

УДН 539.292 : 537.312.62

© 1991

О ХАРАКТЕРЕ МЕЖГРАНУЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ В КЕРАМИКЕ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ И ИХ ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПЛОТНОСТИ ОБРАЗЦА

*Г. В. Голубничая, В. Т. Загоскин, А. Я. Кириченко,
Ю. Г. Литвиненко, В. А. Мураховский, В. И. Ницевич,
Н. Т. Чернак*

Проведены исследования нерезонансного поглощения радиоволн на частоте 2.525 МГц в керамике $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с целью определения зависимости поглощения от плотности образца. Изучено поглощение в образцах, находящихся в нормальном и сверхпроводящем состояниях, при наличии внешнего магнитного поля и без него. Предложена интерпретация полученных зависимостей на основе представлений о макроскопической джозефсоновской среде и изменениях джозефсоновских контактов между гранулами в зависимости от плотности образцов. Установлено, что при снижении плотности образцов в контактах между гранулами происходит уменьшение ширины сужающихся джозефсоновских микромостиков вплоть до разрывов и перехода в основном к туннельным джозефсоновским переходам типа сверхпроводник—изолятор—сверхпроводник.

Широко изучаемые в настоящее время металлооксиды с высокой температурой T_c перехода в сверхпроводящее состояние (ВТСП) в виде керамики обладают свойствами макроскопической джозефсоновской среды. Представляя важность установления природы межгранульных контактов для создания модели, способной отразить многообразие закономерностей новых материалов, уже авторами первых работ предполагалась реализация межгранульных переходов типа $S-N-S$ в керамике $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [1-3].

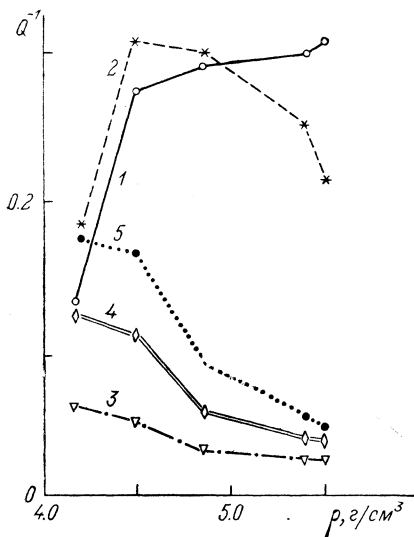
Сосредоточив внимание на анализе вольт-амперных характеристик и температурных зависимостей критического тока, исследователи в последнее время делают противоречивые заключения о характере джозефсоновских контактов [4, 5] и даже выражают сомнение в возможности установления природы межгранульных связей по этим зависимостям [6]. В то же время известно, что нерезонансное поглощение электромагнитной энергии весьма чувствительно к наличию слабых связей в керамике $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, и, на наш взгляд, открывает возможности установить их характер. Кроме того, использование бесконтактного метода изучения слабых связей в ВТСП может позволить расширить диапазон исследуемых связей по их силе, изучить их как до порога перколяции, так и после этого порога.

Для изучения потерь высокочастотной (ВЧ) электромагнитной энергии в поликристаллических образцах $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ используется индукционная методика и исследуются потери индукционных токов на частоте $f=2.525$ МГц. На этой частоте глубина проникновения электромагнитного поля в образец составляет в нормальном состоянии несколько миллиметров, а в сверхпроводящем — десятки доли миллиметра [7], что позволяет рассматривать потери в большом объеме образца, а не только на его поверхности.

В наших исследованиях использовались керамические однофазные образцы, выполненные по единой технологии горячего прессования и

различающиеся плотностью ρ , изменяющейся в интервале $4 \div 5.5 \text{ г/см}^3$ за счет различного давления прессования. Во всех образцах начало перехода в сверхпроводящее состояние сохранялось практически постоянным $T_{\text{сн}} \sim 92 \text{ К}$. Различия наблюдались лишь в расширении резистивного перехода от $\Delta T_c = 1 \text{ К}$ до $\Delta T_c = 1.9 \text{ К}$ при снижении плотности. В нормальном состоянии для всех образцов наблюдался «металлический» характер изменения сопротивления R по постоянному току с температурой T , т. е. $dR/dT > 0$.

Характер изменения потерь Q^{-1} электромагнитной энергии при комнатной температуре Q_{300}^{-1} и непосредственно перед переходом в сверхпроводящее состояние Q_{92}^{-1} от плотности ρ приведены на рис. 1, кривые 1 и 2 соответственно (Q — добротность контура, индуктивность которого нагружена



образом за вычетом потерь в контуре без образца). Если для зависимости $Q_{300}^{-1}(\rho)$ наблюдается естественный монотонный рост потерь с ростом плотности образца, соответствующий повышению однородности образца и усилению связей между отдельными гранулами, то зависимость $Q_{92}^{-1}(\rho)$ немо-

Рис. 1. Изменение ВЧ-потерь Q^{-1} в зависимости от плотности ρ образцов.

