

Влияние гетеровалентного замещения редкоземельных элементов на магнитные и транспортные свойства $YBa_2Cu_3O_7$

© М.И. Петров, Д.А. Балаев, Ю.С. Гохфельд, А.А. Дубровский, К.А. Шайхутдинов

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

E-mail: smp@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 20 февраля 2007 г.)

Синтезирована система $Y_{(1-x)}Ce_xBa_2Cu_3O_7$ с низкими концентрациями церия. Предел растворимости церия, определенный методом рентгенофазового анализа, составляет около 2.4 at.%. Выполнены измерения температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ на образцах, охлажденных в магнитном поле (fc) и в нулевом поле (zfc). Разница намагниченности $M_{zfc} - M_{fc}$ при 77.4 К, пропорциональная потенциалу пиннинга, имеет максимум при $x = 0.0156$. Эта концентрация соответствует среднему расстоянию между ионами примеси в плоскости редкоземельных элементов, равному восьми постоянным решетки, что сравнимо с диаметром абрикосовских вихрей в $YBa_2Cu_3O_7$.

Работа выполнена в рамках Комплексного интеграционного проекта СО РАН № 3.4, программы РАН „Квантовая макрофизика“ (проект № 3.4), Лаврентьевского конкурса молодежных проектов СО РАН 2006 г. (проект № 52), а также поддержана Фондом содействия отечественной науке.

PACS: 74.25.Qt, 74.62.Dh, 74.72.Bk

Сверхпроводники на основе редкоземельных элементов со структурой Y-123 (т.е. $RBa_2Cu_3O_7$, где R — редкоземельные элементы) наиболее широко изучены и являются многообещающим материалом для практического применения, поэтому важнейшей задачей является увеличение плотности критического тока. Одним из способов достичь этого является создание центров пиннинга в кристаллитах. Центрами пиннинга могут быть различные несверхпроводящие области в образце, для создания которых используется ряд способов. Наиболее известным методом является допирование кристаллической решетки различными катионами.

Многие авторы исследовали влияние легирования различными редкоземельными элементами в разных сочетаниях на свойства $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO). Как правило, большинство редкоземельных элементов, введенных в позиции иттрия, незначительно влияют на критическую температуру и критический ток [1]. Церий неспособен образовывать структуру 123 и при введении выделяется в составе несверхпроводящей фазы [2]. В известных работах исследовалось влияние редкоземельных примесей на свойства YBCO в количествах порядка десятков атомных процентов [3–10], что, по нашему мнению, не позволяет изучить воздействие точечных искажений решетки на сверхпроводящие свойства. Исследование влияния малых концентраций легирующего компонента на магнитные и транспортные свойства позволит более подробно изучить механизм пиннинга в сверхпроводниках на основе YBCO, легированного оксидами редкоземельных элементов.

При введении небольшого количества примесей в сверхпроводник они могут либо растворяться в решетке, и тогда в ней образуются точечные дефекты за счет искажения электронной структуры, либо выделяться в

составе наноразмерных включений несверхпроводящих фаз [11]. Для идентификации природы центров пиннинга требуется исследовать влияние концентрации примесей на свойства кристаллитов и межкристаллитного пространства.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты исследования магнитных и транспортных характеристик ВТСП иттриевой системы $Y_{(1-x)}Ce_xBa_2Cu_3O_7$, в которой ионы иттрия замещались на ионы церия в различных концентрациях. Мы выбирали величину x , чтобы наиболее вероятное расстояние между атомами церия было кратно постоянной решетки в плоскости, т.е. $x = 1/n^2$, где $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, \infty$. При этом предполагалось, что атомы церия занимают позиции иттрия и равномерно распределяются в плоскости редкоземельных элементов (рис. 1). Состав образца с $n = \infty$ соответствует классическому $YBa_2Cu_3O_7$.

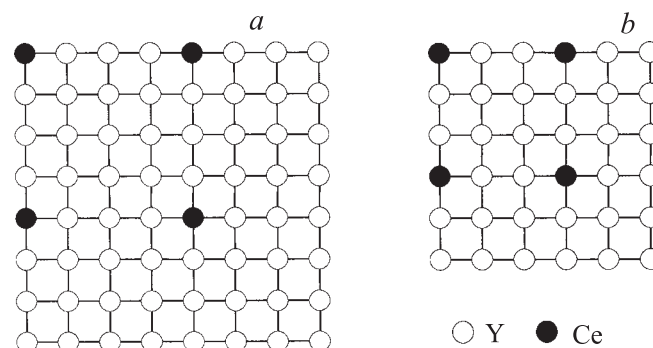


Рис. 1. Идеализированная решетка в плоскости редкоземельных элементов в структуре (123) для $n = 4$, $x = 0.0625$ (a) и $n = 3$, $x = 0.11$ (b).

