

Влияние низкотемпературного отжига на критические параметры высокотекстурированного $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

© И.Б. Бобылев, Е.Г. Герасимов, Н.А. Зюзева

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: bobylev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 11 января 2012 г.
В окончательной редакции 23 января 2012 г.)

Исследовано влияние обработки при температуре 200°C , а также естественного старения на критические параметры высокотекстурированного $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$. Показано, что выделяющиеся при фазовом распаде данного соединения несверхпроводящие при $T = 77\text{ K}$ частицы являются эффективными центрами пиннинга. При температуре 200°C $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ взаимодействует с атмосферной влагой, вследствие чего образуются дефекты упаковки, которые также осуществляют пиннинг магнитных вихрей. Происходящие в ходе низкотемпературного отжига и при старении изменения структуры приводят к увеличению значений критической плотности тока и первого критического поля. Наличие центров пиннинга различной природы создает синергический эффект, который существенно увеличивает токонесущую способность материалов, в том числе в высоких магнитных полях.

1. Введение

Известно, что введение микровключений посторонних несверхпроводящих фаз или создание структурных нанонеоднородностей, отличающихся по химическому составу и свойствам от матричной сверхпроводящей фазы, способствует улучшению токонесущей способности ВТСП-материалов [1–4]. Центры пиннинга можно создавать различными путями, в частности методом термической обработки, в ходе которой повышается плотность дефектов структуры [5,6].

В теоретических работах [7,8] было предсказано, что нестехиометрический по кислороду $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при $t < 400^\circ\text{C}$ неустойчив, т.е. происходит распад на фазы с различным содержанием кислорода. В [9,10] методом просвечивающей электронной микроскопии распад был обнаружен экспериментально. При исследовании монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с кислородным индексом ~ 6.5 – 6.8 было показано, что после обработки при температуре 200°C наблюдается выделение частиц размером 5 – 10 nm , а после обработки при температуре 300°C выделялись частицы до 50 nm . Естественное старение в нормальных условиях также приводит к распаду нестехиометрических по кислороду монокристаллов [11].

С другой стороны, в [12] установлено, что при температурах, близких к комнатной, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ взаимодействует с атмосферной влагой, вследствие чего в нем образуются дефекты упаковки, представляющие собой дополнительные слои Cu-O длиной $\sim 20\text{ nm}$ и толщиной 1.2 – 2.4 nm . В [13] методом ПЭМ просвечивающей электронной микроскопии исследована высокотекстурированная керамика, было обнаружено, что после обработки при температуре 200°C в ней также образуются аналогичные дефекты.

В [14] нами изучено влияние распада на электрофизические свойства керамических образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$,

было показано, что после непродолжительного отжига в атмосфере кислорода при температуре 200°C критическая плотность тока существенно увеличивается. Кроме того, наблюдалось небольшое повышение критической температуры (T_c), что свидетельствует об обогащении в процессе распада матричной фазы кислородом. Аналогичная термообработка в атмосфере аргона приводила к ухудшению критических характеристик.

Согласно диаграмме состояния [15], в процессе распада $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с $y > 6.5$ при температуре 200°C , выделяющиеся частицы имеют низкий кислородный индекс ($y \sim 6.1$). Такие частицы не обладают сверхпроводимостью при $T = 77\text{ K}$. Поэтому было сделано предположение, что несверхпроводящие частицы, а также дефекты упаковки с размером, близким к длине когерентности ($\xi \sim 1.2\text{ nm}$ [16]), могут осуществлять пиннинг магнитных вихрей. При этом матричная фаза в процессе распада обогащается кислородом, что также должно приводить к улучшению токонесущей способности материалов.

В настоящей работе исследовано влияние низкотемпературной обработки в окислительной и инертной атмосфере, а также естественного старения на критические характеристики высокотекстурированного $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ с целью изучения возможности образования в ходе этих процессов эффективных центров пиннинга, способных существенно улучшить токонесущую способность, в том числе в высоких магнитных полях.