1 — при комнатной температуре (Q_{300}^{-1}); 2 — в нормальном состоянии перед переходом в сверхпроводящее состояние (Q_{92}^{-1}); 3 — в сверхпроводящем состоянии до включения магнитного поля (Q_{77}^{-1}); 4 — в остаточном поле намагничивания при снижении внешнего магнитного поля до нуля ($Q_{H=0}^{-1}$); 5 — во внешнем магнитном поле напряженностью 170 Э ($Q_{H=170}^{-1}$).

тонна с максимумом, лежащим в интервале $\rho \sim 4.5 \div 4.8 \text{ г/см}^3$. При этом обращает на себя внимание тот факт, что dQ^{-1}/dT в интервале температур $300 \div 92 \text{ К}$ меняет свой знак при $\rho \sim 5 \text{ г/см}^3$. При $\rho \leq 5 \text{ г/см}^3$ $dQ^{-1}/dT < 0$, при $\rho \geq 5 \text{ г/см}^3$ $dQ^{-1}/dT > 0$. Как отмечено в [8], подобные изменения в наклоне температурной зависимости сопротивления потерь в металлооксиде, находящемся в нормальном состоянии, наблюдаются также при изменении частоты.

В сверхпроводящем состоянии при $T = 77 \text{ К}$ потери в образце Q_{77}^{-1} монотонно падают без каких-либо особенностей с ростом плотности ρ (рис. 1, кривая 3).

Как известно, зависимость ВЧ-потерь в области слабых магнитных полей носит гистерезисный характер [9]. Важно отметить, что корреляция, установленная между гистерезисными кривыми динамической магнитной восприимчивости $\chi(H)$ и критического тока $I_c(H)$ [10], может быть распространена и на гистерезисные кривые зависимости обратной величины потерь, выражающиеся через зависимости добротности $Q(H)$.

Изменение плотности керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, сохраняя качественный ход зависимостей потерь от магнитного поля $Q^{-1}(H)$, заметно влияет на них количественно. Для примера на рис. 2 приведены зависимости $Q^{-1}(H)$ для пяти образцов, результаты исследования потерь для которых приведены на рис. 1. Результаты получены при $T = 77 \text{ К}$ при значении магнитного поля $H = 170 \text{ Э}$, в режиме включения внешнего магнитного поля после охлаждения образца до $T = 77 \text{ К}$ (режим ZFC).

Видно, что при снижении плотности ρ керамики возрастают не только ВЧ-потери Q_0^{-1} до наложения внешнего магнитного поля, но и абсолютное значение потерь $Q_{H=0}^{-1}$ в остаточном поле (т. е. при снижении магнитного поля до нуля после намагничивания в поле $H = 170 \text{ Э}$), наибольшем в проводи-

мом эксперименте. Зависимость $Q_{H=0}^{-1}(\rho)$ приведена на рис. 1, кривая 4; здесь же (рис. 1, кривая 5) приведена зависимость потерь $Q_{H=170}^{-1}(\rho)$ для образцов, помещенных в магнитном поле $H=170$ Э.

Если исключить результаты, полученные на образце с наименьшей плотностью ($\rho=4.19$ г/см³), можно заключить, что снижение плотности

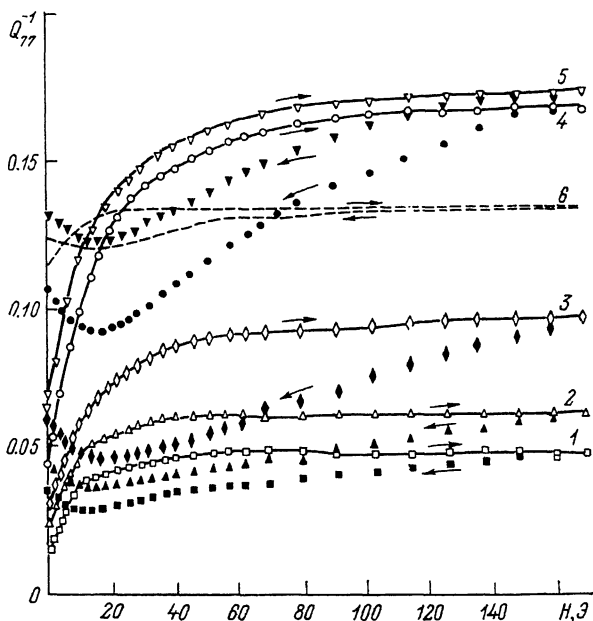


Рис. 2. Зависимость потерь Q_{77}^{-1} от величины внешнего магнитного поля H в нарастающем (светлые точки) и спадающем (темные точки) полях для образцов различной плотности.

