02,05

Влияние ε-Fe_2O_3 на сверхпроводящие свойства YBCO

© С.В. Семенов[1], Д.М. Гохфельд[1], М.И. Петров[1], Т.Д. Балаев[1,2], М.С. Молокеев[1,2], И.В. Немцев[1,2], В.Л. Кириллов[3], О.Н. Мартьянов[3]

[1] Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
[2] Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
[3] Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: gokhfeld@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 24 октября 2024 г.
В окончательной редакции 15 ноября 2024 г.
Принята к публикации 16 ноября 2024 г.

Проведено исследование добавок ультрамалых наночастиц ε-Fe_2O_3 на сверхпроводящие свойства высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ (YBCO). Установлено, что такие добавки могут приводить к увеличению плотности критического тока только при отсутствии нагрева или при кратковременном нагреве во время приготовления образцов YBCO + ε-Fe_2O_3. Длительный отжиг при температуре 930°C, обычной для твердофазного синтеза, приводит к значительному подавлению сверхпроводящих свойств на поверхности гранул.

Ключевые слова: сверхпроводники II рода, критический ток, пиннинг, магнитные наночастицы, магнитный гистерезис.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59601.277

1. Введение

Одной из важнейших задач, стоящих на пути внедрения сверхпроводников в технические машины и приборы, является увеличение их плотности критического тока j_c при технологически важной температуре кипения азота 77.4 K. Решение этой задачи требует контролируемого создания центров пиннинга в сверхпроводящем материале. Основные методы создания центров пиннинга — облучение и внедрение наночастичных добавок. Наиболее эффективный пиннинг магнитного потока происходит на магнитных частицах, внедренных в сверхпроводник. В этом случае к обычной (немагнитной) части взаимодействия вихря с дефектом добавляется энергия взаимодействия с магнитным моментом частицы [1–4]. Однако установлено, что внедрение магнитных частиц в сверхпроводящие образцы часто (обычно в больших концентрациях) приводит к подавлению критической температуры, см. например [5]. Эта проблема может быть преодолена при размещение магнитных наночастиц не в объеме сверхпроводника, а на его поверхности. Такое размещение наночастиц достигается при поверхностном декорировании сверхпроводящих пленок [6–8]. Аналогичного эффекта увеличения внутригранульной плотности критического тока удается добиться размещением магнитных наночастиц на поверхности сверхпроводящих гранул [9,10].

Сверхпроводник $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ с критической температурой $T_c \approx 92$ K может использоваться в различных устройствах при температуре кипения азота 77.4 K. Однако такие применения ограничиваются малыми значениями плотности критического тока при этой температуре. Улучшение транспортных свойств YBCO в азотных температурах является особенно актуальной задачей. Однако, создание композитов из YBCO и многих типов наночастиц затруднено из-за высокой химической активности компонентов и возможности нежелательных реакций между ними. Поэтому, актуальными проблемами являются выбор оптимальных видов и концентраций наночастиц, а также разработка методик синтеза композитов из YBCO и наночастиц [11]. В проведенных ранее исследованиях обнаружено увеличение j_c YBCO при добавлении наночастиц α-Fe_2O_3 (гематит) [12,13] и Fe_3O_4 (магнетит) [14]. Размеры внедряемых магнитных частиц составляли 10−100 nm.

Одним из возможных кандидатов для внедрения в YBCO является ε-Fe_2O_3. Эта редкая модификация оксида железа реализуется в форме наночастиц размером до 10 нанометров [15] и остается стабильной до 900°C в матрице SiO_2 [16]. Влияние таких ультрамалых наночастиц оксида железа на свойства YBCO ранее не исследовались. В предыдущих работах по модификации пиннинга в ВТСП с помощью магнитных наночастиц наилучшие результаты достигались при содержании наночастиц до 2 массовых процентов [12–14,17–19]. В представленной работе приводятся результаты исследования материалов, полученных добавлением наночастиц ε-Fe_2O_3 в YBCO с концентрациями до 7.41 wt.%.