2. Методика

Материалом для исследования являлась керамика $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, синтезированная методом MTG (melt-textured growth) [17] в ВНИИНМ им. А.А. Бочвара. Согласно данным измерений магнитной восприимчивости,

T_c равнялась 90 К. Рентгенографический анализ показал, что от плоскости ab отражаются только линии типа 001, что свидетельствует о высокой текстуре материала. Образцы содержали 30 mass% Y_2BaCuO_5 (фаза 211) и были легированы CeO_2 (2 mass%). Оксид церия был добавлен с целью уменьшения размера включений фазы 211 [18]. Содержание CeO_2 близко к пределу растворимости в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [19], поэтому значительная его часть, вероятно, замещает иттрий [20]. Однако по данным рентгенофазового анализа в образцах отмечено наличие небольших количеств фазы CeO_2 . Кроме того, были исследованы монокристаллы с кислородным индексом $y \sim 6.9$, полученные нами методом раствора в расплаве.

Отжиги проводились при температуре 200°C в проточной атмосфере кислорода или аргона в течение 5–40 h. При проведении термообработок относительная влажность составляла $\sim 10\%$. Также был исследован образец, состаренный в нормальных условиях при естественной влажности в течение ~ 10 лет.

Измерения намагниченности осуществлялись в двухполярных импульсных магнитных полях при $T = 77$ К. Длительность импульса составляла ~ 7.5 ms. Максимальная амплитуда импульса магнитной индукции равнялась 35 Т при напряжении заряда на конденсаторной батарее, равном 2500 В. Путем изменения напряжения заряда на конденсаторной батарее можно было регулировать амплитуду импульса и соответственно скорость изменения магнитного поля со временем.

Намагниченность некоторых образцов была также исследована с помощью вибрационного магнитометра в квазистатических магнитных полях с индукцией до ~ 1.5 Т. Величины намагниченности, полученные на вибромагнитометре, были близки к соответствующим значениям, определенным в импульсных магнитных полях при амплитуде импульса $B = 3-4$ Т.

Для определения первого критического поля B_{c1} и критической плотности тока использовались петли гистерезиса, измеренные с одинаковой средней скоростью изменения магнитного поля ($\sim 2 \cdot 10^3$ Т/с) и максимальной амплитудой индукции магнитного поля $B = 3-4$ Т.

Петли гистерезиса регистрировались в поле, приложенном как параллельно оси c , так и перпендикулярно ей. Образцы имели размеры $\cong 2.5 \times 2.5 \times 1.5$ mm. Критическая плотность тока рассчитывалась по формуле Бина [21]

$$j_c = 20\Delta M/a(1 - a/3b),$$

где ΔM — ширина петли намагничивания ($G \cdot cm^3/g$); a и b — размеры (в см) прямоугольного образца ($a < b$). При максимальной индукции магнитного поля 35 Т ширина петли намагничивания заметно увеличивалась по сравнению с шириной, получаемой при измерениях с максимальной индукцией $B = 4$ Т. Поэтому при расчете критической плотности тока в полях величины M были приведены к соответствующим значениям M в полях < 4 Т, что позволяло построить зависимости $j_c = f(B)$

во всем исследованном диапазоне магнитных полей. Значения нижнего критического поля определялись по отклонению от линейной зависимости начального участка кривой $M = f(B)$. Оптическое исследование монокристаллов проводилось в поляризованном свете с помощью микроскопа типа Neofot-32.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости критической плотности тока в нулевом поле от времени отжига. Видно, что после обработки при температуре 200°C в атмосфере кислорода наблюдается максимум j_c при $\tau = 18$ h. Дальнейшее продолжение отжига приводило к падению критической плотности тока. В [10] было показано, что вокруг выделившихся в ходе распада частиц возникают напряжения разного знака, которые, вероятно, и являются причиной уменьшения j_c после отжигов, превышающих 18 h.

