

05.5

Твердофазный синтез и свойства крупногранульного высокотемпературного сверхпроводника на основе тулия и неодима

© М.И. Петров, Д.М. Гохфельд, С.В. Семенов, И.В. Немцев

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
E-mail: gokhfeld@iph.krasn.ru

Поступило в Редакцию 16 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 8 мая 2024 г.

Принято к публикации 8 мая 2024 г.

Твердофазный синтез является наиболее популярным способом получения новых сверхпроводящих материалов из-за относительной простоты и доступности необходимого оборудования. Описан твердофазный синтез с формированием достаточно крупных сверхпроводящих гранул. Синтезированы объемные сверхпроводящие образцы со структурой 1-2-3 на основе тулия и неодима с размером гранул до 0.1 mm. Увеличение размеров кристаллитов приводит к значительному увеличению захваченного магнитного потока.

Ключевые слова: гранулярный сверхпроводник, магнитный гистерезис, пиннинг, RE-123, твердофазный синтез.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.17.58573.19956

Увеличение плотности критического тока в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) является целью многих исследований [1,2]. В большинстве экспериментальных работ изучение влияния модификаций состава и структуры на критические параметры ВТСП и пиннинг проводится на поликристаллических материалах [3–6], полученных с помощью твердофазного синтеза. Популярность твердофазного синтеза связана с простотой модификации состава и свойств образцов. В результате твердофазного синтеза соединений со структурой 1-2-3 получают поликристаллы с размером гранул около 1–10 μm [4,5]. Поликристаллическая структура приводит к дополнительным эффектам, влияющим на магнитные и транспортные свойства сверхпроводников [7,8]. Использование монокристаллов ВТСП для поисковых исследований ограничено, так как их синтез — это сложный ресурс- и времязатратный процесс. Поиск новых методов, упрощающих синтез кристаллов и крупных гранул ВТСП, представляет собой актуальную задачу. Одним из новейших развиваемых методов получения кристаллов ВТСП является рост на нескольких затравочных кристаллах [9]. Метод роста сверхпроводящей фазы на границах несверхпроводящих фаз применялся для поликристаллических ВТСП [10,11]. В перечисленных исследованиях происходит рост сверхпроводящей фазы в контактирующих границах родственных материалов. Подобный процесс применяется также при создании высококачественного спая двух кристаллов RE–Ba–Cu–O [12] (RE — редкоземельный элемент). В настоящей работе предлагается развитие метода роста на затравочных кристаллах для увеличения размеров гранул при твердофазном синтезе. Мы предположили, что оптимизация роста гранул может достигаться при использовании материалов RE–Ba–Cu–O с разной

перитектической температурой и выборе подходящей температуры синтеза.

Для синтеза были выбраны $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ с перитектической температурой 1068°C и $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ с перитектической температурой 980°C. На первом этапе были получены поликристаллические $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (Nd123) и $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (Tm123) из порошков Nd_2O_3 , Tm_2O_3 , BaCO_3 и CuO по стандартной керамической технологии твердофазного синтеза. Синтез включал в себя три стадии помола, прессования и отжига при температурах ниже перитектической для синтезируемых соединений. На втором этапе синтезированные материалы смешивались в пропорции 20% $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ и 80% $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (NdTm123). Концентрации компонентов выбраны так, чтобы объем тугоплавкой фазы был несколько меньше порога перколяции, что дает пространство для роста гранул. Смесь прессовалась, и полученные таблетки отжигались при 980°C в течение часа. Такой отжиг приводит к образованию жидкой фазы (перитектический распад $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$) и росту кристаллитов за счет этой жидкой фазы на затравках с большей температурой перитектики. После отжига печь с образцами охлаждалась со скоростью 0.5°C/min.