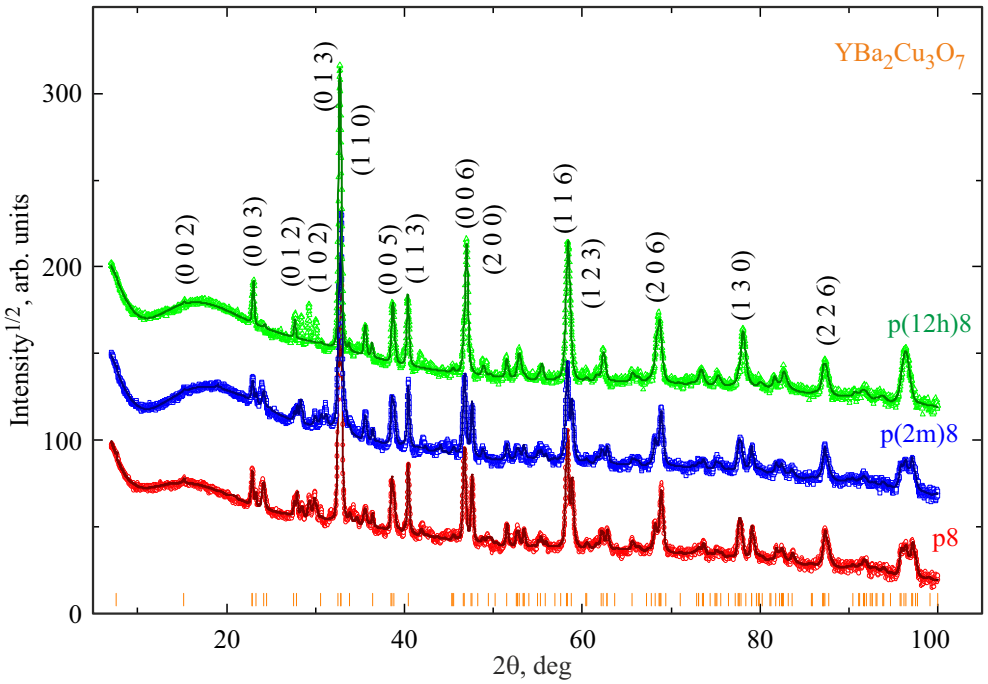


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа образцов (p8, p(2m)8, p(12h)8). Значения для разных образцов смещены по оси ординат. Даны обозначения основных рефлексов YBCO.

Таблица 1. Отношение массы наночастиц ε-Fe_2O_3 к массе сверхпроводника $m_\varepsilon/m_{\mathrm{YBCO}}$ и содержание наночастиц x в образцах

	p0	p01	p03	p07	p1	p2	p4	p8
$m_\varepsilon/m_{\mathrm{YBCO}}$	0	0.001	0.003	0.007	0.01	0.02	0.04	0.08
x, wt.%	0	0.1	0.299	0.695	0.990	1.96	3.85	7.41

2. Эксперимент

Синтез $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ проводился по стандартной технологии твердофазного синтеза из порошков Y_2O_3, $BaCO_3$ и CuO. Наночастицы ε-Fe_2O_3 приготовлены в Институте катализа СО РАН по методике, приведенной в работе [20].

Для приготовления образцов, в диспергированный в спирте порошок YBCO добавлялась спиртовая взвесь наночастиц. Затем спирт выпаривался при слабом нагреве на плите. Все этапы сопровождались перемешиванием. Сухой осадок тщательно перетирался в ступке и подвергался гидростатическому прессованию (≈ 100 MPa). Приготовлена серия образцов с различным содержанием наночастиц от 0 до 7.41 массовых процентов. Прессованные заготовки из порошков достаточно прочны и могут подвергаться механической обработке без предварительного отжига. Выточенные из этих заготовок образцы обозначены как p0, p01, p03, p07, p1, p2, p4, p8 (табл. 1).