В качестве иллюстрации на рис. 2 показаны монокристалл, находящийся в исходном состоянии, и образец после термообработки в окислительной атмосфере при $t = 200^\circ C$. Из рисунка видно, что после 18 h отжига, как и в [10], в матричной фазе образуются напряжения вокруг обедненных кислородом выделившихся частиц (фигуры из четырех лепестков). При этом размывается двойниковая структура, характерная для исходного состояния, что свидетельствует о разупорядочении кислорода в матричной фазе.

В отличие от термообработки в окислительной атмосфере аналогичная обработка в атмосфере аргона в согласии с [14] приводит к немонотонному снижению j_c . В [15] было показано, что в инертной атмосфере $YBa_2Cu_3O_y$ гораздо сильнее взаимодействует с атмосферной влагой, чем в окислительной. Взаимодействие

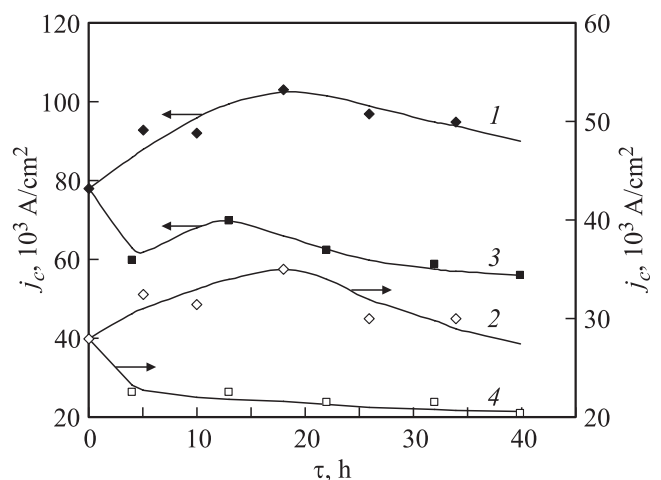


Рис. 1. Зависимости критической плотности тока в нулевом поле от времени обработки в атмосфере кислорода (1, 2) и в атмосфере аргона (3, 4). 1, 3 — поле параллельно c , 2, 4 — поле перпендикулярно c .

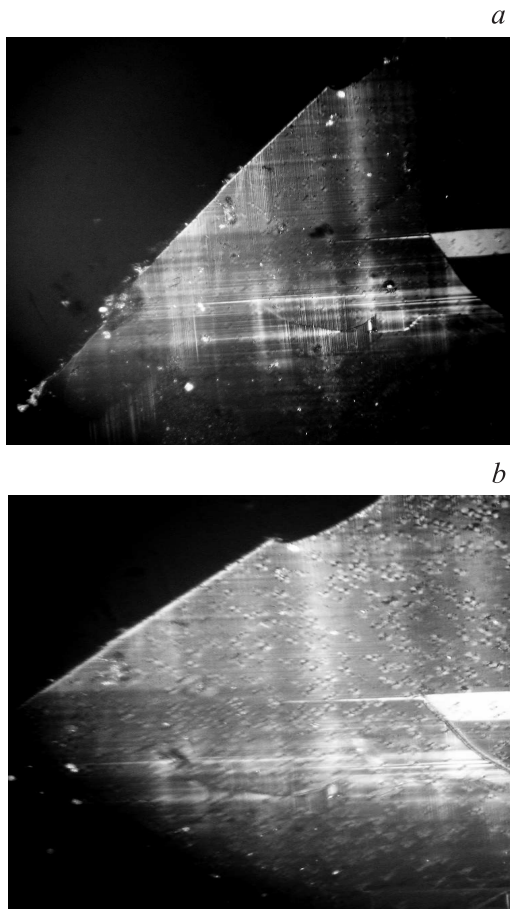


Рис. 2. Микрофотографии исходного (а) и обработанного при температуре 200°C в атмосфере кислорода в течение 18 h (b) образцов. Увеличение 400^x.

с парами воды приводит к переходу матричной фазы вследствие разупорядочения атомов из орторомбической сингонии в псевдокубическую. Вероятно, это наряду с напряжениями в матричной фазе и является причиной ухудшения критических характеристик после отжигов в атмосфере аргона.

