

Микроструктура и сверхпроводящие свойства керамики DyBaCuO , легированной Na_2CO_3 , NaCl и KClO_3

© Т.С. Орлова, J.Y. Laval*

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

* Laboratoire de Physique du Solide, CNRS ESPCI,
75231 Paris, Cedex 05, France

E-mail: orlova.t@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 15 марта 2007 г.)

Изучалось влияние легирования солями Na_2CO_3 , NaCl и KClO_3 на микроструктуру и сверхпроводящие характеристики керамик с номинальными составами $\text{Dy}_{1-x}M_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-y}\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{O}_{7-\delta}:M_x$ для $M = \text{Na}, \text{K}$; $x = 0.2, 0.3$ и $y = 0, 0.2$. Характеризация микроструктуры производилась методом просвечивающей электронной микроскопии с локальным энергетически селективным рентгеновским анализом *in situ* (проба $\sim 1 \text{ nm}$). Анализ показал, что ни один из легирующих элементов (Na , K или Cl) не входит в 123 зерна в каком-либо значительном количестве и, как результат, критическая температура сверхпроводящего перехода остается практически неизменной в пределах 90–93.5 К. K и Cl сегрегируют в границах зерен. Показано, что зернограничная сегрегация хлора вызывает значительное увеличение плотности сверхпроводящего критического тока (в 3–5 раз при 70 К) по сравнению с нелегированным образцом. Обсуждаются возможные механизмы влияния Cl на межзеренный критический ток.

PACS: 74.81.Bd, 74.25.Fy

1. Введение

Использование высокотемпературных сверхпроводников типа $R = 123$ ($R = \text{Y}, \text{Dy}$) для практических целей (в качестве микроволновых резонаторов, магнитов, кабелей) [1] затрудняется главным образом из-за наличия в них большеугловых границ зерен (ГЗ) [2], которые ведут себя как слабые связи. Критический ток I_c спадает экспоненциально, уже начиная с разориентаций зерен, превышающих $2\text{--}7^\circ$. Чтобы уменьшить негативное влияние границ зерен на I_c , в последнее время было предпринято много усилий для создания текстуры и улучшения связывания зерен в этих объемных сверхпроводниках [3,4].

Химическое легирование также представляется многообещающим для улучшения транспортных свойств ГЗ. Манхартом с соавторами [5] было получено возрастание почти на порядок плотности критического тока J_c через 24-градусную [001] симметричную границу наклона при 4.2 К в результате легирования кальцием. Легирование кальцием керамик DyBaCuO было исследовано в [6–8], при этом микроструктура ГЗ и их химический состав исследовались с помощью локального энергетически селективного рентгеновского анализа (EDX — energy dispersive X-ray analysis) *in situ* в просвечивающем электронном микроскопе. Было найдено, что Ca сегрегирует в ГЗ с концентрацией, в 1.5–3.5 раза превышающей концентрацию в прилегающих зернах. Ширина обогащенного кальцием слоя вокруг границы не превышала $\pm 5 \text{ nm}$. Было экспериментально показано, что предпочтительное замещение мест Ba в ГЗ не приводит к улучшению их транспортных свойств, в то время как преобладающее замещение мест Dy

приводит к значительному возрастанию межзеренного критического тока. Величина плотности критического тока J_c достигала значений, больших $10^3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, уже при $T \approx 0.8T_c$ (T_c — критическая температура сверхпроводящего перехода). Для обычных синтезированных керамик такие токи являются очень значительными.

В то же время легирование кальцием приводит и к существенному понижению T_c , что создает препятствия для использования материалов, легированных Ca , при повышенных температурах ($\geq 77 \text{ K}$). В настоящее время ведутся исследования по легированию кальцием преимущественно только ГЗ. Определенный успех уже достигнут в [9], где путем диффузии кальций вводился в границу бикристалла, выращенного методом текстурирования из расплава. В тонкопленочных гетероструктурах были созданы специальные промежуточные слои, легированные кальцием, что привело к увеличению суммарного критического тока в этих структурах [10]. С другой стороны, поиск альтернативных легирующих элементов, эффективных для улучшения транспортных свойств ГЗ по-прежнему остается очень актуальным. В [11] высказывается предположение, что Na мог бы стать одним из таких элементов.