Исследования синтезированных образцов методом сканирующей электронной микроскопии выполнялись на микроскопе Hitachi TM4000Plus. На микрофотографиях синтезированного материала NdTm123 (рис. 1, а) заметны отдельные гранулы с линейными размерами около 0.1 mm, окруженные скоплением мелких гранул размером около 3 μm . Темные области на микрофотографии соответствуют порам в материале. Средний размер гранул $11 \pm 1 \mu\text{m}$. Крупнейшие гранулы имели размеры до 135 μm , площадь сечения до $1.4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$ и объем до $1.3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3$. На рис. 1, б представлена гистограмма

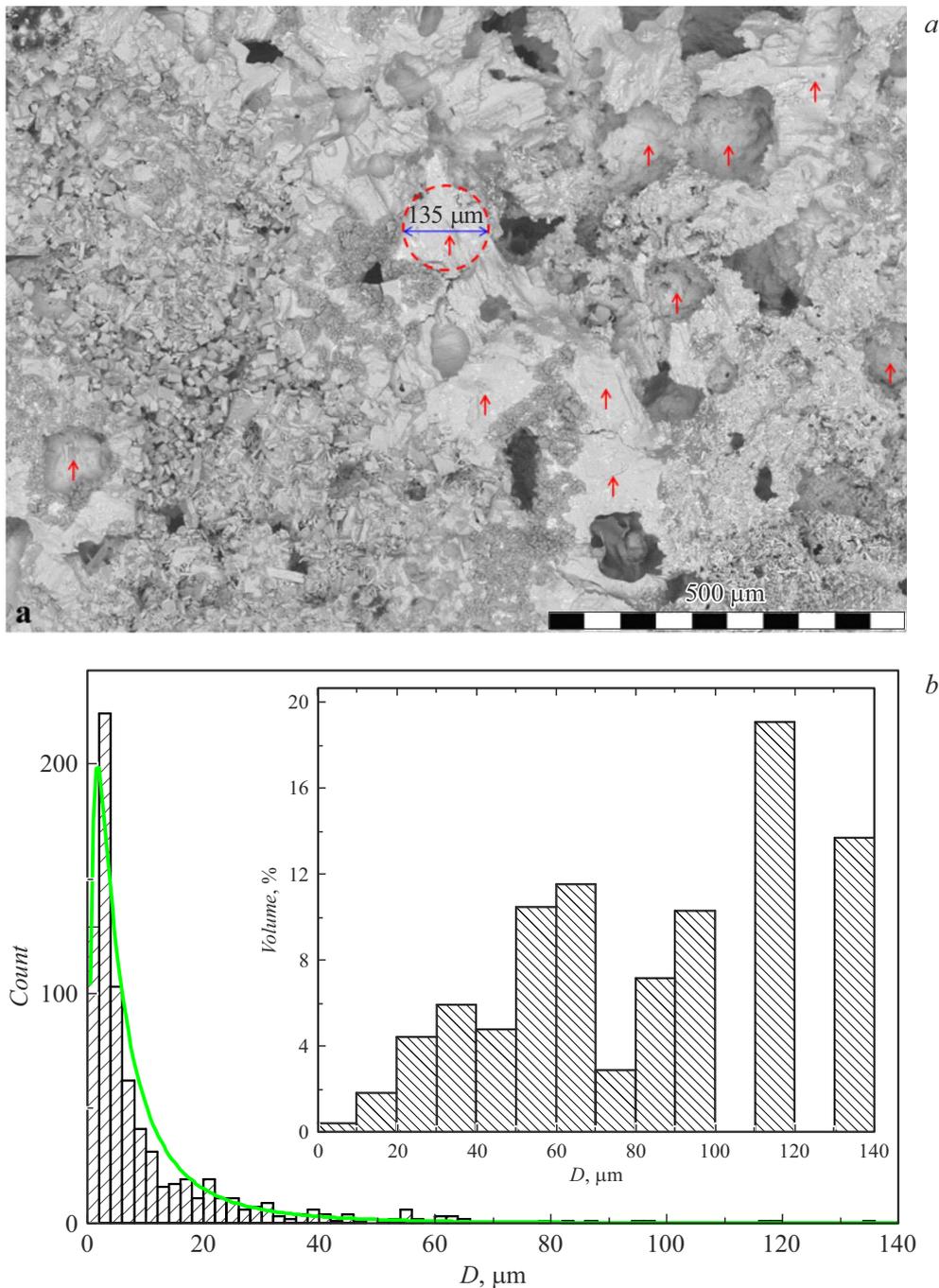


Рис. 1. *a* — микрофотография образца NdTm123. Стрелками отмечены гранулы с размерами 0.1 mm и более. На изображении указан размер одной из крупнейших гранул. *b* — распределение гранул по размеру. Линия — логнормальное распределение. На вставке показан относительный объем, занимаемый гранулами разного размера.

распределения размеров гранул. Вставка на этом рисунке показывает, какую долю общего объема образца занимают гранулы разного размера. Полученное распределение гранул по размеру близко к логнормальному (линия на рис. 1, *b*). Число гранул с размером 0.1 mm и более составляет лишь 0.4%. Однако объемная доля таких крупных гранул достигает 36% (см. вставку на рис. 1, *b*).

Намагниченность образцов измерялась с помощью вибрационного магнитометра Quantum Design PPMS-9T. Критическая температура T_c , определенная по началу уменьшения намагниченности при понижении температуры, составила 88 K для Nd123, 92 K для Tm123 и 92 K для NdTm123 (см. вставку на рис. 2, *b*). Петли гистерезиса намагниченности образцов Nd123 (кривая 1), Tm123 (кривая 2) и образца NdTm123 (кривая 3),