На рис. 3 представлены зависимости намагниченности от приложенного внешнего магнитного поля для состаренного и термически обработанного в атмосфере кислорода образцов. Из рис. 3, а видно, что для обоих образцов значения ΔM увеличились по сравнению с исходным состоянием. Наиболее сильные изменения ΔM имеют место в полях < 2 Т.

При другой ориентации внешнего поля (перпендикулярно c) как отжиг в атмосфере кислорода, так и старение приводят к существенному увеличению ΔM и в области более сильных полей (> 2 Т) (рис. 3, b). Это свидетельствует о том, что в случае, когда поле приложено перпендикулярно c , наблюдается более эффективный пиннинг магнитных вихрей по сравнению с полем, приложенным параллельно c . По-видимому, образующиеся в процессе распада частицы формируют-

ся в плоскостях Cu–O вследствие anomalно высокой подвижности кислорода в данном направлении [22], что должно приводить к выделению плоских частиц именно в базисной плоскости [23].

На рис. 4 приведены зависимости $j_c = f(B)$ для состаренного и обработанных при температуре 200°C образцов в сравнении с исходным состоянием. При поле, перпендикулярном c , в отличие от поля параллельного c , для образцов, обработанных в атмосфере кислорода, и для состаренного образца увеличение критической плотности тока имеет место вплоть до значений поля необратимости (~ 32 Т). При этом в малых и средних полях состаренный образец в поле, приложенном параллельно c , имеет меньшую критическую плотность тока по сравнению с образцом, отожженным в атмосфере кислорода, а в случае поля, приложенного перпендикулярно c , наоборот. После аналогичной обработки в атмосфере аргона j_c ниже значений, характерных для исходного состояния во всем интервале полей. По-видимому, все эти особенности обусловлены различиями в степени распада и влияния паров воды, связанными с условиями обработки (старения). Из рис. 4 также

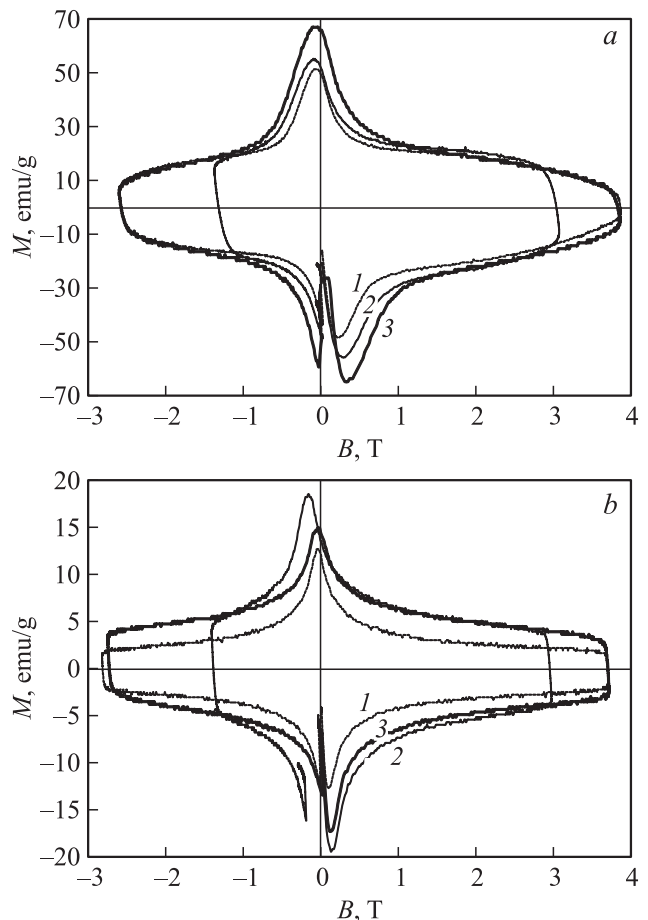


Рис. 3. Зависимости намагниченности от внешнего поля. 1 — исходное состояние, 2 — после старения, 3 — обработка при температуре 200° в атмосфере кислорода в течение 18 h. а — поле параллельно c , б — поле перпендикулярно c .