Из прессованных заготовок были приготовлены ещё две серии отожженных образцов, кроме первой серии без отжига. Для приготовления второй серии проводился быстрый отжиг [21]. Прессованные образцы помещались на 2 минуты в печь, нагретую до температуры 930°C. Затем образцы перемещались в печь, нагретую до температуры 400°C, и выдерживались при этой температуре в течение 10 часов. Образцы этой серии обозначались как p(2m)0, p(2m)01, p(2m)03 и т.д.

Для третьей серии образцы подвергались длительному отжигу, как при обычном твердофазном синтезе. Прессованные образцы помещались в печь, нагретую до температуры 930°C, и отжигались при этой температуре в течение 12 часов. Образцы этой серии обозначались как p(12h)0, p(12h)01, p(12h)03 и т.д.

Характеризация образцов проводилась с помощью рентгенофазового анализа (Haoyuan DX-2700BH порошковый дифрактометр) и сканирующей электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM4000Plus). Распределение химических элементов на поверхности образов определялось с помощью энергодисперсионного спектрометра Bruker XFlash 630Hc. Измерения намагниченности проводились на вибрационном магнетометре Lakeshore VSM 8604.

3. Результаты

На рис. 1 показаны рентгенограммы образцов p8, p(2m)8 и p(12h)8. Результаты анализа по Ритвельду показывают, что доля фазы YBCO уменьшается при быстром отжиге, но увеличивается при длительном отжиге (табл. 2). Отсутствие пиков ε-Fe_2O_3 связано

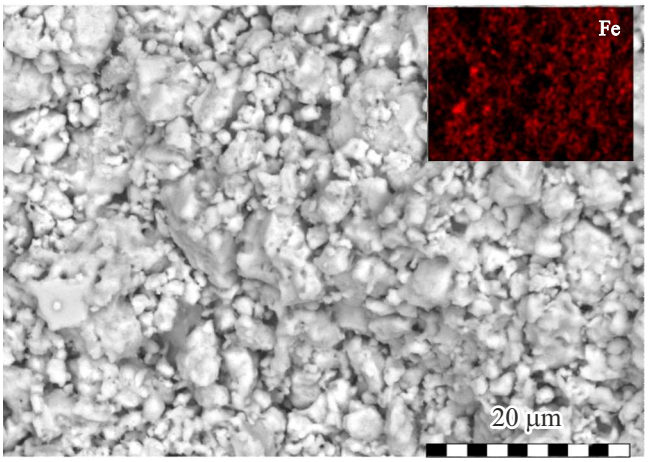


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия образца p(2m)4. На вставке показано распределение атомов Fe на поверхности гранул.

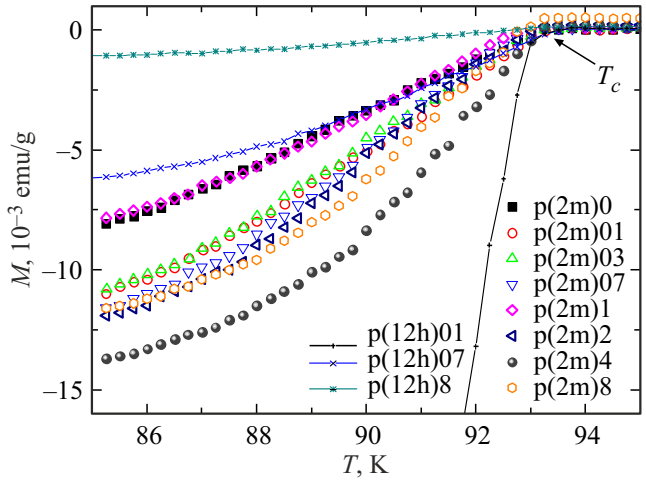


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности, измеренные после охлаждения в нулевом поле (ZFC).

