

05.5

Формирование высокотемпературных сверхпроводящих слоев на границах несверхпроводящих фаз

© М.И. Петров¹, С.И. Попков^{1,2,*}, К.Ю. Терентьев¹, А.Д. Васильев^{1,2}¹ Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

* E-mail: psi@ksc.krasn.ru

Поступило в Редакцию 17 марта 2020 г.

В окончательной редакции 21 мая 2020 г.

Принято к публикации 15 июля 2020 г.

Предложен альтернативный способ синтеза образцов высокотемпературных сверхпроводников, при котором сверхпроводящие слои должны образовываться на поверхности тугоплавких гранул „зеленой фазы“ $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$, погруженных в жидкую фазу $\text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$.

Ключевые слова: ВТСП, зеленая фаза, сверхпроводящий слой.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.20.50148.18289

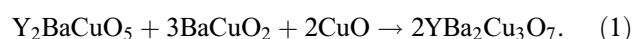
Синтез высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) структуры (1-2-3) обычно проводится методом стандартной керамической технологии [1–3]. В результате многократного перемалывания и отжига формируется искомая ВТСП-фаза. Было отмечено [4–6], что при синтезе ВТСП достаточно легко может образовываться побочная несверхпроводящая фаза — так называемая „зеленая фаза“ с химической формулой $Re_2\text{BaCuO}_5$, где Re — Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb [5,7–9]. Существует метод роста из расплава (так называемый melt growth process — MG [10,11]), который обеспечивает лучшее спекание гранул в объемных сверхпроводниках, что приводит к увеличению плотности критического тока по сравнению с таковой для традиционно полученных ВТСП. В процессе MG [10,11] ВТСП нагревают до температуры, превышающей 1000°C (выше перитектической температуры соединения), где фаза ВТСП разлагается на твердую фазу $Re_2\text{BaCuO}_5$ и жидкую фазу, состоящую из $\text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$. Затем систему охлаждают, и твердая фаза $Re_2\text{BaCuO}_5$ подвергается перитектической реакции с жидкими фазами для повторного образования соединения ВТСП [10,11].

В настоящей работе на основе метода MG [10,11] предложен способ получения несвязанных сверхпроводящих гранул в поликристалле, для этого к соединению $Re_2\text{BaCuO}_5$ ($Re = \text{Y}$ или Ho) необходимо добавить соединение $\text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$. Качественные несверхпроводящие соединения Y_2BaCuO_5 , $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$ и BaCuO_2 получают отдельно, а затем методом твердофазного синтеза получают ВТСП-фазу. При этом синтез проводится при температуре 880°C , что значительно ниже температур, указанных в работах [10,11]. При такой температуре не происходит разложения исходных составов, а ВТСП-фаза начинает образовываться на поверхности гранул Y_2BaCuO_5 или $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$ более тугоплавкой „зеленой фазы“, помещенных в жидкую фазу $\text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$. Используя асимметричное молярное

соотношение „зеленой фазы“ $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$ и соединения $\text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$ (например, в соотношении 15:75 mol.%), мы заведомо отклоняемся от стехиометрии ВТСП со структурой (1-2-3) и получаем в объеме поликристалла гранулы $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$, на поверхности которых сформировался слой ВТСП $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Такой способ получения ВТСП-слоев в объеме поликристалла может быть применен для формирования на поверхности поликристаллического соединения $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$ сверхпроводящих слоев различной конфигурации, что перспективно, например, для изготовления СВЧ полосно-пропускающих фильтров с высокой добротностью, востребованной современной радиоэлектроникой. Детали указанного исследования будут опубликованы позже.

Однофазные несверхпроводящие соединения Y_2BaCuO_5 , $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$ и BaCuO_2 были приготовлены методом твердофазного синтеза по стандартной керамической технологии из высокочистых оксидов Ho_2O_3 , BaCO_3 , CuO на воздухе. Для BaCuO_2 максимальная температура синтеза составляла 850°C , а для соединений Y_2BaCuO_5 , $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5 \sim 1200^\circ\text{C}$. Рентгеноструктурный анализ проводился на порошковом дифрактометре Bruker D8Advance (Bruker AXS). Полученные рентгенограммы соединений Y_2BaCuO_5 , $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$ и BaCuO_2 совпадают с данными кристаллографической базы данных pdf@81-800, pdf@38-1402, и можно однозначно заключить, что синтезированные соединения по структуре соответствуют искомым и не содержат дополнительных фаз.

