

Влияние содержания серебра на механические и электрические свойства ВТСП-керамики YBaCuO/Ag

© Л.К. Марков, Т.С. Орлова, Н.Н. Песчанская, Б.И. Смирнов, Ю.П. Степанов, В.В. Шпейзман

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

E-mail: shpeizm.v@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 4 февраля 2003 г.)

Показано, что добавка 3–5 wt.% серебра в сверхпроводящую керамику YBaCuO приводит к заметному увеличению ее микропластичности и прочности. Получены температурные спектры скоростей микропластической деформации для керамик YBaCuO/Ag с содержанием серебра 0, 1.6, 2.9, 4.2 и 7.6 wt.%. Обсуждается структура спектров, а также связь одного из пиков со сверхпроводящим переходом. Рассмотрены особенности вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов, охлажденных в магнитном поле. Показано, что положение восходящей ветви ВАХ зависит от точки старта ВАХ, что может быть использовано для фиксации двух или более устойчивых положений ячейки памяти на основе высокотемпературных сверхпроводников.

К существенным недостаткам высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), ограничивающим их практическое применение, относятся, в частности, их неудовлетворительные механические свойства, а именно: малая прочность и трещиностойкость, неспособность к заметной пластической деформации и, как следствие, невозможность применения механической обработки и опасность хрупкого разрушения изделий из ВТСП [1,2]. Поэтому особое значение приобретают попытки создания и исследования ВТСП-материалов с улучшенными механическими свойствами. Традиционно одним из основных путей в этом направлении является легирование ВТСП с целью повышения прочности и пластичности при сохранении (или улучшении) электрических характеристик. Добавление серебра в процессе приготовления ВТСП-керамик было одним из первых таких приемов, поскольку серебро улучшает диффузию кислорода, способствуя сохранению сверхпроводимости. Кроме того, серебро снижает сопротивление ВТСП-материалов в нормальном состоянии и уменьшает их контактное сопротивление. Повышение прочности и вязкости разрушения (критического коэффициента трещиностойкости K_{Ic}) с увеличением содержания Ag в композитах YBaCuO/Ag отмечалось в [3–5]. В [6] наблюдалось уменьшение влияния одноосного сжатия на вольт-амперные характеристики (ВАХ) легированных серебром образцов. Предполагалось, что серебро как мягкий металл может снижать локальные напряжения на границах зерен, а также способствовать возникновению внутренних дальнедействующих полей напряжений в образце. Авторы [5] исследовали также изменение механических свойств (прочности, вязкости разрушения) в зависимости от способа введения Ag (перемешивание YBaCuO с металлическим порошком Ag или выдерживание в растворе AgNO₃).

Измерения критической температуры сверхпроводящего перехода T_c и критической плотности тока j_c для ВТСП с серебром проводились многократно, однако результаты различных авторов не всегда согласуются

между собой. Так, в [5,7,8] T_c с увеличением содержания Ag слегка возрастала (на 2–3 К), а затем при концентрации Ag 8–10 wt.% падала. В [9] изменений T_c при добавлении в YBaCuO серебра не было обнаружено. Критический ток при 77 К после легирования возрастал в [5,10], не изменялся в [11] и изменялся немонотонно в [6].

В настоящей работе основное внимание уделено не исследовавшейся ранее микропластичности соединений YBaCuO/Ag: были сняты спектры скоростей микропластической деформации образцов ВТСП-керамики с содержанием Ag от 0 до 15 wt.% в интервале температур от 77 до 300 К. Измерения проводились с использованием лазерного интерферометра [12]. Исследовались также прочность образцов при сжатии, ВАХ при 77 К и гистерезис ВАХ образцов с захваченным магнитным потоком, обнаруженный в [13,14].

1. Экспериментальная методика

Образцы YBaCuO и YBaCuO/Ag изготавливались по следующей технологии. Порошки Y₂O₃, BaCO₃ и CuO смешивались в соотношении Y:Ba:Cu = 1:2:3, тщательно перетирались и прессовались в таблетки размером 4 × 4 × 8 mm. Для получения образцов с серебром готовые таблетки YBaCuO снова перетирались с добавлением порошка AgNO₃. Далее из этой смеси прессовались таблетки YBaCuO/Ag с различным содержанием Ag. Все заготовки дважды отжигались в кислороде при температуре 1200 К в течение 6 h с промежуточным размальванием и прессованием. После этого таблетки разрезались на образцы размером 2 × 2 × 4 mm. Для электрических измерений вдоль длинной оси наносились индиевые контакты. При снятии ВАХ ток задавался стабилизированным источником П138, напряжение измерялось микровольтметром В7-21.