с ультрамалым размером частиц оксида железа, что приводит к уширению соответствующих пиков, которые не регистрируются на фоне других кристаллических фаз. При быстром отжиге происходит образование новых фаз, а при длительном отжиге уменьшение примесных фаз (табл. 2). По-видимому, при быстром отжиге наночастицы ε-Fe_2O_3 взаимодействуют с YBCO, образуя $BaFe_2O_4$. При длительном отжиге атомы железа вероятно встраиваются в кристаллическую решетку YBCO [22,23].

На рис. 2 представлено изображение образца p(2m)4, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии. Гранулы, формирующие образец, имеют средний размер около 2 микрометров. На вставке рис. 2 демонстрируется относительная равномерность распределения железа на поверхности гранул. Из результатов энергодисперсионной спектроскопии следует, что

Таблица 2. Содержание различных фаз в образцах по данным XRD

	p8	p(2m)8	p(12h)8
$YBa_2Cu_3O_7$	80.11	76.55	91.68
CuO	5.85	7.39	8.32
$BaCuO_2$	4.41	–	–
Y_2O_3	2.88	–	–
Y_2CuO_4	6.75	5.29	–
$BaFe_2O_4$	–	3.80	–
$YBa_6Cu_3O_{11}$	–	6.97	–

при приготовлении образцов достигается практически равномерное распределение наночастиц ε-Fe_2O_3 вокруг гранул.

Температура сверхпроводящего перехода T_c определялась по точке перегиба на температурной зависимости намагниченности (как указано стрелкой на рис. 3) и оказалась одинаковой для всех образцов, $T_c = 92.6$ K. Таким образом, при используемом методе приготовления образцов, наночастицы не влияли на критическую температуру всего сверхпроводника. На рис. 3 приведены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ образцов p(2m)0–p(2m)8, p(12h)01, p(12h)07 и p(12h)8. Для серии образцов p(2m)0–p(2m)8 величина диамагнитного сигнала увеличивается при добавлении наночастиц, максимальный диамагнитный сигнал имеет образец p(2m)4. Для серии образцов p(12h)0–p(12h)8 максимальный диамагнитный сигнал имеет образец p(12h)0, при увеличении концентрации наночастиц диамагнитный сигнал уменьшается.

На рис. 4, *a* показаны магнитные петли гистерезиса образцов p(2m)0–p(2m)8 и p(12h)8 в 77 K. Параметр ΔM, разница между верхним и нижним участками петли, для образца p(2m)4 больше, чем для остальных образцов серии p(2m)0–p(2m)8. Максимальные значения ΔM для YBCO и YBCO с 4 wt.% ε-Fe_2O_3 различных серий приведены в табл. 3. На рис. 4, *b* приведены полевые зависимости намагниченности образцов p8, p(2m)8 и p(12h)8 в 100 K. Магнитный гистерезис значительно отличается для образцов из разных серий, не смотря на одинаковые исходные концентрации наночастиц. Различие петель магнитного гистерезиса, измеренных выше температуры сверхпроводящего перехода (рис. 4, *b*), свидетельствует о том, что нагрев материала YBCO + ε-Fe_2O_3 до 930°C приводит к трансформации фазы ε-Fe_2O_3.

На рис. 5 показаны значения ΔM в точке пика намагниченности нормированные на ΔM образцов с $x = 0$ в каждой серии. Полученные данные позволяют разделить влияние отжига и добавления наночастиц на свойства YBCO. Исходный образец p0 содержал лишь около 80 wt.% фазы YBCO и непрореагировавшие исходные компоненты. Быстрый отжиг привел к образованию новых фаз и уменьшению доли фазы YBCO до 77 wt.%. При длительном отжиге доля фазы YBCO выросла до