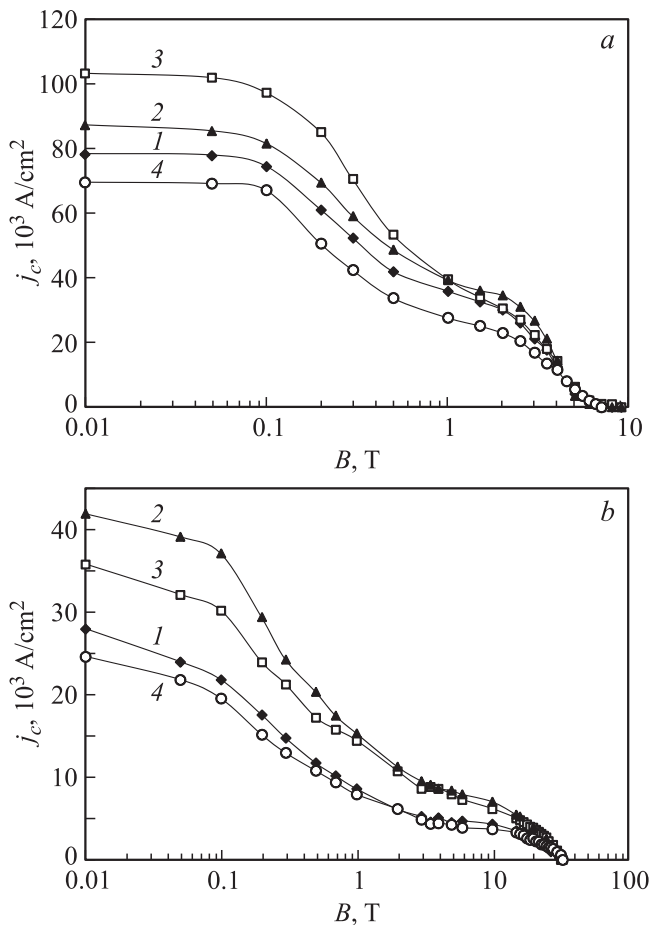


Рис. 4. Зависимости критической плотности тока от внешнего поля для исходного образца (1), состаренного (2), обработанного при температуре 200° в атмосфере кислорода в течение 18 h (3) и обработанного при температуре 200°C в атмосфере аргона в течение 13 h (4); a — в поле $\parallel c$, b — в поле $\perp c$.

видно, что полученные значения полей необратимости независимо от условий обработки остаются практически постоянными и хорошо согласуются с литературными данными [4,24,25].

На рис. 5 представлены зависимости силы пиннинга (F_p) от величины магнитной индукции. Расчет силы пиннинга проводился с помощью уравнения [26]

$$F_p(B) = j_c(B)B.$$

Из рис. 5, a видно, что как для состаренного, так и для термически обработанного в атмосфере кислорода образца сила пиннинга при $B > 2 \text{ T}$ заметно превышает значения, характерные для исходного состояния. Однако максимальная сила пиннинга для состаренного образца приходится на область средних полей ($B = 2-4 \text{ T}$), а для отожженного в атмосфере кислорода усиление пиннинга имеет место в более высоких полях ($B > 3 \text{ T}$). При этом в поле, приложенном параллельно c , для обоих образцов наблюдается смещение максимума силы пиннинга в сторону более высоких значений магнитной индукции

(показано стрелками). Смещение максимума свидетельствует о наличии в материале нанодоменов с подавленной сверхпроводимостью в повышенных полях [25,27], которые и проявляют себя в качестве эффективных центров пиннинга. Значения F_p в поле, приложенном параллельно c , после обработки при температуре 200°C в атмосфере кислорода заметно выше, чем для исходного и состаренного образцов в полях $> 4 \text{ T}$. Если же внешнее поле направлено перпендикулярно c , то уже во всех полях как термически обработанные в атмосфере кислорода, так и состаренные образцы имеют существенно большую силу пиннинга по сравнению с исходным состоянием (рис. 5, b). В случае термообработки в атмосфере аргона сила пиннинга в малых и средних полях заметно меньше, чем у исходного образца.