1. Эксперимент

Стандартным твердофазным методом были синтезированы десять образцов серии $Y_{(1-x)}Ce_xBa_2Cu_3O_7$ с $x = 0.25, 0.11, 0.0625, 0.04, 0.0278, 0.0204, 0.0156, 0.0123, 0.01, 0$, что соответствует $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, \infty$. Исходные реактивы — Y_2O_3 , CeO_2 , CuO квалификации ХЧ и $BaCO_3$ квалификации ЧДА.

Соответствующие количества реактивов тщательно смешивались в агатовой ступке, спрессовывались в таблетки и отжигались при температуре $930^\circ C$. Общая продолжительность синтеза составила 160 h с семью промежуточными помолами и прессованиями. Длительный синтез способствует упорядочению редкоземельных элементов и замещению церия в позиции иттрия. В конце синтеза образцы были отожжены при температуре $300^\circ C$ в течение 3 h и медленно охлаждены вместе с печью до комнатной температуры для насыщения кислородом.

Измерения электросопротивления образцов были проведены стандартным четырехзондовым методом на образцах прямоугольного сечения $\approx 2 \times 1$ mm, расстояние между потенциальными контактами составляло 2 mm.

Измерения магнитных свойств проводились на вибрационном магнитометре [12]. Образцы выпиливались в форме цилиндров высотой ≈ 5 mm и диаметром ≈ 0.5 mm. Магнитное поле прикладывалось параллельно оси цилиндров.

2. Результаты и обсуждение

Поскольку церий не способен образовывать структуру типа 123 [2], следует ожидать, что его растворимость в решетке YBCO невелика. При малых концентрациях церия ($< 5\%$) в $Y_{(1-x)}Ce_xBa_2Cu_3O_7$ затруднительно определить долю посторонней фазы методом рентгенофазового анализа. Поэтому был поведен рентгенофазовый анализ образцов с содержанием церия 0.25, 0.11, 0.0625. Зависимость интенсивности рефлексов посторонней фазы $CeBaO_3$ от концентрации церия приведена на рис. 2. Мы экстраполировали данные линейной зависимостью для оценки предела растворимости церия в структуре YBCO. Растворимость церия составляет около 2.4 at. %.

Температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ измерены для всех образцов $Y_{(1-x)}Ce_xBa_2Cu_3O_7$. На рис. 3 приведены зависимости $\rho(T)$ для образцов с $x = 0.25, 0.11, 0.0156, 0$. Выше температуры перехода T_c все зависимости имеют металлический характер. Однако отношение $\rho(300\text{ K})/\rho(100\text{ K})$ монотонно уменьшается с ростом концентрации церия (рис. 4, a). На рис. 4 данные по концентрации приведены в единицах n ($x = 1/n^2$).

Значение удельного сопротивления практически не изменяется (в пределах точности измерения площади поперечного сечения образцов) для составов с x от 0

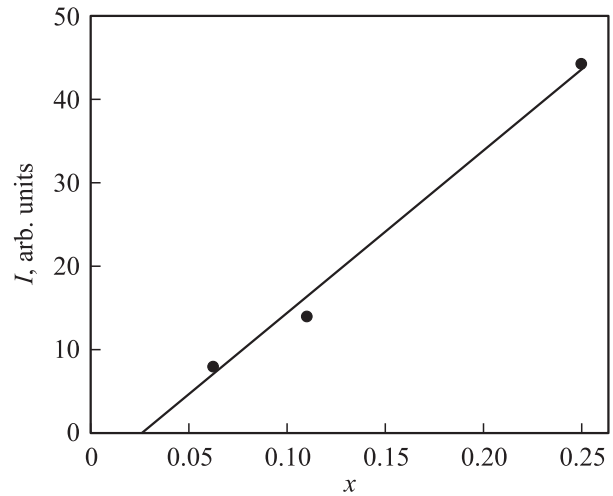


Рис. 2. Зависимость максимальной относительной интенсивности рефлексов $BaCeO_3$ от содержания Ce в составах $Y_{(1-x)}Ce_xBa_2Cu_3O_7$.