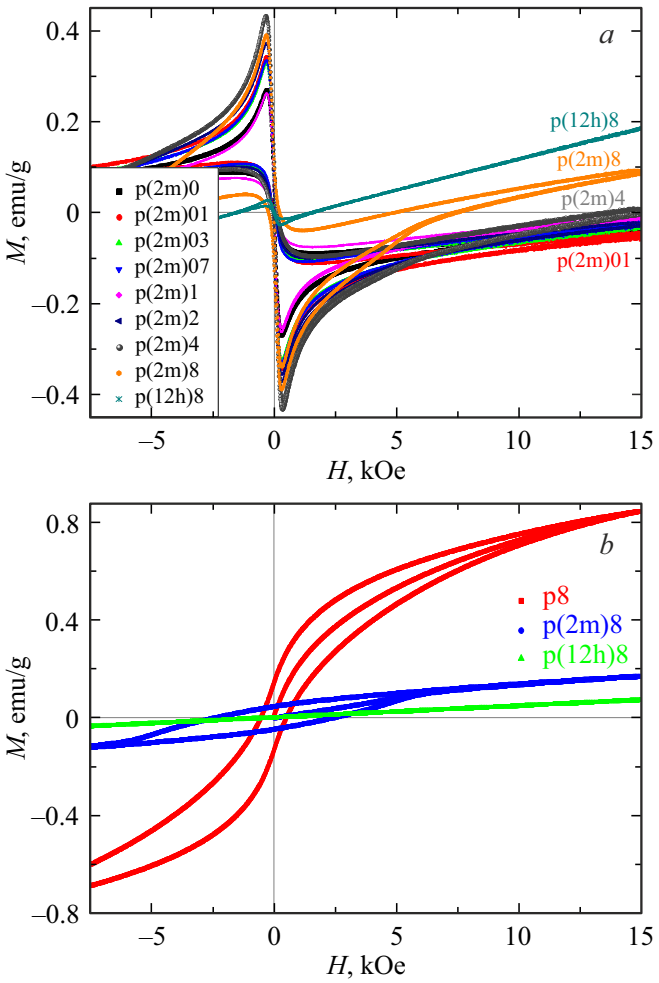


Рис. 4. Гистерезисные петли намагниченности в 77 K (a) и 100 K (b).

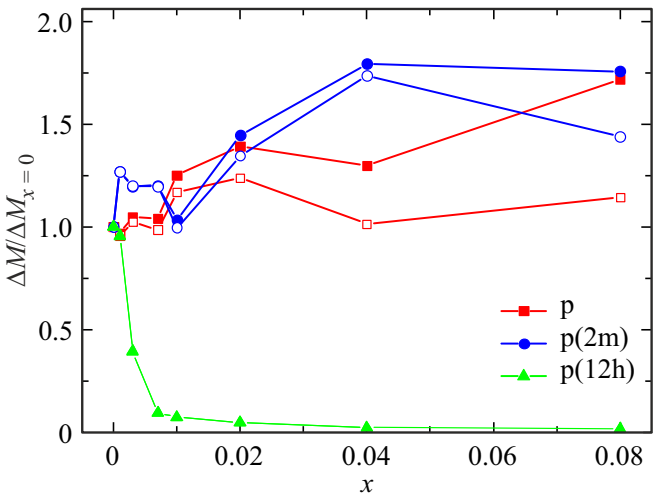


Рис. 5. Нормированные значения ΔM для всех образцов в 77 K. Закрашенные символы — значения ΔM экспериментальных петель. Пустые символы — значения ΔM для сверхпроводящих гранул (после вычета ферромагнитного вклада).

Таблица 3. Максимальные значения ΔM для образцов различных серий

	p0	p(2m)0	p(12h)0	p4	p(2m)4	p(12h)4
ΔM (emu/g)	0.397	0.213	0.645	0.516	0.382	0.015

92 wt.%, также увеличился размер гранул. Это привело к большой величине ΔM для p(12h)0, по сравнению с p0 и p(2m)0.