Соединения Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 и CuO были использованы при синтезе образцов с целью получения искомой ВТСП-фазы структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (1-2-3). Для этого из полученных соединений были синтезированы образцы при температуре 880°C с разным временем спекания: 6, 20, 200 min. Получение ВТСП происходило по следующей схеме:



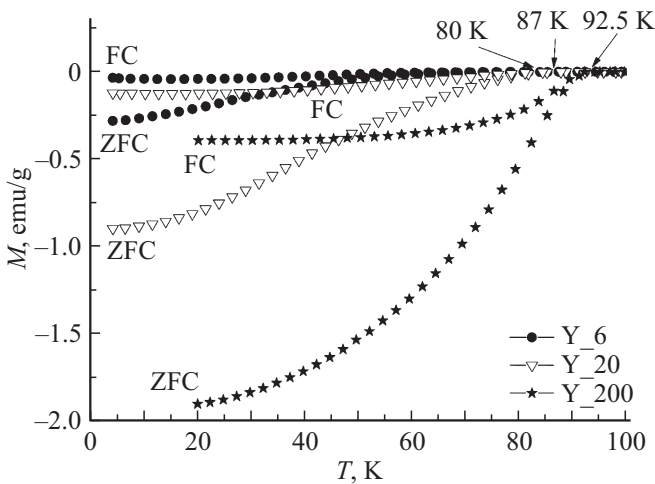


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности образцов Y_6, Y_20, Y_200, измеренные в режимах ZFC, FC во внешнем магнитном поле $H = 50$ Oe.

По той же схеме (1) был синтезирован образец на основе „зеленой фазы“ с Ho, содержащий 15 mol.% $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$.

В работе приняты следующие обозначения: Y_x — образцы ожидаемого состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, синтезированные по схеме (1), где x = 6, 20, 200 обозначает время отжига образца в минутах при температуре 880°C ; Ho_0.15 — образец, синтезированный по схеме (1), но содержащий только 15 mol.% $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$. Дифференциально-термический анализ для соединения $\text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$ показал значение температуры плавления соединения $T_m = 811.43^\circ\text{C}$, которое значительно ниже температуры плавления соединения $\text{Re}_2\text{BaCuO}_5$ ($\sim 1200^\circ\text{C}$) [6,8]. Проведение синтеза при $T = 880^\circ\text{C}$ реализует ситуацию, при которой тугоплавкие гранулы „зеленой фазы“ будут помещены в жидкую фазу $\text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$. При этом синтез ВТСП должен происходить на границах гранул „зеленой фазы“. Так, в работе [12] показано, что в зоне реакции на границе раздела диффузионной пары $\text{BaCuO}_2/\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ наблюдалось формирование сверхпроводящего слоя $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Температурные зависимости намагниченности синтезированных образцов получены в режимах ZFC и FC в магнитном поле $H = 50$ Oe, зависимости $M(H)$ измерены при температуре 4.2 K на VSM-магнитометре установки PPMS (Quantum Design) в магнитных полях от -90 до 90 kOe.

На температурных зависимостях намагниченности образцов Y_6, Y_20, Y_200 наблюдается диамагнитный отклик как в ZFC-режиме, так и в FC-режиме. Температуры сверхпроводящих переходов соответствуют значениям $T = 80, 87, 92.5$ K для образцов Y_6, Y_20, Y_200 соответственно (рис. 1). На петлях гистерезиса $M(H)$ указанных образцов также наблюдается диамагнитный отклик (рис. 2). Из литературы известно, что значения диамагнитного отклика ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ могут

достигать 15–20 emu/g при $T = 4.2$ K [13]. На вставке к рис. 2 приведены для сравнения зависимости $M(H)$ образца Y_200 и объемного поликристаллического ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ из работы [13]. Таким образом, предложенный способ получения ВТСП-слоев в объеме поликристалла позволил получить ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, по свойствам сравнимый с лучшими поликристаллами такого состава, где ВТСП-слои начинают образовываться на границах тугоплавкого соединения Y_2BaCuO_5 .