Легирование щелочными элементами, такими как Na и K , изучалось ранее в ряде работ [12–19]. Главным образом исследовалось влияние такого легирования на критическую температуру T_c . Например, в [13] легирование производилось путем номинального замещения бария в $\text{YBa}_{2-x}M_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.2$) ($M = \text{K}, \text{Na}$), при этом в качестве легирующих соединений использовались NaNO_3 , NaCl или KNO_3 . Было получено понижение T_c при легировании NaCl и KNO_3 , в то время как при введении NaNO_3 T_c оставалась практически неизменной

при тех же концентрациях легирующего элемента. В [12] изучалось легирование натрием в $\text{Y}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), т.е. при номинальном замещении иттрия, в качестве легирующего соединения использовался NaNO_3 . Для концентраций натрия $x \leq 0.2$ T_c практически не изменялась, затем начинала заметно уменьшаться с дальнейшим увеличением x . Однако во всех этих работах исследовалось влияние щелочных элементов главным образом на T_c , но не на транспортные характеристики, такие как межзеренный критический ток. Кроме того, не проводилось прямого исследования реального содержания легирующих элементов ни в матрице — зернах, ни тем более в ГЗ.

Попытки исследовать магнитооптическим методом влияние легирования калием на межзеренное связывание (grain coupling) в сверхпроводящих керамиках YBCO были предприняты в [17–19]. Было получено небольшое повышение критической температуры (температура начала перехода в сверхпроводящее состояние $T_c^{\text{onset}} = 105 \text{ K}$). Наблюдалось также улучшение сверхпроводящих характеристик ГЗ, а именно: при приложении внешнего магнитного поля H типичные джозефсоновские вихри проникали в ГЗ легированных образцов при гораздо более высоких температурах и величинах H , чем в случае нелегированных образцов. Специальный химический анализ, проведенный в работе [17], показал, что в керамике, легированной KClO_3 , присутствуют только следы калия и заметное количество хлора. Однако никакого исследования по распределению легирующих элементов в матрице — зернах и тем более в ГЗ не было проведено.

Таким образом, данные по сегрегации в ГЗ и ее влиянию на поведение межзеренного критического тока в керамиках 123, легированных Na, K или Cl, до сих пор отсутствуют в литературе.

В настоящей работе исследуется влияние легирования солями Na_2CO_3 , NaCl или KClO_3 на микроструктуру керамики DyBaCuO , включая возможную сегрегацию на ГЗ, и на результирующие сверхпроводящие характеристики, главным образом на поведение критического тока.

2. Экспериментальная методика

Исходные и легированные керамики DyBaCuO были изготовлены номинально чистыми и с добавлением легирующего компонента (Na_2CO_3 , NaCl или KClO_3) методом классической твердофазной реакции, описанной, например, в [6]. Поскольку при легировании некоторыми элементами, например серебром [20], иногда удавалось достичь лучших результатов для керамик с некоторым дефицитом меди, в качестве исходных составов для $\text{Dy}:\text{Ba}:\text{Cu}$ были выбраны как стехиометрическое соотношение 1:2:3, так и 1:2:2.8. Порошки исходных реактивов Dy_2O_3 , BaCO_3 , CuO и легирующего вещества (Na_2CO_3 , NaCl или KClO_3) тщательно перемешивались и прессовались в таблетки, которые отжигались три раза

при 920°C на воздухе в течение 10 h каждый раз с промежуточным измельчением, перемешиванием и прессованием для полного завершения реакции и достижения хорошей гомогенности конечных материалов. Затем таблетки спекались при 960°C в течение 60 h и окончательно отжигались в потоке кислорода при 480°C в течение 5 h с последующим охлаждением в печи.

В дополнение к нелегированным составам $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ были получены две следующие серии легированных образцов.

В серии S концентрация натрия выбиралась равной дефициту Dy или вдвое большей в связи с возможной потерей Na в процессе изготовления керамик из-за его летучести, т.е. легирование осуществлялось по типу номинального замещения. Были приготовлены и исследованы составы $\text{Dy}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-y}\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Dy}_{1-x}\text{Na}_{2x}\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-y}\text{O}_{7-\delta}$ (для $x = 0.2$ и $y = 0$ и 0.2). Поскольку в литературе [15] отмечается различное влияние натрия на T_c иттриевых керамик при введении его различными путями (добавлением NaNO_3 или NaCl), для ряда составов мы использовали два различных легирующих соединения Na_2CO_3 и NaCl . В дальнейшем образцы, полученные путем введения Na_2CO_3 , будем относить к подгруппе S1, а керамики, приготовленные с добавлением NaCl , — к подгруппе S2 (табл. 1).

Во второй серии образцов (серии A) Na или K добавлялись как избыточные к основным элементам, взятым в соотношении $\text{Dy}:\text{Ba}:\text{Cu}$ (1:2:3 или 1:2:2.8), т.е. легирование осуществлялось по типу добавления к стехиометрическому соотношению основных компонент или к дефицитному по меди. В результате были приготовлены образцы со следующими номинальными составами:

— подгруппа A1 — $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{1-y}\text{O}_{7-\delta}:\text{Na}_x$ ($x = 0.2$ и $y = 0; 0.2$), в которой натрий добавлялся в виде Na_2CO_3 в процессе смешивания исходных ингредиентов;

— подгруппа A2 — $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{1-y}\text{O}_{7-\delta}:\text{Na}_x$ ($x = 0.2, 0.3$ и $y = 0; 0.2$), когда натрий добавлялся в виде NaCl ;

— подгруппа A3 — $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}:\text{K}_x$ ($x = 0.3$), в которой образцы легировались калием путем смешивания окислов основных компонентов с KClO_3 .

