

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

УДК 538.945+537.621

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ И ЗОЛЬ–ГЕЛЬ ОБРАЗЦОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$

© 2020 г. Л. Г. Мамсурова^{1*}, Н. Г. Трусевич¹, А. А. Вишнёв¹,
К. С. Пигальский¹, Л. И. Трахтенберг^{1, 2}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: lmams@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.04.2020;

после доработки 13.04.2020;

принята в печать 20.04.2020

В рамках золь–гель технологии разработана методика синтеза мелкокристаллических высокотемпературных сверхпроводников состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ ($T_c = 91.5$ K), включающая поэтапные отжиги образцов в таблетированном виде при температуре отжига $T_{\text{отж}} = 750^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона. Имея одинаковую микроструктуру со средним размером кристаллитов $\langle D \rangle = 200$ нм, золь–гель образцы демонстрируют различные магнитные и термодинамические свойства в зависимости от количества стадий отжига в аргоне. Сравнение характеристик для золь–гель и механоактивированных мелкокристаллических образцов того же состава позволили сделать предположение о реализации в золь–гель образцах неполного атомного упорядочения после первой стадии отжигов с увеличением степени структурного упорядочения в процессе последующих двух стадий. Это обстоятельство может явиться главной причиной изменения физических характеристик структурированных на наноуровне золь–гель образцов высокотемпературных сверхпроводников в зависимости от количества отжигов в атмосфере аргона.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводники, золь–гель метод, структурная неоднородность, намагниченность, магнитная восприимчивость, теплоемкость.

DOI: 10.31857/S0207401X20120109

ВВЕДЕНИЕ

Исследования, проведенные ранее (см., например, [1, 2]), показали, что в мелкокристаллических образцах высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, синтезированных с использованием методов механохимии применительно к исходной смеси оксидов Y_2O_3 , BaO_2 и CuO , реализуется необычное поведение физических характеристик. Установлено [2], что основной причиной такого поведения является стабилизация в мелкокристаллических механоактивированных образцах с размерами кристаллитов $\langle D \rangle = 0.4\text{--}2$ мкм состояния кристаллической структуры с неполным атомным упорядочением.

В настоящей работе реализован альтернативный способ синтеза мелкокристаллических ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с использованием на первом этапе золь–гель технологии (нитратно-цитратный вариант с применением лимонной кислоты и этилендиамина). Главной целью настоящего исследования

стало сравнение реализующихся физических характеристик золь–гель и механоактивированных, оптимально допированных кислородом образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$.

Известно, что одной из наиболее распространенных причин различного поведения физических свойств образцов является наличие в них примесных фаз. Известно также, что в механоактивированных образцах – это, прежде всего, наномол железа от металлических барабана мельницы и шаров. В золь–гель образцах наиболее вероятной примесью при использовании пониженных температур синтеза является образующееся соединение BaCuO_2 , как промежуточный продукт реакции. Оба вида примесей являются магнитными и потому влияют в первую очередь на поведение магнитных характеристик.

Существует и другая причина, которая также может привести к изменению физических свойств. В наших прежних работах [1–3] было установлено,

что наличие в механоактивированных образцах выраженной структурной неоднородности — таковой, что размер области структурной однородности оказывается соизмеримым с двумя основными характерными параметрами сверхпроводников (глубиной проникновения магнитного поля (λ) и длиной когерентности (ξ)) — влечет за собой размерные эффекты, отчетливо проявляющиеся как в магнитных, так и в термодинамических свойствах. В связи с вышесказанным, в настоящей работе для двух типов образцов (золь—гель и механоактивированных) проведены сравнительные исследования намагниченности, $M(H)$, в постоянных магнитных полях до 6 кЭ, магнитной восприимчивости, $\chi_{ac}(T)$, в переменном магнитном поле малой амплитуды ($h = 3$ Э) и удельной теплоемкости, C/T , в зависимости от T в области температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ОБРАЗЦОВ

Отметим, что механоактивированные образцы отличались друг от друга средними размерами кристаллитов: $\langle D \rangle = 0.4$ мкм (образец № 1'), 1 мкм (образец № 2') и 2 мкм (образец № 3'), поскольку были синтезированы при разных температурах отжига: $T_{отж} = 840, 900$ и 930°C соответственно. Эти образцы были приготовлены из одного и того же помола смеси исходных компонентов, поэтому содержали одинаковое количество примесной фазы. Однако ее количество настолько мало, что в рентгеновских данных она не проявлялась (в отличие от магнитных данных).