На рис. 3 представлены зависимости $M(T)$ образцов Ho_0.15 (правая шкала) и Y_200 (левая шкала), на вставке к рисунку приведена зависимость $M(H)$ для образца Ho_0.15. Из зависимости $M(T)$ видно, что температура сверхпроводящего перехода (T_c) для образца Ho_0.15 совпадает с T_c образца Y_200, однако диамагнитный отклик образца Ho_0.15 примерно в 10 раз ниже. Из зависимости $M(H)$ видно, что диамагнитный отклик исчезает при значении магнитного поля около 400 Oe. Значение 15 mol.% содержания $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$ в объеме образца находится ниже порога протекания, и можно говорить об отдельных невзаимодействующих гранулах в поликристаллической несверхпроводящей матрице, на поверхности которых происходит синтез ВТСП-слоев. Увеличение объема сверхпроводящей фазы из несверхпроводящих компонентов наблюдалось в композитах $\text{La}_2\text{CuO}_4 + \text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ [14]. Авторам работы [14] удалось оценить толщину сверхпроводящего слоя, которая составила несколько десятков нанометров.

На основе приведенных выше результатов магнитных измерений можно заключить, что в синтезированных образцах Y_6, Y_20, Y_200 значения температуры сверхпроводящего перехода T_c увеличиваются с ростом

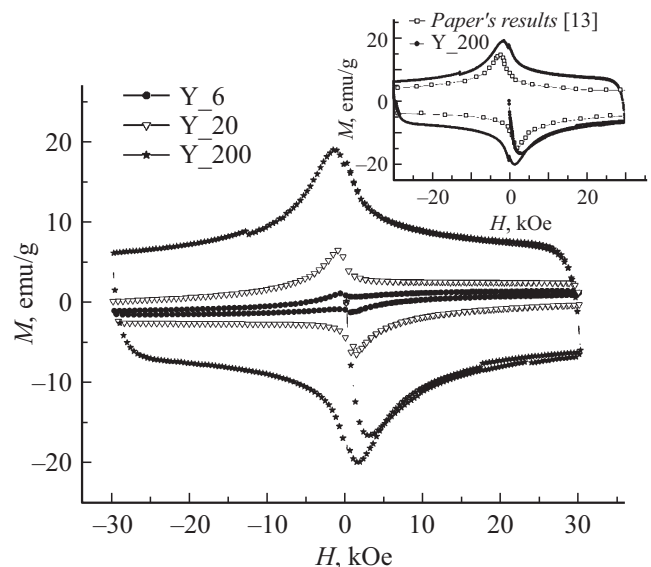


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности образцов Y_6, Y_20, Y_200 при температуре $T = 4.2$ K. На вставке представлено сравнение зависимости $M(H)$ образца Y_200 с зависимостью $M(H)$ объемного поликристаллического иттриевого ВТСП из работы [13].

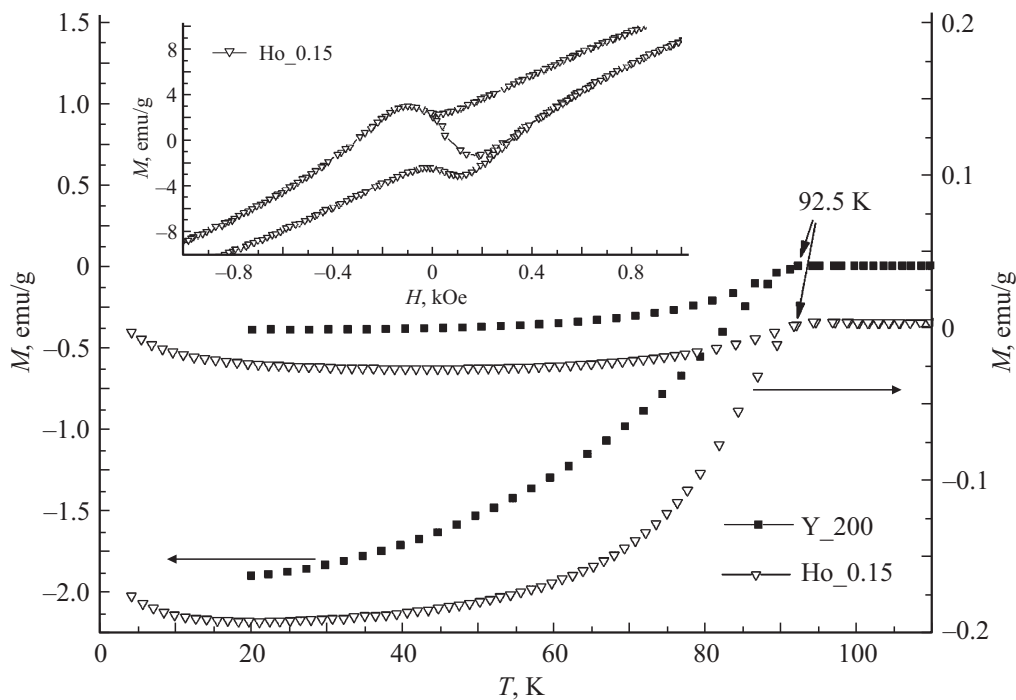


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности образца Ho_0.15 (правая ось) и Y_200 (левая ось), измеренные в режимах ZFC, FC во внешнем магнитном поле $H = 50$ Oe.