Полученные образцы характеризовались порошковой рентгеновской дифрактометрией (XRD), проведенной на автоматическом рентгеновском дифрактометре Philips с $\text{AgK}\alpha$ -излучением. Микроструктурный и композиционный анализы были выполнены на сканирующем растровом электронном микроскопе (SEM) и $200 \text{ kV} \cdot \text{Jeol 2010 F}$ просвечивающем электронном микроскопе (TEM), оборудованном полевой эмиссионной пушкой и встроенным энергетически селективным рентгеновским анализатором (PGT EDX). Для наблюдений и локального рентгеновского анализа *in situ* в TEM образцы сначала утончались до $25\text{--}30 \mu\text{m}$ механической полировкой, а затем Ag^+ -ионной бомбардировкой до достижения прозрачности для прохождения электронов ($\leq 50 \text{ nm}$).

Таблица 1. Параметры решетки a , b , c , коэффициент орторомбичности $\eta = 2(b - a)/(a + b)$, удельное электросопротивление при комнатной температуре ρ_{300} и основные сверхпроводящие характеристики (T_c — критическая температура, J_c — плотность критического тока) для исходных стехиометрического и Си-дефицитного образцов, а также для образцов, полученных путем легирования по типу номинального замещения диспрозия (тип S)

Тип легирования	Образец	Параметры решетки			η	T_c, K	$J_c, \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($T = 70 \text{K}$)	$\rho_{300}, \Omega \cdot \text{cm}$
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$				
Нелегированный образец	$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	3.822	3.892	11.676	0.018	91.7	200	$2.0 \cdot 10^{-3}$
То же	$\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$	3.824	3.896	11.676	0.016	90	140	$6.5 \cdot 10^{-3}$
$S1: \text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Dy}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	3.824	3.887	11.670	0.016	90	80	$25 \cdot 10^{-3}$
	$\text{Dy}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$	3.824	3.896	11.670	0.018	90.7	120	$3.7 \cdot 10^{-3}$
$S2: \text{NaCl}$	$\text{Dy}_{0.8}\text{Na}_{0.4}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$	3.824	3.892	11.676	0.018	92.3	400	$1.2 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2. Параметры решетки a , b , c , коэффициент орторомбичности $\eta = 2(b - a)/(a + b)$, ρ_{300} и основные сверхпроводящие характеристики (T_c — критическая температура, J_c — плотность критического тока) для исходных стехиометрического и Си-дефицитного образцов, а также для образцов, полученных путем легирования по типу добавления (тип A)

Тип легирования	Образец	Параметры решетки			η	T_c, K	$J_c, \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($T = 70 \text{K}$)	$\rho_{300}, \Omega \cdot \text{cm}$
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$				
Нелегированный образец	$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	3.822	3.892	11.676	0.018	91.7	200	$2.0 \cdot 10^{-3}$
То же	$\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$	3.824	3.896	11.676	0.016	90	140	$6.5 \cdot 10^{-3}$
$A1: \text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}: \text{Na}_{0.2}$	3.824	3.896	11.676	0.018	92	120	$4.0 \cdot 10^{-3}$
	$\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}: \text{Na}_{0.2}$	3.826	3.884	11.658	0.015	88.5	80	$8.0 \cdot 10^{-3}$
$A2: \text{NaCl}$	$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}: \text{Na}_{0.3}$	3.820	3.884	11.664	0.018	93	770	$6.5 \cdot 10^{-4}$
$A3: \text{KClO}_3$	$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}: \text{K}_{0.3}$	3.822	3.885	11.664	0.017	93.7	570	$7.0 \cdot 10^{-4}$

Сверхпроводящие свойства изучались путем измерения температурных зависимостей удельного электросопротивления $\rho(T)$ и вольт-амперных ($I-V$) характеристик четырехконтактным методом. Величина критического тока I_c определялась по критерию $1 \mu\text{V} \cdot \text{mm}^{-1}$. I_c измерялся при различных температурах в отсутствие и в присутствии внешнего магнитного поля. Магнитное поле $0 \leq H \leq 100 \text{Oe}$ прикладывалось перпендикулярно транспортному току и создавалось двумя медными катушками Гельмгольца.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Микроструктурная характеристика образцов и T_c . Полный список изученных образцов, нелегированных и легированных по типу S , приведены в табл. 1, a образцов, легированных по типу A , — в табл. 2.