Из полученных результатов следует, что возникающие в ходе распада $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ несверхпроводящие частицы, а также дефекты упаковки являются более

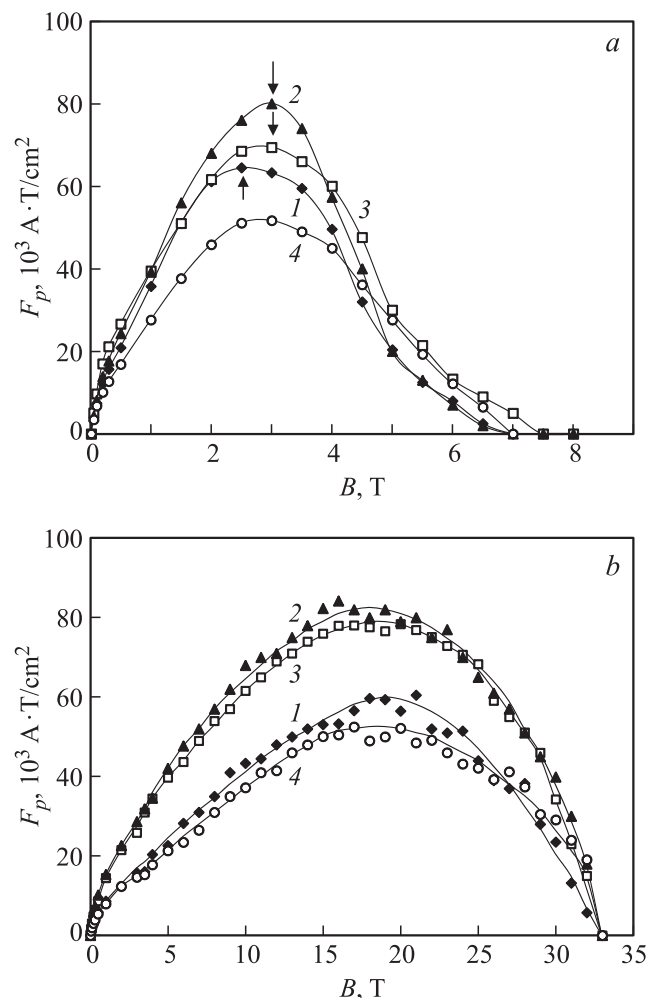


Рис. 5. Зависимости силы пиннинга от внешнего поля для различных образцов: исходного (1), состаренного (2), обработанного атмосфере кислорода при температуре 200° в течение 18 h (3), обработанного в атмосфере аргона при температуре 200° в течение 13 h (4). a — поле параллельно c , b — поле перпендикулярно c .

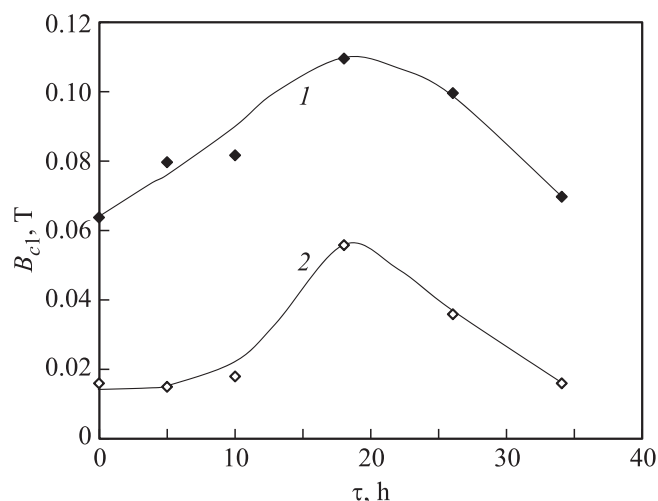


Рис. 6. Зависимости первого критического поля от времени отжига при температуре 200° в атмосфере кислорода. 1 — поле параллельно с, 2 — поле перпендикулярно с.