Добавление наночастиц привело к увеличению ΔM для серий образцов p01–p8 и p(2m)01–p(2m)8 (рис. 5). Образец p(2m)4 обладает наибольшим значением нормированного параметра ΔM среди всех исследованных образцов. Для серии образцов p(12h)01–p(12h)8 увеличение концентрации исходных наночастиц приводят к значительному уменьшению ΔM. По-видимому, в этой серии образцов атомы железа встраиваются в кристаллическую решетку YBCO в поверхностном слое гранул. В результате внедрения Fe, критическая температура сверхпроводника в этом поверхностном слое значительно понижается [22,23] и становится меньше 77 K. При этом в центральной области гранул T_c по-прежнему остается равной 92.6 K, что видно на кривых $M(T)$. Чем больше начальная концентрация наночастиц, тем больше толщина слоя с подавленной сверхпроводимостью.

Величина ΔM зависит от плотности критического тока, масштаба циркуляции токов и доли сверхпроводящей фазы. Изменение ΔM при разных режимах отжига связано с изменением доли сверхпроводящей фазы YBCO. Для учета вклада от сверхпроводящих гранул в границах одной серии, от значений намагниченности в 77 K вычитались значения намагниченности для тех же образцов с такой же магнитной предысторией в 100 K (рис. 4, b). Таким образом, убирался вклад от ферромагнитного гистерезиса.

Для поликристаллических сверхпроводников магнитный гистерезис определяется внутригранульными токами [24]. Для определения внутригранульной плотности критического тока использовалась формула $j_c(H) = 3\Delta M(H)/D$, где D — это средний размер гранул. Средний размер гранул, оцененный как из микрофотографий, так и из асимметрии магнитных петель [25], составил 2.2 μm для образцов p0–p8 и p(2m)0–p(2m)8.

Оцененные зависимости $j_c(H)$ образцов p(2m)0–p(2m)8 приведены на рис. 6. При добавлении наночастиц плотность критического тока увеличивается, при этом наибольшее значение $j_c = 3.01 \cdot 10^5$ A/cm^2 достигается в образце p(2m)4. Плотность критического тока в этом образце на 74% больше, чем в p(2m)0. В серии p0–p8 образец p2 обладает максимальной плотностью критического тока $j_c = 4.09 \cdot 10^5$ A/cm^2, что на 24% больше, чем в p0.

Проведем сравнение полученных значений с данными работы [26], в которой исследовались REBCO ленты, облученные ионами железа. Плотность критического

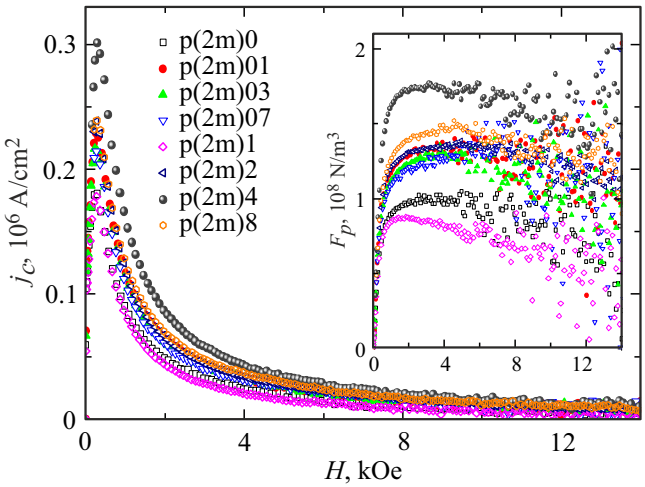


Рис. 6. Плотность внутригранульного критического тока для p(2m)0–p(2m)8 в 77 K. На вставке зависимости силы пиннинга от магнитного поля.

тока в облученных лентах повышалась до $1.3 \cdot 10^6$ A/cm^2 в $T = 77$ K. В исследованных образцах значения j_c меньше на 70%. Основная причина малых значений j_c в исследованных материалах — это недостаточное качество исходного порошка YBCO, содержащего несверхпроводящие фазы. Оптимизация синтеза и использование чистых прекурсоров позволит улучшить свойства материалов.