Измерение прочности при сжатии осуществлялось на универсальной испытательной машине Instron 1342 при

комнатной температуре. Скорость перемещения подвижного захвата машины составляла 0.2 mm/min.

При исследовании микропластичности для регистрации скорости микропластической деформации $\dot{\epsilon}$ применялась методика с использованием лазерного интерферометра, что позволяло проводить измерения при изменении длины образца на $\Delta l \geq 0.15 \mu\text{m}$ [12]. Интерферограмма состояла из участков синусоиды, частота которой пропорциональна скорости, а число периодов колебаний — величине деформации. Как правило, образец охлаждался до 77 К и нагружался до напряжений σ^* , в 10–20 раз меньших разрушающих. После прохождения деформации, необходимой для определения скорости, образец разгружался, нагревался до следующей температуры, при которой он снова нагружался до σ^* и вновь измерялась $\dot{\epsilon}$, и т.д. Скорость деформации определялась по интерферограмме при каждой температуре в идентичных условиях — после уменьшения длины нагруженного образца на $\Delta l = 0.3 \mu\text{m}$. Использование деформационной, а не временной базы измерений скорости микродеформации (как, например, в [15]) связано со сложной формой начальной стадии кривой деформации (ползучести) в области малых напряжений (в частности, с наличием задержки деформации в ряде случаев) [12].

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Микропластичность и прочность. На рис. 1, *a–e* приведены спектры скоростей малых неупругих деформаций образцов YBaCuO/Ag с различным содержанием серебра. Видно, что они сильно различаются по величинам скоростей деформации. То же можно сказать и о величине деформации. Поскольку времена выдержки под нагрузкой для разных температур различались несильно, деформация была, очевидно, тем больше, чем больше измеряемая скорость деформации. Суммарную деформацию, испытываемую образцом в ходе последовательных нагружений при разных температурах (без учета последующих разгрузок, приводящих к полному или частичному возврату деформации [15]), можно условно представить как сумму измеренных скоростей, умноженную на некоторое среднее время нагружения. Для равного числа точек на кривых суммарная деформация может быть численно оценена из сравнения площадей под кривыми $\dot{\epsilon}(T)$ для разных температур. Указанная выше закономерность (увеличение скорости и величины деформации с ростом содержания Ag) хорошо прослеживается на рис. 1, *a–d*, т.е. до концентраций Ag $\sim 5 \text{ wt.}\%$. При большей концентрации Ag измеренная величина скорости уменьшается. Это может быть связано с реальным уменьшением скорости из-за структурных особенностей материала с повышенным содержанием Ag. Однако возможно и альтернативное объяснение: скорость $\dot{\epsilon}$ на начальной стадии нагружения увеличилась настолько, что во время измерения $\dot{\epsilon}$ происходит уже затухание деформации, т.е. ситуация близка

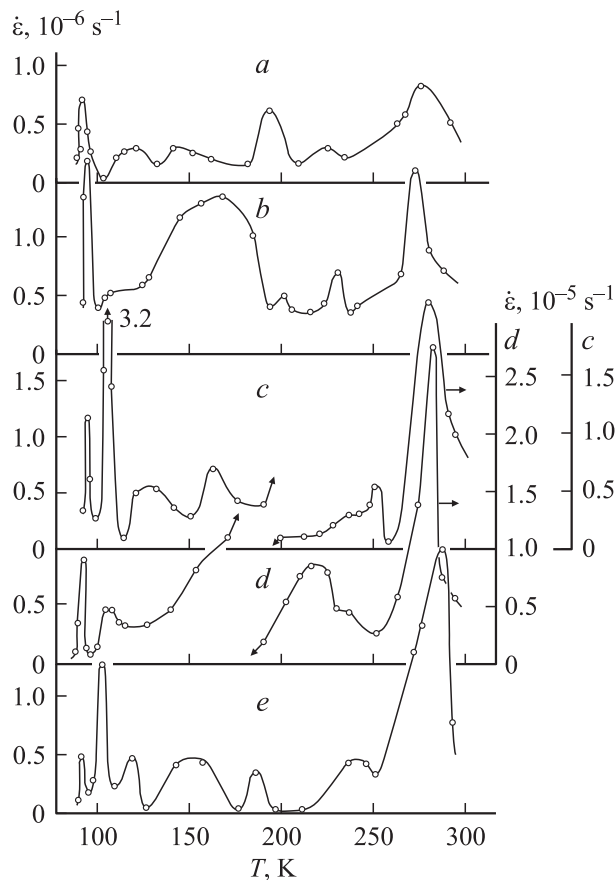


Рис. 1. Температурные спектры скоростей микропластической деформации сверхпроводящей керамики YBaCuO/Ag с содержанием серебра 0 (*a*), 1.6 (*b*), 2.9 (*c*), 4.2 (*d*) и 7.6 wt.% (*e*).