Рентгеновская дифрактометрия показала, что все исследуемые образцы были практически однофазными и соответствовали соединению 1-2-3. EDX-анализ в SEM и TEM показал, что при всех видах легирования S и A независимо от легирующего вещества (Na_2CO_3 или NaCl) практически весь натрий теряется уже в процессе приготовления керамик. Специальный контрольный химический анализ, проведенный на образце с номиналь-

ным содержанием натрия $x = 0.2$, дал значение реального содержания натрия в образце равным $\sim 0.005 \text{wt.}\%$ (точность измерения составляла $\pm 5\%$).

При легировании обоими хлорсодержащими соединениями (NaCl и KClO_3) хлор был найден практически во всех исследованных зернах, но в малых количествах, не превышающих $0.1 \text{at.}\%$. Следы калия ($< 0.05 \text{at.}\%$) были обнаружены лишь в некоторых 123 зернах. К и Cl также были найдены во вторичных фазах, таких как BaCO_3 и $\text{DyBaCu}_2\text{O}_2$.

Таким образом, в керамиках, легированных по типу S — номинального замещения диспрозия, Na практически совсем не входил в 123 зерна, т.е. реально дефицит диспрозия не возмещался, что привело к образованию вторых фаз. В таких образцах действительно методами EDX в SEM и TEM было обнаружено некоторое количество вторых фаз, главным образом BaCO_3 и в меньшем количестве CuO .

В керамиках, легированных по типу A — путем добавления легирующего компонента, небольшое количество вторых фаз было найдено лишь для Си-дефицитных соединений. Образцы $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}: \text{Na}_{0.3}$ и $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}: \text{K}_{0.3}$ имели однородную структуру с равноосными зернами с малой вариацией по размеру и средним размером $d \approx 2-3 \mu\text{m}$, в то время как нелегирован-

ная керамика Dy123 имела вытянутые зерна со средней длиной $L \approx 25 \mu\text{m}$ и шириной $W \approx 12 \mu\text{m}$ аналогично подобным керамикам, ранее исследованным в [8].

Вычисленные из дифракционных картин параметры решетки приведены в табл. 1 и 2. Видно, что легирование всех типов не приводит к какому-либо существенному изменению параметров a , b и c . Только в Cu -дефицитных образцах параметры b , c и коэффициент орторомбичности $\eta = 2(b - a)/(a + b)$ слегка уменьшались, что, по-видимому, свидетельствует о чуть меньшей степени окисления ($7 - \delta$) по сравнению с остальными керамиками. Соответственно критическая температура для этих составов была немного ниже (табл. 1 и 2). Для всех остальных образцов значения T_c находились в пределах 90–93.5 К, т.е. легирование практически не изменяло ее по сравнению с T_c для нелегированного образца $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, поскольку легирующие элементы либо совсем не входят в решетку 123 (Na), либо входят в незначительном количестве (K и Cl).

3.2. Поведение критического тока и структура границ. Рис. 1 демонстрирует температурную зависимость плотности критического тока для исходных образцов и легированных по типу замещения (S), в то время как на рис. 2 приведены подобные зависимости для образцов, легированных по типу добавления (A). Видно, что для легирования Na_2CO_3 вне зависимости от типа легирования (S или A) никакого увеличения критического тока не было получено; наоборот, он даже уменьшался. Локальный EDX-анализ с очень малой пробой (около 1 nm) непосредственно в ТЕМ не обнаружил какой-либо заметной сегрегации Na в ГЗ.

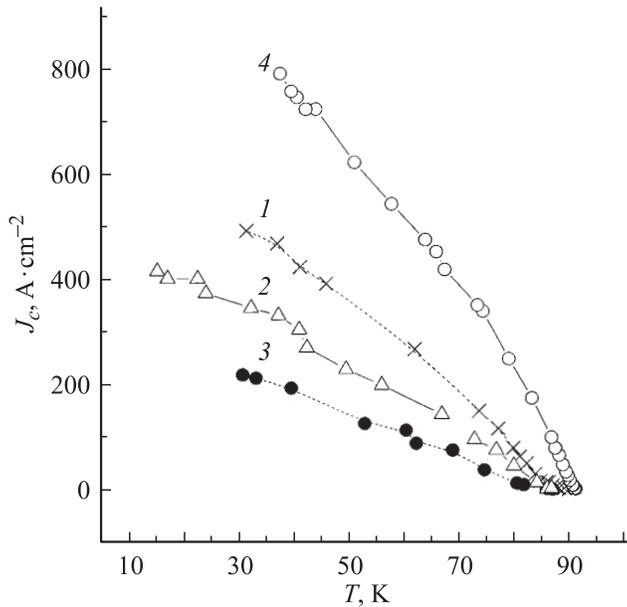


Рис. 1. Температурные зависимости плотности критического тока для нелегированных образцов $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (1) и $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ (2); $\text{Dy}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2.8\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0$), легированного Na_2CO_3 (3), и $\text{Dy}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2.8\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2$), легированного NaCl (4).