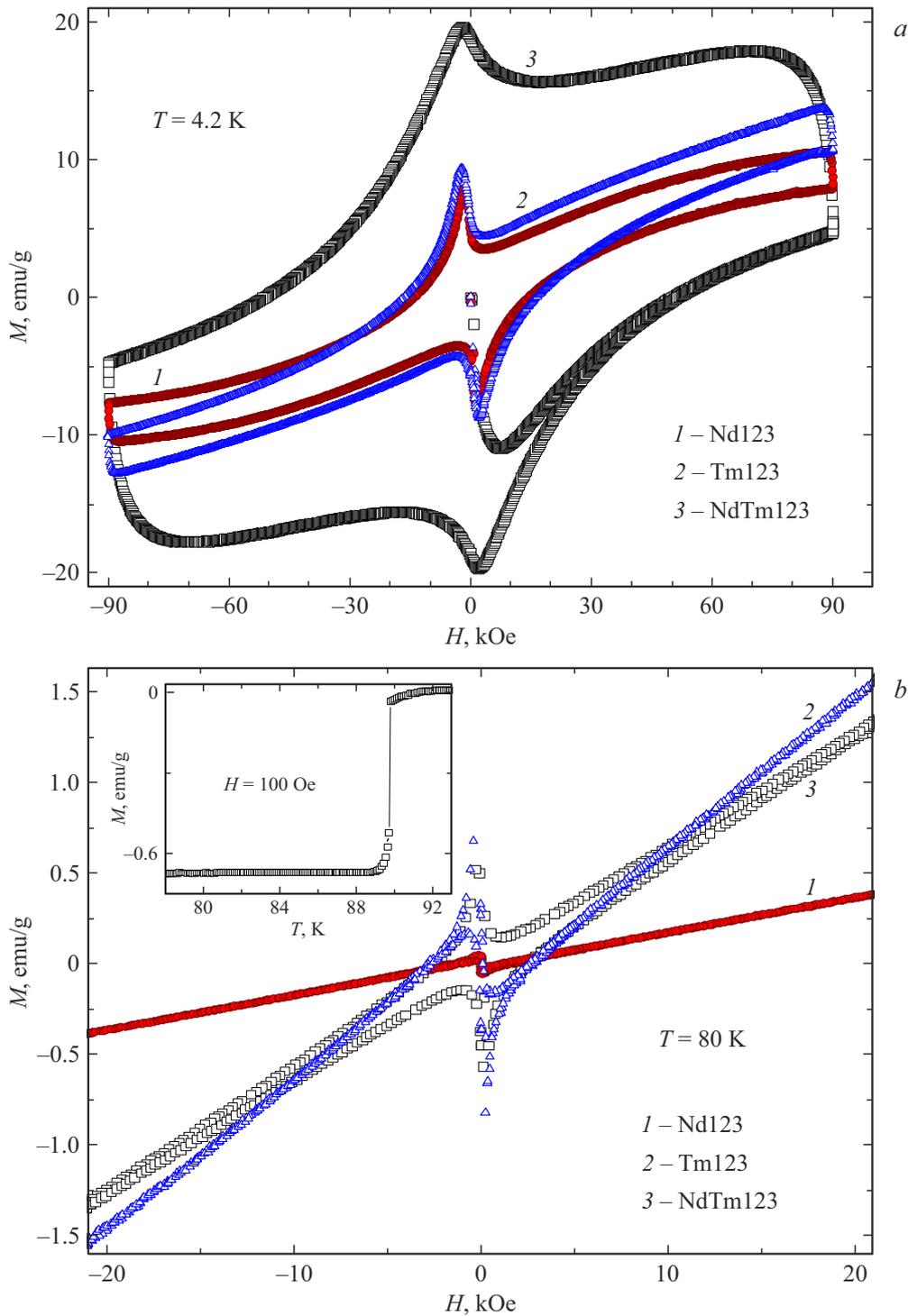


Рис. 2. Петли гистерезиса намагниченности образцов при температуре 4.2 (*a*) и 80 К (*b*). На вставке зависимость намагниченности NdTm123 от температуры в поле 100 Oe, измеренная после охлаждения в нулевом поле.

измеренные при температуре 4.2 К (рис. 2, *a*) и 80 К (рис. 2, *b*), демонстрируют парамагнитный и сверхпроводящий вклады, как это свойственно RE-Ba-Cu-O [5]. Полученные петли заметно различаются. В первую очередь выделяется значительная ширина намагниченности ΔM для петли гистерезиса образца NdTm123,

превышающая значения ΔM для образцов Nd123 и Tm123 в 2–4 раза для петель при 4.2 К. Величина ΔM для образцов Nd123 и Tm123 при 80 К быстро уменьшается с ростом внешнего поля H . При значениях внешнего магнитного поля больше поля необратимости $H_{irr} \approx 7$ kOe зависимости намагниченности от поля

для этих образцов становятся обратимыми, а $\Delta M = 0$. Для образца NdTm123 уменьшение ΔM с ростом поля происходит медленнее, а значение поля необратимости намного больше ($H_{irr} \approx 40$ kOe). Захваченное магнитное поле для NdTm123, соответствующее остаточной намагниченности при $T = 4.2$ К, составляет 0.15 Т, а захваченный магнитный поток $\sim 10^{-7}$ Wb.