к исчерпанию микропластичности [12]. Как показано в [6], в области малых концентраций Ag заметно и влияние сжимающей нагрузки на ВАХ образцов, в то время как при большей концентрации это влияние отсутствует.

В [6,12] показано, что для спектра скоростей микропластических деформаций в керамических образцах YBaCuO, имеющих разную структуру и различное содержание кислорода, в интервале температур 77–300 К характерны три основных пика: в области сверхпроводящего перехода $T_c \approx 90 \text{ K}$; при 250–270 К и в промежутке между ними (в последнем случае проявляется один или два пика, не имеющих постоянного положения по температуре). Похожая, но с некоторыми особенностями картина наблюдается и для образцов YBaCuO/Ag. Пик $\dot{\epsilon}$ при T_c обнаружен для всех образцов, однако при легировании Ag у этого пика появляется спутник при 100–105 К. При этом для образца с 1.6 wt.% Ag второй пик только намечается, а для образцов с 2.9 и 7.6 wt.% Ag он значительно превосходит по амплитуде пик при T_c . Как показано в [12,15], максимум зависимости $\dot{\epsilon}(T)$ означает появление или исчезновение некоторого механизма торможения деформации. Так, максимум при T_c связывается с известным для металлических сверх-

Таблица 1. Прочность образцов YBaCuO/Ag с различным содержанием Ag

Содержание Ag, wt.%	σ , МПа
0	146.3 ± 6.2
1.6	149.8
2.9	155.7
7.6	226.9

проводников ускорением движения дислокаций вследствие выключения электронной составляющей их торможения при переходе в сверхпроводящее состояние. Это приводит к увеличению частотного множителя в выражении, определяющем скорость термоактивационного отрыва дислокаций от препятствий [16].

Аномалии вблизи T_c наблюдались также при исследовании внутреннего трения образцов YBaCuO, температурных зависимостей модуля упругости, коэффициента линейного расширения, кривых дифференциальной сканирующей калориметрии [8,17–19]. При этом иногда отмечалось появление второго пика при 115 К, особенно заметного для образцов с Ag [8]. Следует, однако, заметить, что в некоторых работах температурные зависимости упругих характеристик не обнаруживали особенностей вблизи T_c [20].

Поведение пика при 250–270 К согласуется со сказанным выше для общего уровня скоростей деформации: его амплитуда растет с увеличением концентрации Ag до ~ 5 wt.%, а затем уменьшается. Резкое увеличение скорости деформации с температурой начинается для YBaCuO/(2.9 или 4.2 wt.%)Ag с ~ 200 К. Закономерностей в появлении пика (пиков) в температурной области между T_c и 250 К выявить не удалось: он может иметь разную амплитуду, быть узким и широким, не обладает стабильностью по температуре.

Увеличение скорости и величины микропластической деформации с ростом содержания Ag сказывается также и при измерении прочности. Если считать, что с повышением температуры в области пиков спектра „размораживаются“ некоторые подвижные элементы структуры [15] (кроме пика при T_c , который, наоборот, соответствует „замораживанию“), а прочность определяется интегральной деформационной (релаксационной) способностью материала, то прочность должна быть тем выше, чем выше уровень скоростей деформации при $T \leq T^*$ (T^* — температура измерения прочности). Как видно из табл. 1, прочность при комнатной температуре действительно растет с увеличением концентрации Ag (особенно значительно при больших концентрациях). Последнее, возможно, свидетельствует в пользу высказанного выше предположения о том, что спектр для YBaCuO с 7.6 wt.% Ag соответствует условиям измерения скорости деформации на стадии исчерпания микропластичности после относительно большой начальной деформации.