Полевые зависимости силы пиннинга $F_p = \mu_0 H j_c(H)$ показаны на вставке рис. 6. Значения полей необратимости H_{irr}, выше которых $F_p = 0$, не достигнуты в данном исследовании, то есть превышают 15 kOe в $T = 77$ K. Однако различное положение максимумов зависимостей $F_p(H)$ свидетельствует о влиянии наночастиц на значение H_{irr}.

Обнаруженное увеличение плотности критического тока при добавлении ε-Fe_2O_3 связано с усилением пиннинга из-за взаимодействия вихрей Абрикосова, проходящих свозь гранулы сверхпроводника, с магнитными моментами наночастиц на поверхности гранул. Увеличение пиннинга может быть вызвано эффектом подстройки (matching effect) [27]. При этом эффекте увеличение пиннинга происходит, если среднее расстояние между центрами пиннинга соответствует расстоянию между вихрями Абрикосова, примерно равному λ, глубине проникновения магнитного поля в сверхпроводник.

Рассмотрим возможность реализации эффекта подстройки в исследуемых образцах. Для YBCO в $T = 77$ K, $\lambda \approx 300$ nm. В образцах p2, p4 на одну гранулу YBCO приходится до 10^6 наночастиц. При равномерном распределении среднее расстояние между наночастицами ~ 10 nm. Это намного меньше ожидаемой для эффекта подстройки величины. Однако при использованном методе приготовления образцов сложно обеспечить равномерное покрытие поверхности гранул одиночными наночастицами. По нашему мнению, в исследуемых образцах на поверхности гранул располагаются кластеры, содержащие ~ 100 наночастиц. Среднее расстояние между такими кластерами соответствует эффекту подстройки. При дальнейшем увеличении концентрации наночастиц могут возникать нежелательные эффекты подавления сверхпроводимости, приводящие к уменьшению ΔM.

4. Заключение

Установлено, что добавление наночастиц ε-Fe_2O_3 модифицирует магнитные характеристики поликристаллического YBCO. Магнитные наночастицы на поверхности гранул увеличивают пиннинг магнитного потока и улучшают внутригранульную плотность тока. Важную роль в улучшении транспортных свойств играет как тип и концентрация наночастиц, так и температура и длительность отжига. Максимальное увеличение плотности критического тока (до 74%) достигается при добавлении 2–4 wt.% наночастиц и отсутствии длительного отжига образцов.

Благодарности

Сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ и магнитные измерения проведены на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Авторы благодарят Д.А. Балаева и Ю.С. Гохфельд за плодотворное обсуждение результатов.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 24-22-00053, https://rscf.ru/project/24-22-00053/

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. Snezhko, T. Prozorov, R. Prozorov. Phys. Rev. B **71**, 024527 (2005).
[2] В.А. Кашурников, А.Н. Максимова, И.А. Руднев. ФТТ **56**, 861 (2014).
[3] J. Huang, H. Wang, Supercond. Sci. Technol. **30**, 114004 (2017).
[4] А.Н. Максимова, И.А. Руднев, В.А. Кашурников, А.Н. Мороз. ФТТ **65**, 531 (2023).
[5] N. Novosel, E. Babić. Phys. C Supercond. **493**, 119 (2013).
[6] T. Aytug, M. Paranthaman, K.J. Leonard, K. Kim, A.O. Ijaduola, Y. Zhang, E. Tuncer, J.R. Thompson, D.K. Christen. J. Appl. Phys. **104**, 043906 (2008).
[7] A.K. Jha, N. Khare, R. Pinto. J. Appl. Phys. **110**, (2011).
[8] A. Palau, F. Valles, V. Rouco, M. Coll, Z. Li, C. Pop, B. Mundet, J. Gazquez, R. Guzman, J. Gutierrez, et al. Supercond. Sci. Technol. **31**, 034004 (2018).