эффективными центрами пиннинга в том случае, когда направление тока перпендикулярно плоскостям Cu–O. Вследствие этого возникает значительная анизотропия пиннинга, связанная с плоским характером образующихся структурных дефектов и с их ориентацией вдоль плоскостей Cu–O. Увеличение силы пиннинга, когда внешнее поле направлено перпендикулярно с, свидетельствует о том, что имеет место коррелированный пиннинг, который обычно связывают с образованием множества параллельных плоских дефектов [25,27].

Кроме того, результаты показывают, что присутствие в образцах нескольких типов центров пиннинга различной природы (частицы фазы 211, включения SeO , планарные дефекты) приводит к синергическому эффекту, который улучшает токонесущую способность материала за счет комбинации вкладов в силу пиннинга от каждого из них [4].

Состаренный образец имеет пониженную анизотропию критической плотности тока в нулевом поле по сравнению с исходным состоянием за счет того, что в процессе вылеживания критическая плотность тока в поле, параллельном с, увеличивается значительно меньше, чем в случае поля, приложенного перпендикулярно с. Противоположным образом ведут себя образцы, обработанные при температуре $200^\circ C$. Однако при $B \geq 1$ Т их критическая плотность тока в поле, приложенном перпендикулярно с, возрастает сильнее, чем в поле, параллельном с, что приводит к значительному снижению анизотропии j_c в высоких полях.

Таким образом, в образцах, претерпевших естественное старение или обработку при температуре $200^\circ C$ в атмосфере кислорода, анизотропия критической плотности тока уменьшается за счет образования дефектов структуры, являющихся центрами пиннинга, в основном в направлении внешнего поля, приложенного перпенди-

кулярно с. Уменьшение анизотропии критической плотности тока является положительным эффектом, так как при практическом применении ВТСП-материал должен обладать одинаково высокой токонесущей способностью при любых ориентациях магнитного поля.

На рис. 6 приведены зависимости первого критического поля от продолжительности термообработки. Зависимости $B_{c1} = f(\tau)$ для образцов, обработанных в атмосфере кислорода, имеют максимум при $\tau = 18$ h. По-видимому, увеличение первого поля является следствием обогащения в процессе распада матричной фазы кислородом, так же как это имеет место для j_c в слабых полях. Дальнейшее снижение значений первого поля может быть связано с развитием напряжений вокруг выделившихся в ходе распада частиц.

4. Заключение

В настоящей работе показано, что повышение критической плотности тока и значений первого критического поля после обработки при температуре $200^\circ C$ связано с выделением малых несверхпроводящих при $T = 77$ К частиц, которые осуществляют пиннинг магнитных вихрей. Кроме того, эффективными центрами пиннинга, особенно в высоких полях, являются образующиеся при взаимодействии с водой дефекты упаковки. Образование при низкотемпературном отжиге дефектов структуры практически не влияет на значения полей необратимости. В зависимости от условий обработки (температура, время, атмосфера) возникают разные структурные состояния, которые в большей или меньшей мере способствуют пиннингу магнитных вихрей. Поэтому требуются дальнейшие исследования с целью оптимизации условий термообработки.

В сочетании с другими центрами пиннинга (частицы фазы 211, включения SeO_2 , частичное замещение $Y \rightarrow Ce$) низкотемпературный отжиг приводит к синергическому эффекту и существенно улучшает токонесущую способность материалов на основе соединения 123. Кроме того, имеет место уменьшение анизотропии электрофизических свойств. Оптимальное сочетание планарных и столбчатых дефектов с микровключениями посторонних фаз может являться необходимым условием, которое позволит получить практически изотропный текстурированный ВТСП-материал, обладающий высокими критическими характеристиками.