2.2. ВАХ образцов YBaCuO/Ag с захваченным магнитным потоком. Как было показано ранее [13,14], характерной чертой многих ВТСП-керамик, содержащих захваченный магнитный поток внутри зерен, является наличие гистерезисной петли ВАХ в области малых токов. Указанный эффект объяснялся в [13,14] перераспределением захваченного потока и наблюдался, в частности, для образцов керамики, легированной серебром, причем иногда он был настолько ярко выражен, что образец после начального участка ВАХ при дальнейшем увеличении тока полностью восстанавливал сверхпроводящее состояние, и можно было говорить о двух значениях критического тока I_c [14]. На рис. 2 изображены ВАХ образца, содержащего 10 wt.% Ag. Стрелками показано направление изменения тока: увеличение (стрелка вверх) и уменьшение (стрелка вниз). Кривая 1 соответствует первоначальному увеличению тока через сверхпроводник. При некотором значении тока I_f происходит срыв по напряжению из точки А в точку В, после чего напряжение вновь возрастает с ростом I , но уже по новой кривой ВС. Возвращение в исходное состояние осуществляется по плавной кривой 2. Петля замыкается в точке с абсциссой I_s , близкой к критическому току I_c . Превышение током значений I_f не приводит к изменению вида нижней ветви петли гистерезиса. Однако, если при уменьшении тока ниже I_s остановиться в точке со значением $I \leq I_s$, а затем вновь увеличивать его, петля следующего цикла будет определяться конкретным значением величины I . Петля сужается тем больше, чем ближе точка остановки тока к I_s (кривые 3, 4 на рис. 2). Возврат после срыва всегда происходит по фиксированной кривой 2. Если же конечное значение тока в незамкнутом цикле превосходит значение I_s ($I > I_s$), то петля исчезает и ВАХ совпадает с кривой 2 в обоих направлениях. Отметим,

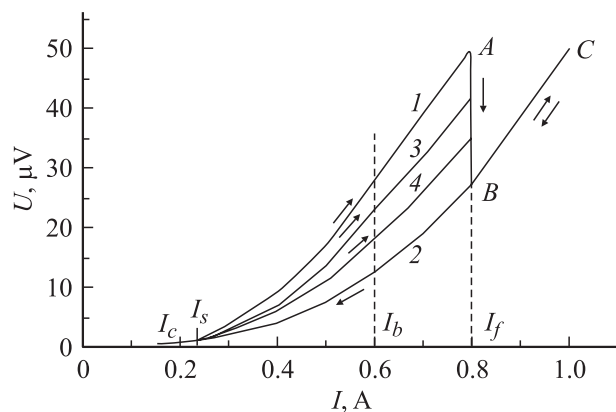


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики образца YBaCuO с 10 wt.% Ag после его охлаждения в магнитном поле 25 Ое. 1–2 — исходная ВАХ: I_s — стартовая точка петли гистерезиса, I_f — точка срыва. I_b — выбранное базовое положение для возврата к исходной (1) и получения промежуточных (3, 4) восходящих ветвей петли гистерезиса ВАХ, определяемых импульсами, приведенными в табл. 3.

что описанное выше поведение ВАХ образцов с захваченным магнитным потоком может быть использовано в чрезвычайно простых и удобных устройствах хранения информации.

Попытки создания элементов памяти, основанных на ВТСП-образцах, предпринимались ранее. Так, в работе [21] предполагается использовать исследованный авторами эффект подавления критического тока в ВТСП, возникающий при прохождении через образец транспортных токов, значительно превышающих критические. Однако данный способ требует больших значений токов, что нежелательно, так как возможно сильное влияние в этой области тепловых процессов. Перезапись информации в данном случае осложняется необходимостью предварительного уничтожения записанного ранее, что может быть достигнуто нагреванием образца до температур выше критической, что крайне неудобно.

Способ, предлагаемый в [22], использует гистерезис критического тока ВТСП-материалов со слабыми связями в циклически изменяющихся магнитных полях. Наблюдаемое поведение критического тока, по мнению авторов [22], обусловлено гистерезисом внутризеренной намагниченности сверхпроводника. Поле, вызванное намагниченностью зерна, складываясь на слабосвязанных границах зерен с внешним полем, существенно влияет на величину локального критического тока данного контакта Джозефсона. Изменяя амплитуду магнитного поля, можно достичь разных значений намагниченности зерна, а следовательно, и критического тока, что используется для записи информации. При реализации этого способа элемент памяти помещается в магнитное поле, в зависимости от величины которого происходит различное намагничивание зерен сверхпроводника. Информация содержится в значении критического тока, измеряющегося в некотором поле, меньшем, чем поле записи. Величина критического тока существенным образом зависит от величины намагниченности зерна. Обладая рядом преимуществ (например, возможностью записи большого числа значений в ячейку памяти), указанный способ основывается на записи информации магнитным полем, что создает существенные технологические трудности. Реализация его осложнена еще и тем, что считывание хранящейся информации производится путем измерения электрических характеристик.