1 — $\rho=5.5$ г/см³; 2 — 5.4; 3 — 4.75; 4 — 4.5; 5 — 4.19 и 6 — зависимость $Q^{-1}(H)$ после деградации образца с $\rho=4.5$ г/см³.

сопровождается возрастанием влияния магнитного поля на потери в образце, т. е. возрастает отношение $Q_{H=170}^{-1}/Q_0^{-1}$, одновременно с этим возрастают относительное значение потерь в остаточном магнитном поле $Q_{H=0}^{-1}/Q_0^{-1}$ и площадь, ограниченная петлей гистерезиса (рис. 3), пропорциональная полю, захваченному межгранульными прослойками. Все эти зависимости подтверждают то обстоятельство, что основной вклад в потери ВЧ-мощности в слабых магнитных полях вносят

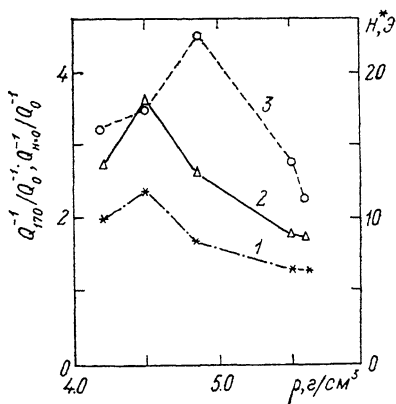


Рис. 3. Зависимости от плотности ρ образцов относительной величины потерь в остаточном поле намагничивания ($Q_{H=0}^{-1}/Q_0^{-1}$) — 1, относительной величины потерь при наложении внешнего магнитного поля напряженностью $H=170$ Э ($Q_{H=170}^{-1}/Q_0^{-1}$) — 2, положения экстремума H^* на зависимости $Q^{-1}(H)$ — 3.

слабые связи между гранулами керамики, которые при снижении плотности ослабевают. Естественно предположить, что в образце все контакты между гранулами различны по типу и по силе, однако снижение плотности приводит в среднем к ослаблению связей. При этом ослабление связей, сопровождающее снижение плотности образца, все более приближает его к порогу перколяции.

Если совместно учесть вышеприведенное замечание о корреляции гистерезисных зависимостей $I_c(H)$ и $Q(H)$, а также вывод из работы [11] о связи положения экстремума на зависимости $I_c(H)$ в спадающем магнитном поле с шириной микромостика в слабом звене связи между гранулами, можно попытаться ответить на вопрос о преимущественном типе джозефсоновского перехода при изменении плотности образца.

На рис. 3 приведена зависимость величины магнитного поля H^* , при котором наблюдается экстремум на зависимости $Q^{-1}(H)$ в спадающем магнитном поле от плотности образца ρ (кривая 3). Видно, что при снижении плотности ρ вначале наблюдается рост H^* , что может обозначать сужение ширины микромостика при снижении плотности. Таким образом, в образцах повышенной плотности можно говорить о связях между гранулами в виде джозефсоновских микромостиков. При этом, естественно, сужение микромостиков при снижении плотности должно приводить к росту ВЧ-потерь, увеличению потока, захваченного в слабых звеньях, т. е. к росту потерь в остаточном магнитном поле, что подтверждается кривыми, приведенными на этом же рисунке для $Q_{H=170}^{-1}/Q_0^{-1}$ и $Q_{H=0}^{-1}/Q_0^{-1}$. Повышение плотности образца при этом не только усиливает связь между гранулами, расширяя мостики, но может уменьшать и количество микромостиков со слабыми связями, что сопровождается уменьшением площади петель гистерезиса на зависимостях $Q^{-1}(H)$. Естественно, что при этом в нормальном состоянии должна наблюдаться положительная крутизна зависимости потерь от температуры $dQ^{-1}/dT > 0$ (см. рис. 1).