до 0.0625 и составляет при 300 K около $3.0 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Для составов с большим содержанием церия значение удельного сопротивления возрастает и при 300 K составляет около 0.01 и $0.12 \Omega \cdot \text{cm}$ для составов с $x = 0.11$ и 0.25 соответственно.

Резистивный переход исследованных образцов характерен для гранулярных ВТСП [13–15] и характеризуется резким падением сопротивления при T_c и плавной частью. На вставках к рис. 3 приведены зависимости $\rho(T)$ в области сверхпроводящего перехода. Резкий скачок сопротивления при T_c соответствует переходу ВТСП кристаллитов [13–15]. Величины T_c совпадают с критическими температурами, определенными из магнитных измерений. Величины T_c , определенные таким образом, практически не зависят от содержания церия в образцах и варьируются в пределах 91–92 K. Наименьшую величину $T_c = 90.8$ K имеет образец с $x = 0.25$. Плавная часть $\rho(T)$ соответствует переходу межкристаллитных границ, которые в гранулярных ВТСП являются слабыми связями джозефсоновского типа [13–15]. Эта часть $\rho(T)$ уширяется при увеличении транспортного тока, что наблюдалось нами при измерении образцов данной серии и при приложении внешнего магнитного поля [13,15]. Величина температурного диапазона $\rho(T)$, соответствующего переходу межкристаллитных границ, характеризует „силу“ джозефсоновских связей в гранулярном ВТСП. На рис. 4, b приведена величина этого температурного диапазона $\Delta T = T_c - T_c(R=0)$ в зависимости от n ($x = 1/n^2$); здесь $T_c(R=0)$ — температура зануления сопротивления образца. Ширина сверхпроводящего перехода ΔT составляет $2\text{--}4^\circ$ для составов с x от 0 до 0.04. С дальнейшим ростом x наблюдается значительное увеличение ΔT . Для состава с $x = 0.25$, $T_c(R=0)$ составляет около 78 K. Исходя из проведенного анализа зависимостей $\rho(T)$, можно заключить, что при концентрации церия, большей 0.0625 ($n = 4$),