При синтезе золь—гель образцов преследовалась дополнительная цель — реализовать мелкокристаллическую микроструктуру, используя более низкую температуру отжига. Эта цель была достигнута — формирование кристаллической структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ оказалось возможным при $T_{отж} = 750^\circ\text{C}$. Как следствие, средний размер кристаллитов в таких образцах не превышал 0.2 мкм. При этом каждый из трех синтезированных образцов имел свою отличительную особенность. Процесс их синтеза начинался с отжига таблетированной золь—гель шихты в атмосфере кислорода при $T = 790^\circ\text{C}$. В результате была получена псевдокубическая несверхпроводящая фаза. (Следует отметить, что такой же результат ранее был получен в работе [4] и был назван X-фазой.) При этом рентгеновские исследования обнаружили заметное количество примесной фазы BaCuO_2 . Преобразовать псевдокубическую фазу в искомую орторомбическую сверхпроводящую удалось в результате трех дальнейших последовательных отжигов при $T_{отж} = 750^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере аргона (золь—гель образцы №№ 1, 2 и 3). После каждого такого отжига проводили процесс медленного охлаждения образцов до комнатной температуры

в атмосфере кислорода. Таким образом, удалось реализовать сверхпроводящую, оптимально допированную фазу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ с малым средним размером кристаллитов $\langle D \rangle = 200$ нм. Увеличение количества отжигов в атмосфере аргона привело к значительному уменьшению в образцах количества примесной фазы BaCuO_2 и возрастанию в них степени орторомбического искажения структуры, необходимой для реализации сверхпроводимости. Поскольку по данным электронной микроскопии средний размер кристаллитов, реализованный после первой стадии отжига в аргоне (200 нм), не менялся в процессе дальнейших отжигов при той же температуре, можно сделать вывод, что именно температура отжига $T_{отж}$, является тем параметром, который определяет средние размеры кристаллитов в исследуемых образцах. Однако магнитные исследования свидетельствуют о существенном изменении их магнитных характеристик после каждой из проведенных стадий отжигов в атмосфере аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости, χ , в переменном магнитном поле (амплитуда $h = 3$ Э, частота — 980 Гц) для трех золь—гель образцов, а также аналогичные зависимости для механоактивированных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ с различными размерами кристаллитов. Представленные на рис. 1 данные позволяют не только определить величину температуры перехода в сверхпроводящее состояние, T_c , но и получить информацию о соотношении между средним размером кристаллитов и лондоновской глубиной проникновения магнитного поля λ . Как известно, величина T_c соответствует появлению диамагнитного сигнала. Из рисунка видно, что для всех трех образцов эта величина оказалась практически одинаковой и составляет $T_c = 91.5$ К, что соответствует литературным данным для поликристаллических образцов соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$.

Полученное в работе [1] выражение, связывающее наклон линейного участка кривой зависимости $\chi_{ac}(T)$ вблизи T_c с отношением среднего (эффективного) размера кристаллитов (D_{ef}) к лондоновской глубине проникновения магнитного поля λ , позволяет при известном значении $D_{ef} = \langle D \rangle = 0.2$ мкм получить информацию о величинах глубины проникновения λ_{ab} при $T = 0$:

$$\frac{d(\chi_{ac})}{dT} = \frac{1}{4\pi} \frac{n}{24T_c} \left(\frac{2}{\gamma} + 1 \right) \left(\frac{D_{ef}}{2\lambda_{ab}(0)} \right)^2. \quad (1)$$

При использовании в выражении (1) типичных для ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ значений параметров $\gamma = 7$ и $n = 4$ были получены следующие значения λ_{ab} : 0.4, 0.24 и 0.17 мкм для золь—гель образцов