[9] E. Altin, D.M. Gokhfeld, S.V. Komogortsev, S. Altin, M.E. Yakinci. J. Mater. Sci. Mater. Electron. **24**, 1341 (2013).
[10] 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.Yu. Fedorov, L.A. Irtyugo, M.I. Petrov. J. Supercond. Nov. Magn. **31**, *12*, 3841 (2018).
[11] П.Е. Казин, Ю.Д. Третьяков. Успехи Химии **72**, 960 (2003).
[12] S.C. Wimbush, J.H. Durrell, R. Bali, R. Yu, H. Wang, S.A. Harrington, J.L. MacManus-Driscoll. IEEE Trans. Appl. Supercond. **19**, 3148 (2009).
[13] J. Wang, C.F. Tsai, Z. Bi, D.G. Naugle, H. Wang. IEEE Trans. Appl. Supercond. **19**, 3503 (2009).
[14] X. Dong, P. An, J. Zhang, H. Zhang, Y. Li, H. Liu, X. Ge, Q. Li. J. Supercond. Nov. Magn. **27**, 693 (2014).
[15] S.S. Yakushkin, A.A. Dubrovskiy, D.A. Balaev, K.A. Shaykhutdinov, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov. J. Appl. Phys. **111**, 044312 (2012).
[16] G.A. Bukhtiyarova, M.A. Shuvaeva, O.A. Bayukov, S.S. Yakushkin, O.N. Martyanov. J. Nanoparticle Res. **13**, 5527 (2011).
[17] A.T. Pham, D.T. Tran, H.H. Pham, N.H. Nam, L.T. Tai, D.H. Tran. Mater. Lett. **298**, 130015 (2021).
[18] R.A. Algarni, Y. Slimani, E. Hannachi, M.A. Almessiere, T.M. Alqahtani, F. Ben Azzouz. J. Mater. Sci. Mater. Electron. **34**, 1 (2023).
[19] M.A. Ali, S.M. Karan, N. Roy, S.S. Banerjee. AIP Adv. **14**, 035110 (2024).
[20] Д.А. Балаев, В.Л. Кириллов, А.А. Дубровский, С.В. Семенов, Ю.В. Князев, М.Н. Волочаев, О.Н. Мартьянов. Письма в ЖТФ **50**, 16 (2024).
[21] D.A. Balaev, K.A. Shaihutdinov, S.I. Popkov, D.M. Gokhfeld, M.I. Petrov. Supercond. Sci. Technol. **17**, 175 (2004).
[22] P. Pęczkowski, P. Zachariasz, M. Kowalik, W. Tokarz, S.P. Kumar Naik, J. Żukrowski, C. Jastrzębski, L.J. Dadiel, W. Tabiś, Ł. Gondek. J. Eur. Ceram. Soc. **41**, 7085 (2021).
[23] К.С. Пигальский, А.А. Вишнёв, Н.Н. Ефимов, П.Н. Васильев, А.В. Шабатин, Л.И. Трахтенберг. ЖЭТФ **166**, 246 (2024).
[24] D.M. Gokhfeld. J. Supercond. Nov. Magn. **36**, 1089 (2023).
[25] Д.М. Гохфельд. Письма в ЖТФ **45**, 3 (2019).
[26] И.А. Руднев, А.И. Подливаев, Д.А. Абин, С.В. Покровский, А.С. Стариковский, Р.Г. Батулин, П.А. Федин, К.Е. Прянишников, Т.В. Кулевой. ФТТ **65**, 386 (2023).
[27] L. Opherden, M. Sieger, P. Pahlke, R. Huhne, L. Schultz, A. Meledin, G. Van Tendeloo, R. Nast, B. Holzapfel, M. Bianchetti, J.L. MacManus-Driscoll, J. Hänisch. Sci. Rep. **6**, 1 (2016).

Редактор К.В. Емцев