., Свистанов В. М., Таренков В. Ю., Черняк О. И. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 9. С. 457—459.
- [4] Ревенко Ю. Ф. // Тез. докл. I Всес. совещ. по высокотемпературной сверхпроводимости. Харьков, 1988. Т. 2. С. 136—137.
- [5] Еремин В. И., Москаленко В. А., Борзяк А. Н. // Там же. С. 138—139.
- [6] Доченко В. И., Кислок И. Ф., Нацик В. Д. // ФНТ. 1989. Т. 15. № 1. С. 82—86.

- [7] Singh B. P., Agarwal S. K., Jayaram B., Nayyar R. K., Narlikar A. V. // J. Mat. Sci. Lett. 1988. V. 7. N 7. P. 708—710.
- [8] Песчанская Н. Н., Смирнов Б. И., Шпейзман В. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 292—294.
- [9] Almond D. P., Lambson E., Sounders G. A., Wang Hong // J. Phys. F. 1987. V. 17. N 9. P. L221—L224.
- [10] Степанов В. А., Песчанская Н. Н., Шпейзман В. В. // Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л., 1984. 286 с.
- [11] Saito Y., Noji T., Endo A., Higuchi N., Fujimoto K., Oikawa T., Hattori A., Furuse K. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 5. P. 832—833.
- [12] Nishi Y., Moriya S., Tokunaga Sh. // J. Mat. Sci. Lett. 1988. V. 7. N 6. P. 596—598.
- [13] Галушташвили М. В., Дрияев Д. Г., Политов И. А., Рустамбеков А. В., Саралидзе З. К., Цинцадзе Г. А., Чубабрия М. Я. // Тез. I Всес. совещ. по высоко-температурной сверхпроводимости. Харьков, 1988. Т. 2. С. 140—141.
- [14] Singh P., Shi D., Carone D. W. II // J. Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 3. P. 237—239.
- [15] Su Z., Zhao T., Sun S., Chen Z., Chen X., Zhang Q. // Sol. St. Comm. 1989. V. 69. N 11. P. 1067—1071.
- [16] Xu Yu., Li Z., Li Ch., Lin X., Li W., Lao W., Wang H., Chen G. // Phys. St. Sol. (a). 1988. V. 109. N 1. P. 301—306.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
11 сентября 1989 г.