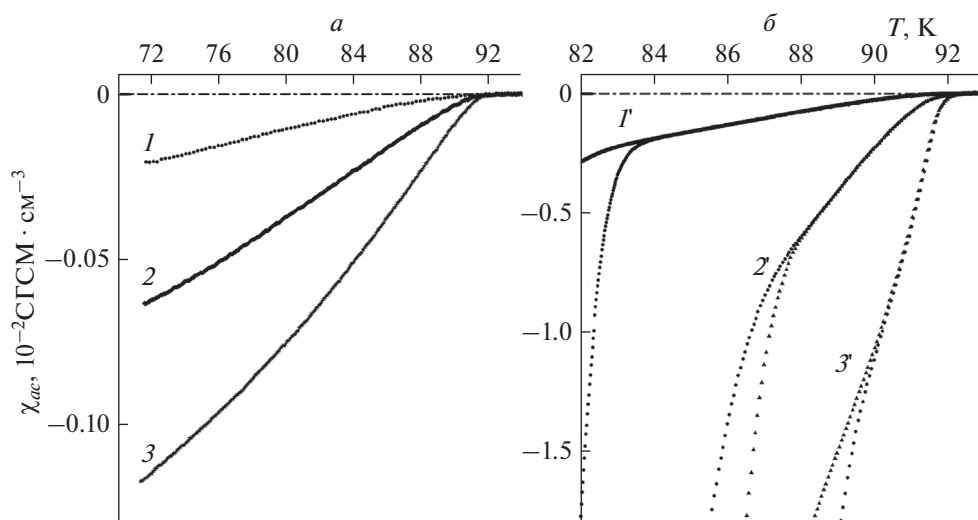


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле: *a* — данные для золь—гель образцов; цифры — номера исследуемых образцов, совпадающие с количеством стадий отжига в аргоне соответственно; *b* — данные для механоактивированных образцов № 1', № 2' и № 3' с размерами кристаллитов 0.4, 1 и 2 мкм соответственно.

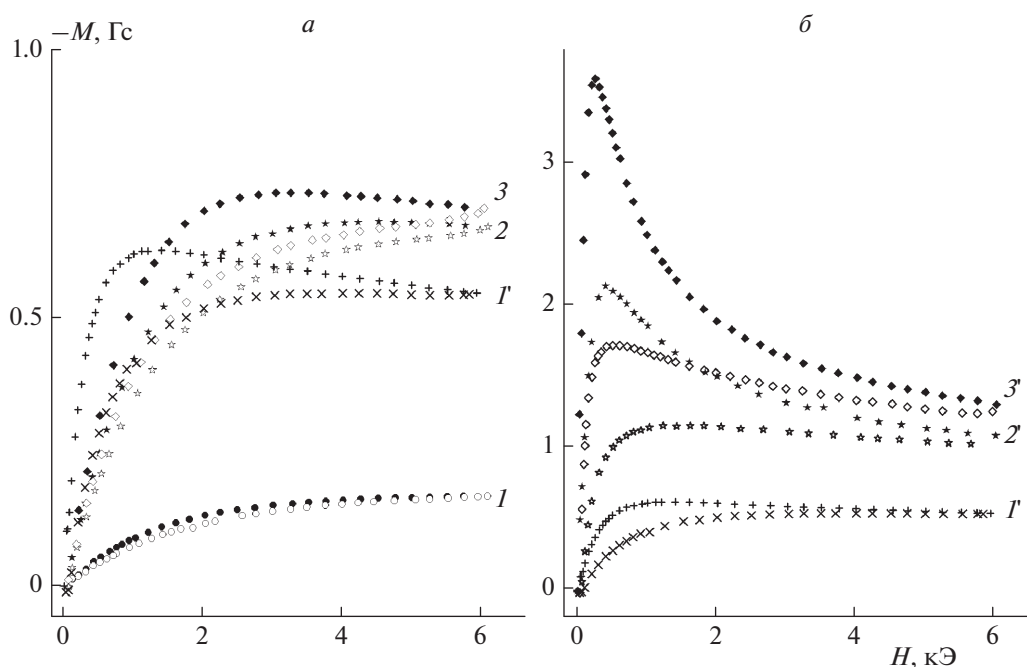


Рис. 2. Зависимость намагниченности от величины постоянного магнитного поля: *a* — данные для золь—гель образцов (для сравнения добавлены данные для механоактивированного образца № 1'); *b* — данные для механоактивированных образцов с различными размерами кристаллитов.

№ 1, № 2 и № 3 соответственно. Видно, что значения λ_{ab} уменьшаются по мере увеличения количества отжигов в аргоне, что соответствует улучшению сверхпроводящих свойств исследуемых образцов.

Полученные значения λ в исследуемых образцах подтверждаются измерениями намагниченности $M(H)$ в постоянных магнитных полях при

$T = 85 \text{ K}$ (см. рис. 2). Как известно, средние линии магнитных гистерезисов $M(H)$ (полученных при вводе и выводе магнитного поля) являются функциями основных параметров сверхпроводников: глубины проникновения магнитного поля λ и длины когерентности ξ [2]. Из рис. 2 также следует, что каждая дополнительная стадия отжига золь—гель образцов в атмосфере аргона приводит к уменьшению параметра λ .