Известные значения ΔM для поликристаллических сверхпроводников, полученных по стандартной керамической технологии, также меньше, чем для NdTm123 [3,5]. Величина ΔM для поликристаллических сверхпроводников зависит как от плотности критического тока, так и от усредненного размера гранул [13]. Частичное замещение позиций Y редкоземельными элементами не приводит к увеличению плотности критического тока [5,14]. Таким образом, основная причина больших значений ΔM и захваченного магнитного потока в NdTm123 — это увеличение среднего размера гранул в синтезированном сверхпроводнике в 3–4 раза, вызванное ростом крупных гранул на затравочных зернах NdBa₂Cu₃O_{7-d} из жидкой фазы TmBa₂Cu₃O_{7-d}.

В заключение отметим, что разработан простой способ получения сверхпроводящих гранул с размером более 100 μm. Использовался отжиг смеси Tm123 и Nd123 при температуре, лежащей в интервале между перитектическими температурами исходных компонентов смеси. В синтезированном материале 20% NdBa₂Cu₃O_{7-d} + 80% TmBa₂Cu₃O_{7-d} объемная доля гранул с размером около 0.1 mm достигает 36%. Из-за присутствия крупных гранул петля гистерезиса намагниченности полученного материала демонстрирует рекордные значения ширины намагниченности ΔM и захваченного магнитного потока для поликристаллических сверхпроводников.