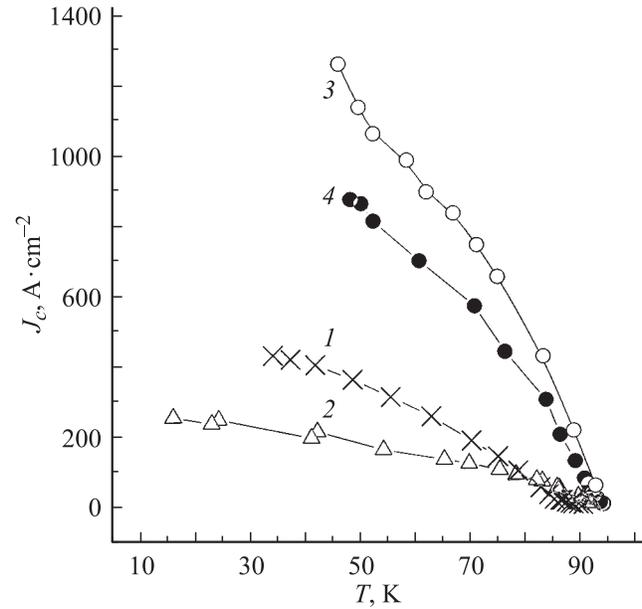


Рис. 2. Температурные зависимости плотности критического тока для исходного $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (1) и образцов с номинальным составом $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}:\text{Na}_x$, легированных путем добавления Na_2CO_3 ($x = 0.2$) (2) и NaCl ($x = 0.3$) (3), а также образцов с номинальным составом $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}:\text{K}_x$, легированных KClO_3 ($x = 0.3$) (4).

Очевидно, уменьшение тока связано с тем, что из-за присутствия вторых фаз в этом типе образцов сверхпроводящий объем уменьшается, а состояние границ не улучшается. Об ухудшении транспортных свойств таких образцов свидетельствует и увеличение в них удельного электросопротивления ρ_{300} при комнатной температуре (табл. 1 и 2).

В то же время легирование обоими хлорсодержащими соединениями (NaCl и KClO_3) приводит к явному увеличению плотности критического тока, особенно в образцах с типом легирования A . Например, в образцах $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}:\text{Na}_{0.3}$ и $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}:\text{K}_{0.3}$ плотность критического тока при 70 К в 3–4 раза превышала J_c в нелегированных образцах $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (табл. 2). Даже в образце $S2$, несмотря на наличие вторых фаз, критический ток возрос вдвое в результате легирования NaCl (табл. 1).

Таким образом, в образцах, легированных натрием путем введения Na_2CO_3 , не произошло увеличения межзеренного критического тока для обоих способов легирования (S и A), в то время как в случае легирования NaCl или KClO_3 J_c значительно возрастал. Это позволяет сделать заключение, что увеличение критического тока связано с введением хлора.

Микроскопическое исследование ГЗ совместно с EDX-анализом *in situ* показало, что Cl сегрегирует во всех типах границ: так называемых грязных (содержащих включения вторичных фаз размером $\geq 2 \text{ nm}$); границах, покрытых тонкой ($< 2 \text{ nm}$) пленкой вторичных фаз, и

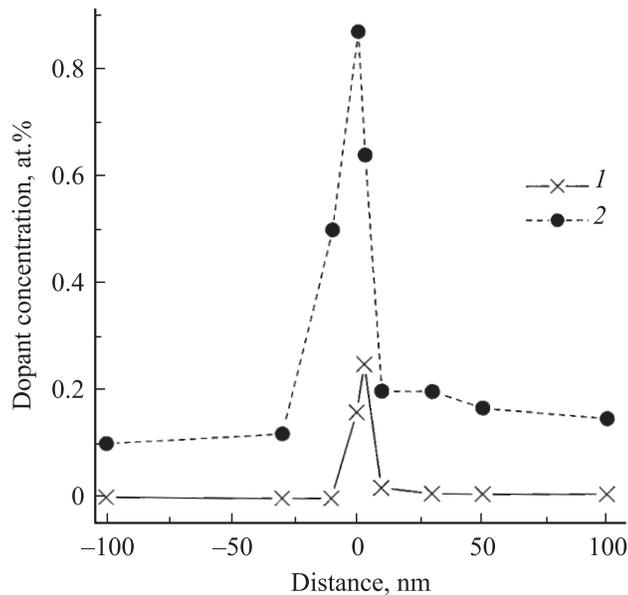


Рис. 3. Концентрационные профили для К (1) и Cl (2) поперек чистой границы между двумя зёрнами основной 123 фазы.