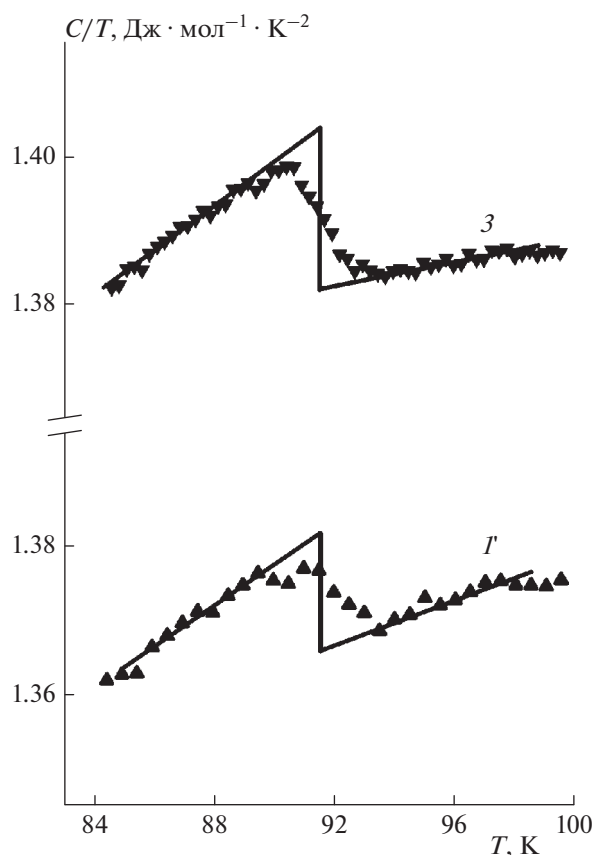


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости C/T для исследуемых золь–гель образцов (№ 3) и механоактивированного образца (№ 1'). Точки — эксперимент, сплошные линии — скачки теплоемкости.

На рис. 3 приведены результаты измерений теплоемкости в области температур перехода в сверхпроводящее состояние для золь–гель образца № 3 ($T_{\text{отж}} = 750^\circ\text{C}$, $\langle D \rangle = 0.2$ мкм) и механоактивированного образца № 1' ($T_{\text{отж}} = 840^\circ\text{C}$, $\langle D \rangle = 0.4$ мкм). Как видно из рис. 3, скачок теплоемкости (который соответствует фазовому переходу в сверхпроводящее состояние) для обоих образцов происходит практически при одинаковых температурах, хорошо согласующихся с величинами температуры T_c , определенными магнитными методами.

Однако величина скачка $\Delta C/T$ для золь–гель образца № 3 оказалась больше, что согласуется с данными измерений намагниченности для тех же образцов, как и должно быть согласно формуле Рутгерса [5]:

$$\frac{\Delta C}{T_c} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_{T_c}^2. \quad (2)$$

Из формулы (2) следует, что амплитуды скачков теплоемкости при $T = T_c$ определяются изменениями с температурой величин термодинамического критического поля H_c . Данная характеристика,

как и намагниченность, связана с величиной глубины проникновения магнитного поля λ .

Количественное сравнение намагниченности золь–гель образца № 3 и механоактивированного № 1' (см. рис. 2) показывает, что намагниченность золь–гель образца больше. Это означает, что величина λ для него меньше, а величина H_c больше, что и проявляется в увеличении скачка теплоемкости золь–гель образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенный сравнительный анализ магнитных и термодинамических свойств двух типов мелкокристаллических образцов ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ приводит к следующим выводам. Применение золь–гель технологии позволяет получать образцы, имеющие преимущество перед механоактивированными образцами. Оно выражается в меньших значениях глубины проникновения магнитного поля и, соответственно, в больших значениях термодинамического критического поля, что отвечает увеличению плотности сверхпроводящих носителей.

Вместе с тем следует отметить, что в золь–гель образцах также, как и в механоактивированных, скорее всего, присутствует эффект структурного разупорядочения в различной степени, но после третьего отжига в атмосфере аргона этот эффект становится меньше, чем в механоактивированном образце со сходными размерами кристаллитов. Такое упорядочение и влияет, по-видимому, на улучшение сверхпроводящих параметров золь–гель образцов при увеличении количества стадий отжига в аргоне.

Работа выполнена за счет субсидии Министерства науки и высшего образования (тема № 0082-2018-0003, рег. № АААА-А18-118012390045-2), а также при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 17-29-10016).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вишнёв А.А., Мамсурова Л.Г., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 11. С. 86.
2. Мамсурова Л.Г., Трусевич Н.Г., Пигальский К.С. Синтез, строение и свойства металл/полупроводник содержащих наноструктурированных композитов / Под ред. Трахтенберга Л.И., Мельникова М.Я. М.: Техносфера, 2016. Гл. 6.
3. Мамсурова Л.Г., Трусевич Н.Г., Пигальский К.С., Вишнёв А.А., Гаджимагомедов С.Х., Мурлиева Ж.Х., Палчаев Д.К., Бугаев А.С. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 9. С. 58.
4. Ruittila J., Huhtinen H., Paturi P., Stepanov Yu.P. // Physica C. 2002. V. 371. P. 90.
5. Шмидт В.В. Введение в физику сверхпроводников. Изд. 2-е, испр. и доп. М.: МЦНМО, 2000. С. 397.