В то же время наличие петли гистерезиса ВАХ сверхпроводника с захваченным магнитным потоком позволяет при комбинации некоторого базового тока I_b , лежащего в промежутке (I_s, I_f) , с переменными по величине импульсами ΔI получать разные значения напряжения на ВТСП, соответствующие различным устойчивым состояниям ячейки. Для удержания ячейки в заданной точке на определяемой предысторией ветви ВАХ необходим постоянный электрический ток I_b . Его значение, как отмечалось выше, должно находиться в пределах петли гистерезиса. Переводить сверхпроводник с одной ветви ВАХ на другую можно с помощью импульсов, выводящих сверхпроводник за пределы гистерезиса ВАХ.

Таблица 2. Запись информации в ячейку памяти в режиме двух устойчивых состояний: $\Delta I_1 > (I_f - I_b)$ и $\Delta I_2 = -I_b$

$\Delta I_1, A$	$\Delta I_2, A$	$U, \mu V$
0.4	–	12
–	–0.6	28

Таблица 3. Запись информации в ячейку памяти в режиме четырех устойчивых состояний: $\Delta I'_1 > (I_f - I_b)$ и $-I_b \leq \Delta I'_2 \leq (I_s - I_b)$

$\Delta I'_1, A$	$\Delta I'_2, A$	$U, \mu V$
0.4	–0.6	28
0.4	–0.5	23
0.4	–0.43	18
0.4	–0.35	12

Состояние ячейки (напряжение U при заданном токе I_b) является содержанием записанной информации. Импульсы тока меньшей величины, не выводящие ВТСП за пределы гистерезиса, а также изменение базового тока до значений $I_b > I_f$ или $I_b < I_s$ делают невозможным запись информации.

С целью записи информации в режиме двух устойчивых положений необходимо и достаточно использование двух импульсов: $\Delta I_1 > (I_f - I_b)$ и $\Delta I_2 = -I_b$. Величина первого импульса выбрана из того условия, чтобы суммарный ток через сверхпроводник превышал значение тока срыва I_f , что гарантирует установку ячейки в положение со значением, находящимся на кривой 2. Аналогично импульс ΔI_2 устанавливает ячейку в устойчивое положение на кривой 1, так как суммарный ток через ячейку в импульсе равен нулю. В этом случае используются только крайние ветви гистерезиса ВАХ сверхпроводника. С целью записи информации в режиме нескольких (более двух) устойчивых положений используются два последовательных импульса $\Delta I'_1 = \Delta I_1$ и $\Delta I'_2$, определяемый неравенством $-I_b \leq \Delta I'_2 \leq (I_s - I_b)$. В этом случае первый импульс подготавливает ячейку к записи, устанавливая ее в положение на кривой 2, откуда можно попасть на любую из имеющихся промежуточных ветвей ВАХ. Данная подготовка необходима для однозначной записи информации. Сама запись производится вторым импульсом $\Delta I'_2$, выбранным из того условия, чтобы суммарный ток попал в интервал $[0; I_s]$, при этом его значение определяет выбор ветви ВАХ в промежутке между кривыми 1 и 2. Следовательно, амплитуда импульса ΔI_2 определяет записанную ячейкой информацию. Как видно, процесс записи информации максимально упрощен и удобен. Образец требует лишь однократной предварительной обработки магнитным полем (охлаждения в нем), дальнейшая запись и считывание производятся только с помощью электрических импульсов. Причем, если обра-

зец после первоначального участка ВАХ и срыва по напряжению восстанавливает сверхпроводящее состояние, что часто наблюдалось в легированных серебром образцах [13], указанный элемент может быть особенно полезен для создания логических элементов, в которых за нуль удобно принять нулевое напряжение на образце, за единицу — любое отличное от нулевого напряжение.