Благодарности

Сканирующая электронная микроскопия и магнитные измерения проведены на оборудовании Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках госзадания ИФ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] S. Eley, A. Glatz, R. Willa, J. Appl. Phys., **130**, 050901 (2021). DOI: 10.1063/5.0055611

- [2] A. Palau, F. Valles, V. Rouco, M. Coll, Z. Li, C. Pop, B. Mundet, J. Gazquez, R. Guzman, J. Gutierrez, X. Obradors, T. Puig, Supercond. Sci. Technol., **31**, 034004 (2018). DOI: 10.1088/1361-6668/AAA65E
- [3] A.A. Lepeshev, G.S. Patrin, G.Y. Yurkin, A.D. Vasiliev, I.V. Nemtsev, D.M. Gokhfeld, A.D. Balaev, V.G. Demin, E.P. Bachurina, I.V. Karpov, A.V. Ushakov, L.Y. Fedorov, L.A. Irtyugo, M.I. Petrov, J. Supercond. Nov. Magn., **31**, 3841 (2018). DOI: 10.1007/s10948-018-4676-x
- [4] P.M. Peczkowski, P. Konieczny, E.M. Dutkiewicz, C. Jastrzebski, P. Zachariasz, E. Drzymala, A. Zarzycki, D. Bocian, SPIE. Proc., **11054**, 110540J (2019). DOI: 10.1117/12.2525446
- [5] D.M. Gokhfeld, S.V. Semenov, I.V. Nemtsev, I.S. Yakimov, D.A. Balaev, J. Supercond. Nov. Magn., **35**, 2679 (2022). DOI: 10.1007/s10948-022-06317-2
- [6] Н.Г. Трусевич, С.Ю. Гаврилкин, Л.И. Трахтенберг, ЖЭТФ **164** (3), 413 (2023). DOI: 10.31857/S0044451023090109 [N.G. Trusevich, S.Y. Gavrilkin, L.I. Trakhtenberg, JETP, **137** (3), 356 (2023). DOI: 10.1134/S1063776123090157].
- [7] A.I. Blair, D.P. Hampshire, Phys. Rev. Res., **4**, 023123 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevResearch.4.023123
- [8] D.A. Balaev, S.V. Semenov, D.M. Gokhfeld, J. Supercond. Nov. Magn., **36**, 1631 (2023). DOI: 10.1007/s10948-023-06608-2
- [9] A. Abulaiti, Y. Wan-Min, Supercond. Sci. Technol., **36**, 115010 (2023). DOI: 10.1088/1361-6668/ACF88C
- [10] A.A. Bykov, K.Yu. Terent'ev, D.M. Gokhfeld, N.E. Savitskaya, S.I. Popkov, M.I. Petrov, J. Supercond. Nov. Magn., **31**, 3867 (2018). DOI: 10.1007/s10948-018-4668-x
- [11] М.И. Петров, С.И. Попков, К.Ю. Терентьев, А.Д. Васильев, Письма в ЖТФ, **46** (20), 11 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.20.50148.18289 [M.I. Petrov, S.I. Popkov, K.Yu. Terent'ev, A.D. Vasil'ev, Tech. Phys. Lett., **46** (10), 1004 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020100247].
- [12] K. Takemura, K. Sudo, M. Sakafuji, K. Yokoyama, T. Oka, N. Sakai, Materials, **17**, 484 (2024). DOI: 10.3390/ma17020484
- [13] D.M. Gokhfeld, J. Supercond. Nov. Magn., **36**, 1089 (2023). DOI: 10.1007/s10948-023-06575-8
- [14] A. Yamashita, Y. Shukunami, Y. Mizuguchi, Roy. Soc. Open Sci., **9**, 211874 (2022). DOI: 10.1098/RSOS.211874