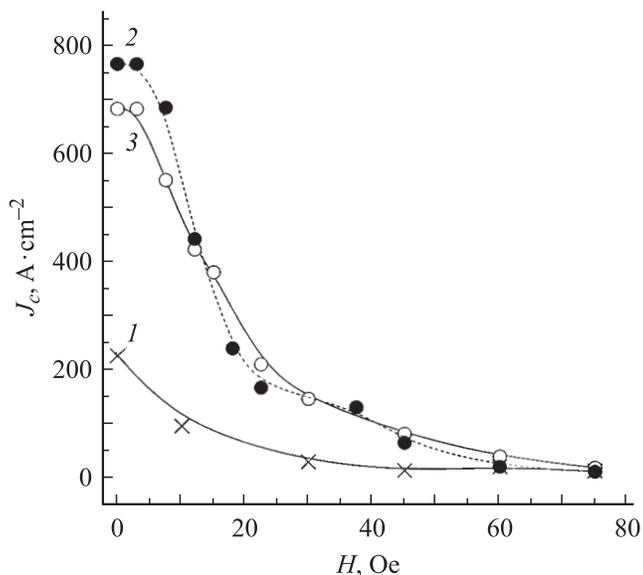


Рис. 4. Зависимость плотности критического тока J_c от величины приложенного магнитного поля H для образцов $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (1), $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}:\text{Na}_{0.3}$ (2) и $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}:\text{K}_{0.3}$ (3).

в чистых (свободных от вторичных фаз). Принципы классификации ГЗ в сверхпроводящих керамиках приводятся более подробно в [20]. Отмечается присутствие относительно большого количества ГЗ, покрытых тонкой пленкой вторичных фаз с содержанием хлора до 0.3 at.%. Следует отметить, что главным образом чистые границы участвуют в создании перколяционных путей для критического тока [20]. Хлор сегрегировал в таких границах с концентрацией 0.3–0.9 at.%. Ширина сегрегационного

профиля (обогащенный хлором слой вокруг границы) варьировалась в больших пределах от ± 5 до ± 15 nm для различных границ. Калий тоже сегрегировал в отдельных чистых границах, но с меньшей концентрацией, не превышающей 0.3 at.%. На рис. 3 показан пример сегрегационных профилей Cl и K на одной из чистых границ. По-видимому, наличие K в ГЗ не имеет принципиального значения, поскольку при легировании NaCl получен даже больший эффект увеличения J_c , чем в случае KClO_3 .

Рис. 4 демонстрирует поведение J_c в слабых магнитных полях для керамик, легированных NaCl или KClO_3 , в сравнении с нелегированным образцом $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Видно, что легирование хлором, хотя и увеличивает J_c при $H = 0$, но не приводит к стабилизации критического тока в слабых магнитных полях, как это наблюдается для Ca-легированных керамик [6,7].

Быстрое снижение J_c уже в малых магнитных полях свидетельствует о поведении зернограничной сетки преимущественно как слабосвязанной, т.е. ГЗ являются слабыми связями в перколяционном пути критического тока. Аналогично [6,20,21] определяющий тип слабых связей в зернограничной сетке высокотемпературных сверхпроводящих поликристаллов можно оценить из температурных зависимостей критического тока при приближении к T_c . Согласно [22,23], указанные зависимости описываются уравнением

$$I_c = \text{const}(1 - T/T_c) \quad (1)$$

для связей типа SIS (сверхпроводник–изолятор–сверхпроводник), а для SNS-связей (сверхпроводник–нормальный металл–сверхпроводник) — уравнением

$$I_c = \text{const}(1 - T/T_c)^2. \quad (2)$$

На рис. 5 демонстрируются зависимости I_c вблизи T_c от величины $(1 - T/T_c)$ для различных керамик. Результаты представлены в двойном логарифмическом масштабе для определения показателя степени α в уравнении $I_c = \text{const}(1 - T/T_c)^\alpha$. Там же штриховыми линиями показаны прямые, соответствующие значениям $\alpha = 1$ и 2. Из рисунка видно, что в случае легирования Na_2CO_3 вне зависимости от типа легирования (S или A) при приближении к T_c экспериментальные точки ложатся на прямые, соответствующие значениям α , близким к 1. В случае же легирования хлорсодержащими соединениями (NaCl или KClO_3) при обоих типах легирования (S и A) через экспериментальные точки вблизи T_c могут быть проведены прямые со значением α , более близким к 2. Это означает, что легирование диспрозиевой керамики обоими хлорсодержащими компонентами независимо от номинального химического соединения приводит к изменению определяющего поведения зернограничной сетки от SIS к SNS, в то время как легирование Na_2CO_3 не изменяет характер связей в ГЗ по сравнению с исходной нелегированной керамикой.