Однако ход зависимости $H^*(\rho)$ в области $\rho < 4.7$ г/см³ (рис. 3) меняет свой характер, что может быть связано с изменением характера связи между отдельными гранулами, в частности с разрывом джозефсоновских микромостиков и появлением переходов с непосредственной (нетуннельной) проводимостью типа сверхпроводник—область с нормальной проводимостью—сверхпроводник ($S-N-S$) или переходами туннельного характера сверхпроводник—изолятор—сверхпроводник ($S-I-S$). Исходя из вышеприведенных результатов более естественно предположить появление в основном переходов туннельного характера типа $S-I-S$ при снижении плотности. Изолирующие прослойки могут образовываться из примесных и нестехиометрических фаз, локализующихся преимущественно на границах гранул порошка [12]. Тогда становится объяснимой отрицательная крутизна зависимости потерь от температуры ($dQ^{-1}/dT < 0$) для образцов с пониженной плотностью в нормальном состоянии. При этом «металлический» ход сопротивления $R(T)$ на постоянном токе не противоречит наличию в основном связей типа $S-I-S$, а только может свидетельствовать о близости образца к порогу перколяции. Поскольку при определениях электросопротивления 4-зондовым методом используются измерительные токи $\ll I_c$, достаточно единичного сверхпроводящего пути для регистрации перехода или «металлического» хода сопротивления. Кроме того, снижение слабых связей за счет расширения диэлектрической прослойки между гранулами в образце с плотностью $\rho = 4.19$ г/см³ приводит к ослаблению влияния магнитного поля на $Q_{H=170}^{-1}/Q_0^{-1}$ и относительных потерь в остаточном магнитном поле $Q_{H=0}^{-1}/Q_0^{-1}$, а также к уменьшению площади, охватываемой петлей гистерезиса в зависимости $Q^{-1}(H)$, в силу увеличивающейся проницаемости диэлектрических прослоек между гранулами.

Интересно отметить, что процессы деградации керамики с пониженной плотностью при контакте с водой сопровождаются не только дальнейшим их приближением к порогу перколяции, но могут их выводить за пределы этого порога (кривая *b* на рис. 2). При этом происходит снижение ВЧ-потерь одновременно с уменьшением площади петли гистерезиса на зависимости $Q^{-1}(H)$. В последнем случае сверхпроводимость сохраняется лишь в отдельных гранулах, на что указывают магнитные измерения при отсутствии сверхпроводящего перехода в резистивных измерениях.

Таким образом, как показывают исследования ВЧ-поглощения, в зависимости от технологии изготовления образцов металлооксидов в виде

керамики тип слабых связей может измениться. В образцах $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ повышенной плотности наблюдаются в основном переходы с непосредственной, не туннельной, проводимостью в виде сужающихся джозефсоновских мостиков. В образцах пониженной плотности в основном наблюдаются переходы типа $S-I-S$. Рассматривая процесс в динамике, необходимо отметить, что снижение плотности металлооксида приводит сначала к уменьшению ширины сужающихся мостиков с дальнейшим их разрывом и постепенным переходом к связям типа $S-I-S$, а от них — к порогу перколяции и даже выходу за него.

Список литературы

- [1] Варлашкин А. В., Васильев А. Л., Головашкин А. И. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. (Приложение). С. 59—62.
- [2] Свистунов В. М., Ревенко Ю. Ф., Григуть О. В., Таренков В. Ю. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 2. С. 584—587.
- [3] Nieuwenhuys G. J., Friedmann T. A., Rice J. R. et al. // Sol. St. Comm. 1988. V. 67. N 3. P. 253—256.
- [4] Nicolsky R. // Cryogenics. 1989. V. 29. N 3A. P. 388—391.
- [5] Yu X., Sayer M. // J. Canad. Ceram. Soc. 1989. V. 58. N 4. P. 56—60.
- [6] Bunyre S. S., Meisels R., Shen Z. X., Caplin A. O. // Nature. 1989. V. 341. N 6244. P. 725—727.
- [7] Gasparov V. A., Huguenin R., Pavund D., Maas J. // Sol. St. Comm. 1989. V. 69. N 12. P. 1147—1151.
- [8] Дмитриев В. М., Офицеров М. Н., Пренцлау Н. Н. // Физика низких температур. 1990. Т. 16. № 3. С. 387—389.
- [9] Аронов И. Е., Кириченко А. Я., Крохин А. А., Черпак Н. Т. // Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. Киев: ИМФ АН УССР, 1989. С. 95—99.
- [10] Долгин А. М., Смирнов С. Н. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1989. Т. 2. № 12. С. 104—107.
- [11] Aomine T., Tsuru K. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 12. P. L2013.
- [12] Антонова В. В., Загоскин В. Т., Литвиненко Ю. Г. и др. Проблемы сверхпроводимости. Препринт Института металлофизики АН УССР. Киев, 1988. С. 5—6.

Институт радиофизики и электроники
АН УССР
Харьков
Институт монокристаллов
Харьков

Поступило в Редакцию
2 июля 1990 г.
В окончательной редакции
5 ноября 1990 г.