времени отжига от 80 до 87 K для образцов Y_6, Y_20 и до 92.5 K при длительности отжига 200 min для образца Y_200. Результаты магнитных измерений для образца Y_200 подтверждают формирование ВТСП структуры (1-2-3), диамагнитные свойства которого сравнимы с аналогичными свойствами лучших поликристаллических ВТСП, полученных по стандартной керамической технологии.

Для образца Ho_0.15 значение T_c равно 92.5 K, что указывает на формирование ВТСП-фазы структуры (1-2-3), однако диамагнитный сигнал при гелиевых температурах в 10 раз ниже, чем для образца Y_200. Поскольку температура плавления соединений Y_2BaCuO_5 и Ho_2BaCuO_5 более $1200^\circ C$ [6], что намного выше температуры плавления соединения $BaCuO_2 + CuO$, в исследуемых образцах сверхпроводящие слои должны начинать формироваться на поверхности тугоплавких гранул Ho_2BaCuO_5 или Y_2BaCuO_5 , погруженных в жидкую фазу $BaCuO_2 + CuO$.

Из-за асимметричного молярного соотношения исходных ингредиентов в образце Ho_0.15 ВТСП-фаза начинает формироваться в виде слоев на поверхности тугоплавких гранул фазы Ho_2BaCuO_5 и представляет собой набор невзаимодействующих ВТСП-гранул в несверхпроводящей поликристаллической матрице.

Благодарности

Результаты получены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного

пользования ФИЦ КНЦ СО РАН: дифрактометра Bruker D8Advance (Bruker AXS) и вибрационного магнитометра установки PPMS (Quantum Design).

Авторы благодарят Д.М. Гохфельда за замечания при обсуждении результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q., Chu C.W. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 908–910.
- [2] Cava R.J., van Dover R.B., Batlogg B., Rietmann E.A. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 408–410.
- [3] Aleksandrov K.S., Vasilyev A.D., Zwegintsev S.A., Petrov M.I., Khrustalev B.P. // Physica C. 1988. V. 156. P. 249–250.
- [4] Levitin R.Z., Mill B.V., Moshchalkov V.V., Samarin N.A., Snegirev V.V., Zoubkova J. // J. Magn. Magn. Mater. 1990. V. 90-91. P. 536–540.
- [5] Puri M., Marrelli S., Bear J., Kevan L. // Appl. Magn. Res. 1990. V. 1. P. 509–524.
- [6] Baranchikov A.E., Grigorashev D.I., Sokolov S.V., Olenikov N.N. // Inorgan. Mater. 1997. V. 33. P. 946–950.
- [7] Whatkins S.F., Fronczek F.R., Wheelock K.S., Goodrich R.G., Hamilton W.D., Johnson W.W. // Acta Cryst. C. 1988. V. 44. P. 3–6.
- [8] Ovsyanikov A.K., Golosovsky I.V., Zobkalo I.A., Mirebeau I. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 353. P. 71–75.

- [9] Zhang Y., Li H., Wang J., Li X., Ren Z., Wilde G. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 1991–1994.
- [10] Durrell J.H., Dennis A.R., Jaroszyski J., Ainslie M.D., Palmer K.G.B., Shi Y.H., Campbell A.M., Hull J., Strasik M., Hellstrom E.E., Cardwell D.A. // *Supercond. Sci. Technol.* 2014. V. 27. P. 082001.
- [11] Superconductivity. Application today and tomorrow / Ed. M. Miryala. N.Y.: Nova Science Publ. Inc., 2016. P. 1–37.
- [12] Kalanda N.A., Trukhan V.M., Marenkin S.F. // *Inorgan. Mater.* 2002. V. 38. P. 723–729.
- [13] Semenov S.V., Balaev D.A. // *J. Supercond. Novel Mag.* 2019. V. 32. P. 2409–2419.
- [14] Bykov A.A., Terent'ev K.Yu., Gokhfeld D.M., Savitskaya N.E., Popkov S.I., Petrov M.I. // *J. Supercond. Novel Mag.* 2019. V. 32. P. 3797–3802.