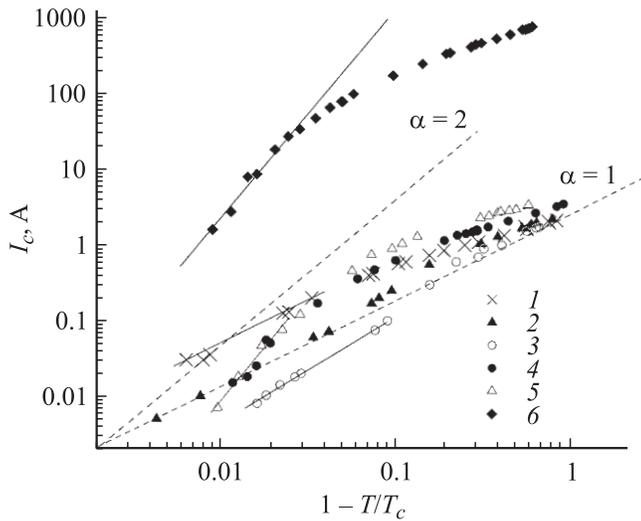


Рис. 5. Температурные зависимости критического тока для $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (1); образцов, легированных Na_2CO_3 : $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}:\text{Na}_{0.2}$ (2) и $\text{Dy}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (3); образцов, легированных NaCl : $\text{Dy}_{0.8}\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ (4) и $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}:\text{Na}_{0.3}$ (5), а также образцов $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}:\text{K}_{0.3}$, легированных KClO_3 (6). Штриховые линии соответствуют $\alpha = 1$ и 2 (см. текст).

Таким образом, при сравнении результатов легирования путем введения Na_2CO_3 и хлорсодержащих NaCl и KClO_3 однозначно показана определяющая роль хлора в улучшении транспортных свойств ГЗ.

Различные механизмы увеличения зернограничного тока в результате легирования ГЗ обсуждаются в работах [9,10,24, 25]. Среди таких механизмов рассматривается компенсация дефицита носителей заряда [24,25], который существует вокруг ГЗ. Согласно [24], образование таких зарядодефицитных областей вокруг ГЗ обусловлено наличием оборванных и ослабленных связей в ГЗ. С другой стороны, авторы [10] предлагают модель, согласно которой такие области существуют, чтобы скомпенсировать избыточный положительный заряд, который, по их мнению, всегда присутствует в ядре границы из-за существующих в ней дилатационных напряжений. Легирование ионом с меньшей положительной валентностью, например Ca^{2+} , на места Y^{3+} (или Dy^{3+}) приводит к формированию сверхдопированного состояния (overdoping state), что будет компенсировать дефицит носителей заряда (дырок) вблизи ГЗ, увеличивая таким образом критический ток через границу. Действительно, в [6–8] было экспериментально показано, что замещение кальцием преимущественно мест Dy в ГЗ приводит к очень значительному увеличению плотности межзеренного критического тока, в то время как предпочтительное замещение кальцием мест Ba не дает увеличения J_c . Однако в нашем случае Na не сегрегировал в ГЗ, а K — только в малом количестве в отдельных границах, тогда как сегрегация хлора действительно вызывала значительное

увеличение J_c . Ион Cl^- имеет отрицательный заряд, и, по-видимому, может занимать главным образом места кислорода. Согласно [26], имеется дефицит кислорода в ГЗ из-за деформации атомных связей в ядре границы. Поскольку ионный радиус Cl^- (1.81 Å) значительно превышает радиус O^{2-} (1.4 Å), присутствие Cl^- может существенно уменьшить дилатационные напряжения в ядре ГЗ, приводя тем самым к уменьшению компенсационных дырочно-дефицитных областей вокруг ГЗ, ответственных за подавление критического тока, протекающего через границу. Как результат значение J_c вырастет. Уменьшением дырочно-дефицитных областей вокруг ГЗ можно объяснить и изменение типа определяющих слабых связей в зернограничной сетке с SIS на SNS. Следует отметить, что, хотя замещение Dy^{3+} ионами с меньшей валентностью (Ca^{2+}), так называемый эффект валентности, приводит к более значительному увеличению межзеренного критического тока [6–8], а также к стабилизации его в малых магнитных полях, размерный эффект (различие в размерах легирующего и замещающего ионов) в случае легирования хлором тоже, по-видимому, может быть достаточно эффективным в улучшении транспортных свойств ГЗ. Кроме того, в отличие от легирования Ca легирование хлором не ухудшает T_c .

На основании проведенных в работе исследований можно сделать следующие выводы.

1) При обоих типах легирования Na_2CO_3 , NaCl и KClO_3 керамических образцов DyBaCuO (номинальном замещении Dy и добавлении легирующих веществ к стехиометрическому соотношению основных компонентов) было обнаружено, что Na не входит в 123 зерна и только незначительные следы K и Cl были зафиксированы в 123 матрице, чем и объясняется слабое изменение T_c (в пределах 90–93.5 К) для исследованных образцов.