В настоящей работе эксперименты проводились на керамике состава $YBaCuO/Ag$ с малым критическим током, чтобы избежать возможного влияния разогрева в контактах. Размеры образца составляли $3 \times 3 \times 7$ мм. Магнитное поле величиной 25 Ое вводилось в образец FC-методом (охлаждение в поле). В результате захвата магнитного поля образцом его критический ток уменьшался с 0.76 до 0.22 А. Характерные точки петли гистерезиса имели значения $I_s = 0.25$ А, $I_f = 0.8$ А (рис. 2). Исходя из этого было выбрано значение $I_b = 0.6$ А. Работа ячейки памяти проиллюстрирована с помощью табл. 2 и 3, в левой части которых содержатся значения используемых импульсов, а в правой — значения напряжения на ячейке, полученные в результате прохождения импульсов. Как видно из табл. 2 и 3, ячейка может находиться в двух крайних положениях (табл. 2) либо в любом промежуточном, включающем границы (табл. 3).

Таким образом, легированная серебром керамика обладает более высокими механическими свойствами, такими как прочность и скорость микропластической деформации, что обуславливает ее большую технологичность. Наличие гистерезиса ВАХ в образцах с захваченным магнитным потоком позволяет использовать их наряду с нелегированными образцами в ячейках памяти с двумя и более устойчивыми положениями.

Список литературы

- [1] T. Shoji, Y. Tazava. *Mater. Sci. Eng. A* **143**, 1/2, 241 (1991).
- [2] Q. Ni, A. Li, Q. Kong. *Chinese Phys. Lett.* **6**, 7, 321 (1989).
- [3] J.P. Singh, H.J. Leu, R.B. Poepell, E. Van Voorhees, G.T. Goudey, K. Winsley, D. Shi. *J. Appl. Phys.* **66**, 7, 3154 (1989).
- [4] D. Lee, K. Salama. *Jap. J. Appl. Phys.* **29**, 11, L2017 (1990).
- [5] J. Joo, J.-G. Kim, W. Nah. *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 645 (1998).
- [6] Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, Ю.П. Степанов, С.П. Чернова. *ФТТ* **32**, 4, 1031 (1990).
- [7] Y. Nishi, S. Moriya, Sh. Tokunaga. *J. Mat. Sci. Lett.* **7**, 6, 596 (1988).
- [8] М.В. Галусташвили, Д.Г. Дрияев, И.А. Политов, А.В. Рустамбеков, З.К. Саралидзе, Г.А. Цинцадзе, М.А. Чубабрия. Тез. 1-го Всесоюз. совещ. по высокотемпературной сверхпроводимости. Харьков (1988). Т. 2. С. 140.
- [9] Y. Saito, T. Noji, A. Endo, N. Higuchi, K. Fujimoto, T. Oikawa, A. Hattori, K. Furuse. *Jap. J. Appl. Phys.* **26**, 5, L832 (1987).
- [10] Z. Su, T. Zhao, S. Sun, Z. Chen, X. Chen, Q. Zhang. *Solid State Commun.* **69**, 11, 1067 (1989).
- [11] P. Singh, D. Shi, D.W. Capone. *J. Appl. Phys. Lett.* **53**, 3, 237 (1988).
- [12] Н.Н. Песчанская, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, П.Н. Якушев. *ФТТ* **30**, 11, 3503 (1988).
- [13] Л.К. Марков, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **33**, 11, 3308 (1991).
- [14] Л.К. Марков, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **35**, 11, 3008 (1993).
- [15] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, В.В. Шпейзман, А.Б. Синани, В.А. Берштейн. *ФТТ* **41**, 5, 848 (1999).
- [16] В.И. Старцев, В.Я. Ильичев, В.В. Пустовалов. Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах. Металлургия, М. (1975). 328 с.
- [17] А.И. Головашкин. *УФН* **152**, 4, 553 (1987).
- [18] Ю.А. Буренков, В.И. Иванов, А.Б. Лебедев, Б.Л. Баскин, Б.К. Кардашев, С.П. Никаноров, Ю.П. Степанов, В.Г. Флейшер, В.Н. Варюхин, О.И. Дацко, Л.В. Резников. *ФТТ* **30**, 10, 3188 (1988).
- [19] Ю.Ф. Горин, Л.Л. Нугаева, Л.Я. Кобелев, Ю.С. Кузнецов, Ю.А. Лобанов. *ФММ* **66**, 1, 202 (1988).
- [20] M. Saint-Paul, J.L. Tholence, P. Monceau, H. Noel, J.C. Levet, M. Potel, P. Goegeon, J.J. Capponi. *Solid State Commun.* **66**, 6, 641 (1988).
- [21] П.П. Безверхий, Н.А. Боголюбов, В.Г. Мартынец. *СФХТ* **3**, 3, 469 (1990).
- [22] K. Kwasnitza, Ch. Widmer. *Cryogenics* **29**, 11, 1035 (1989).