Список литературы

- [1] P.J. Kung, M.E. McTtenry, M.P. Malley, P.H. Kes, D.E. Laughlin, W.W. Mullins. *Physica C* **249**, 53 (1995).
- [2] M.R. Koblishka, M. Murakami. *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 738 (2000).
- [3] Yu.D. Tretyakov, E.A. Goodilin. *Physica B* **321**, 249 (2002).
- [4] B. Maiorov, S.A. Baily, H. Zhou, O. Ugurli, J.A. Kennison, P.C. Dowden, T.G. Holesinger, S.R. Foltyn, L. Civale. *Nature Mater.* **8**, 398 (2009).

- [5] H.K. Kupfer, R. Kresse, R. Meier-Hirmer, W. Jahn, T. Wolf, A.A. Zhukov, T. Matsushita, K. Kimura, K. Salama. *Phys. Rev. B* **52**, 7698 (1995).
- [6] M. Dacumling, J.M. Seuntjens, D.C. Labalestier. *Nature* **346**, 332 (1990).
- [7] A.G. Khachatryan, J.W. Morris. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2776 (1987).
- [8] S. Semenovskaj, A.G. Khachatryan. *Phys. Rev. B* **46**, 6511 (1992).
- [9] С.В. Сударева, Е.И. Кузнецова, Т.П. Криницина, И.Б. Бобылев, В.Н. Морычева, Л.В. Жердева, Е.П. Романов. *ФММ* **75**, 125 (1993).
- [10] S.V. Sudareva, E.I. Kuznetsova, T.P. Krinitsina, I.B. Bobylev, E.P. Romanov. *Physica C* **331**, 263 (2000).
- [11] Е.И.Кузнецова, Ю.В. Блинова, С.В. Сударева, Т.П. Криницина, И.Б. Бобылев, Е.П. Романов. *ФММ* **102**, 229 (2006).
- [12] Z. Rupeng, M.J. Goringe, S. Myhra, P.S.Turner. *Phil. Mag. A* **66**, 491 (1992).
- [13] С.В. Сударева, Е.П. Романов, Т.П. Криницина, Е.И. Кузнецова, Ю.В. Блинова, И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, А.М. Бурханов. *ФММ* **106**, 378 (2008).
- [14] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, А.О. Ташлыков, А.И. Пономарев, Е.П. Романов. *ФММ* **103**, 599 (2007).
- [15] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. *ФММ* **112**, 134 (2011).
- [16] Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин. *Успехи химии* **69**, 3 (2000).
- [17] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, S.I. Yoo. *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 1015 (1996).
- [18] S. Nariki, S.J. Seo, N. Sakai, M. Murakami. *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 778 (2000).
- [19] М.И. Петров, Д.А. Балоев, Ю.С. Гохфельд, А.А. Дубровский, К.А. Шайхутдинов. *ФТТ* **49**, 1953 (2007).
- [20] S. Mazinel, I. Monot, J. Provost, G. Desgardin. *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 563 (1998).
- [21] C.P. Bean. *Rev. Mod. Phys.* **36**, 2489 (1964).
- [22] В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, К.В. Трифонов А.Я. Фишман, А.А. Фотиев. *ЖЭТФ* **106**, 648 (1994).
- [23] И.Б. Бобылев, Е.И. Кузнецова, Н.А. Зюзева, Т.П. Криницина, С.В. Сударева, Е.П. Романов. *ФММ* **110**, 396 (2010).
- [24] Yu. Skourski, G. Fuchs, P. Kersch, N. Kozlova, D. Eckert, K. Nenkov, K.-H. Muller. *Physica B* **346–347**, 325 (2004).
- [25] M. Muralidhar, M. Murakami. *Phys. Rev. B* **62**, 13 911 (2000).
- [26] T. Mochida, N. Chikumoto, M. Murakami. *Phys. Rev. B* **62**, 1352 (2000).
- [27] S.R. Foltyn, L. Civale, J.L. Mac Manus-Driscoll, Q.X. Jia, V.Maierov, H. Wang, M. Maley. *Nature Mater.* **6**, 631 (2007).