2) Впервые была обнаружена и измерена сегрегация K и Cl в ГЗ. Показано, что наибольший эффект оказывает сегрегация хлора. Она приводит к изменению поведения зернограничной сетки от SIS- к SNS-типу и значительному увеличению плотности критического тока (в 3–5 раз при 70 К). Наиболее вероятной причиной такого увеличения J_c является уменьшение дилатационных напряжений в ГЗ и связанного с ними дефицита носителей заряда в областях вокруг ГЗ.

Авторы выражают благодарность М. Sennouг за помощь в структурной характеристике образцов методом растровой электронной микроскопии, а также К. Goretta за проведение химического анализа содержания натрия.

Список литературы

- [1] Proc. of the 4th European Conf. of Applied Inst. Phys. Conf. Ser. N 167 (2000).
- [2] D.C. Larbalestier. Science **274**, 736 (1996).

- [3] M. Murakami. In: Melt processed high temperature superconductors / Ed. M. Murakami. World Scientific, Singapore (1993).
- [4] R. Flükiger, G. Grasso, J.-C. Grivel, F. Marti, M. Dhalle, Y. Huang. *Supercond. Sci. Technol.* **10**, A 68 (1997).
- [5] J. Mannhart, H. Bielefeldt, B. Goetz, H. Hilgenkamp, A. Schmehl, C.W. Schneider, R.R. Schulz. *Physica C* **341–348**, 1393 (2000).
- [6] J.Y. Laval, T.S. Orlova. *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 1244 (2002).
- [7] J.Y. Laval, T.S. Orlova. *Supercond. Sci. Technol.* **16**, 1139 (2003).
- [8] T.S. Orlova, J.Y. Laval, Yu.P. Stepanov. *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 51 (2005).
- [9] Y. Zhao, C.H. Cheong. *Physica C* **386**, 286 (2003).
- [10] I.A. Ovid'ko. *Mater. Sci. Eng. A* **313**, 207 (2001).
- [11] D. Seron, D.E. Oates, A.C. Anderson, G. Hammerl, J. Mannhart, P.J. Hirst, R.G. Humphreys, M. Hein. *Supercond. Sci. Technol.* **17**, S 423 (2004).
- [12] Y. Dalichaouch, M.S. Torikachvili, E.A. Early, B.W. Lee, S.L. Seaman, K.N. Yang, H. Zhou, M.B. Maple. *Solid State Commun.* **65**, 1001 (1988).
- [13] X.S. Wu, F.Z. Wang, S. Nie, J.S. Liu, L. Yang, S.S. Jiang. *Physica C* **339**, 129 (2000).
- [14] T.P. Beales, J.S. Thorp, A.S. Al-Hawery. *J. Mater. Sci.* **11**, 192 (1992).
- [15] M. Ausloos, Ch. Laurent, H.W. Vanderschueren, A. Rulmont, P. Tarte. *Solid State Commun.* **68**, 539 (1988).
- [16] A. Fartash, H. Oeterreicher. *Solid State Commun.* **66**, 39 (1988).
- [17] A. Veneva, I. Iordanov, L. Toshev, A. Stoyanova-Ivanova, D. Gogova. *Physica C* **308**, 175 (1998).
- [18] A. Koblishka-Veneva, M.R. Koblishka, M. Murakami. *Physica C* **357-360**, 201 (2001).
- [19] A. Koblishka-Veneva, M.R. Koblishka, P. Simon, F. Mücklich, M. Murakami. *Physica C* **382**, 311 (2002).
- [20] T.S. Orlova, J.Y. Laval, A. Dubon, C. Nguyen-Van-Huong, B.I. Smirnov, Yu.P. Stepanov. *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 467 (1998).
- [21] J. Jung, I. Isaah, M.A.-K. Mohamed. *Phys. Rev. B* **48**, 7526 (1993).
- [22] V. Ambegaokar, A. Baratoff. *Phys. Rev. Lett.* **10**, 486 (1963).
- [23] P.G. DeGennes. *Rev. Mod. Phys.* **36**, 225 (1964).
- [24] A. Schmehl, B. Goetz, R.R. Schulz, C.W. Schneider, H. Bielefeldt, H. Hilgenkamp, J. Mannhart. *Europhys. Lett.* **47**, 110 (1999).
- [25] H. Hilgenkamp, C.W. Schneider, R.R. Schulz, B. Goetz, A. Schmehl, H. Bielefeldt, J. Mannhart. *Physica C* **326–327**, 7 (1999).
- [26] R.F. Klie, J.P. Buban, M. Varela, A. Franceschetti, C. Jooss, Y. Zhu, N.D. Browning, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook. *Nature* **435**, 475 (2005).