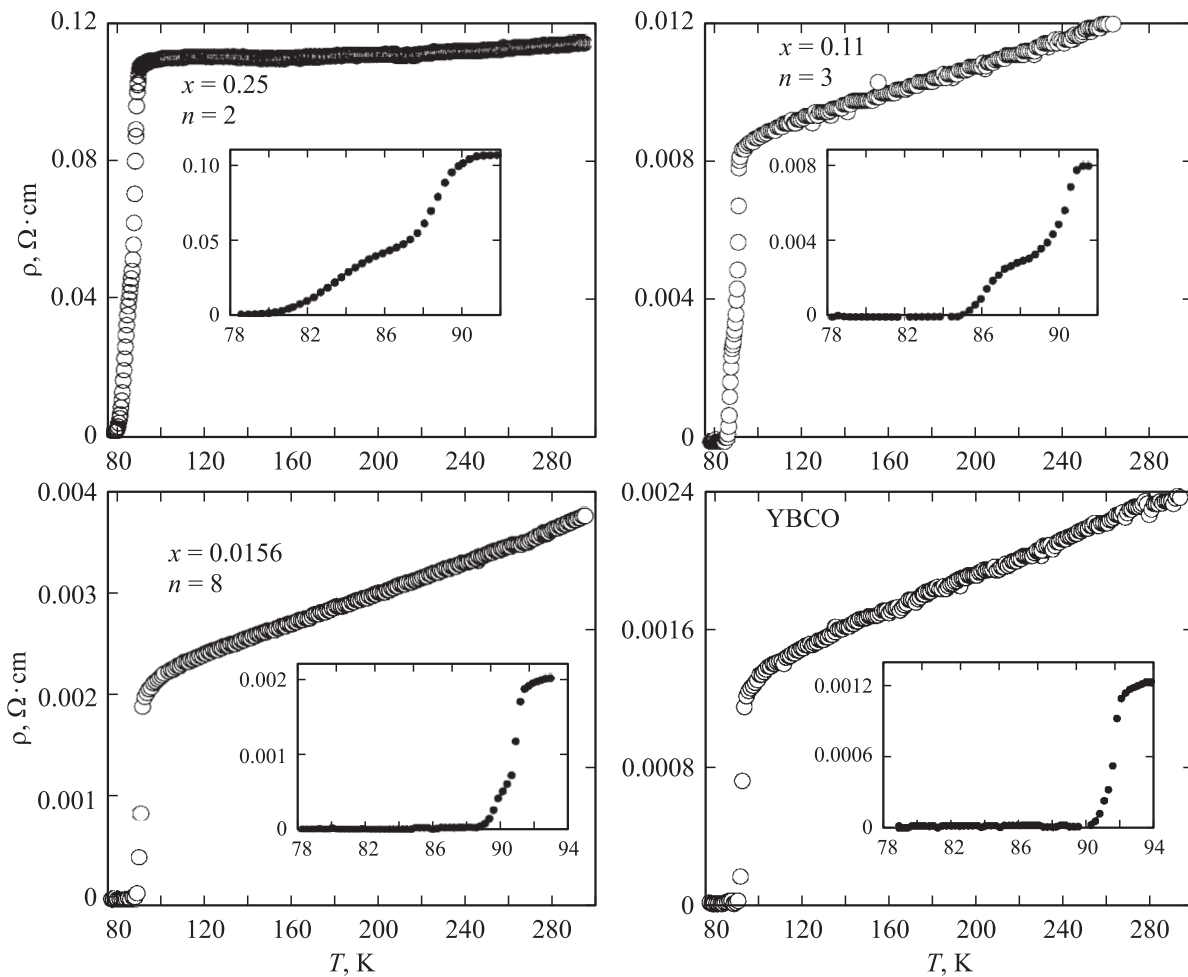


Рис. 3. Зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ образцов $Y_{(1-x)}Ce_xBa_2Cu_3O_7$. На вставках — $\rho(T)$ в районе резистивного перехода.

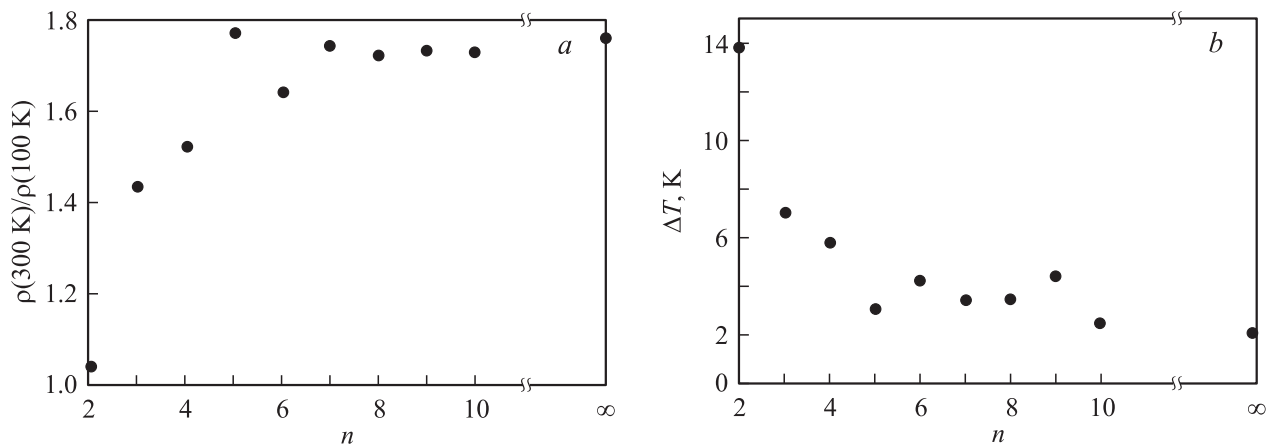


Рис. 4. Зависимость отношения $\rho(300\text{ K})/\rho(100\text{ K})$ (a) и ширины сверхпроводящего перехода (b) от содержания церия в соединении $Y_{(1-x)}Ce_xBa_2Cu_3O_7$.

джозефсоновские связи значительно ослабляются. Это согласуется с данными рентгенофазного анализа этих образцов (рис. 2), которые указывают на появление второй фазы ($BaCeO_3$). Как известно, введение несверхпроводящей фазы уменьшает „силу“ джозефсоновских

связей в гранулярных ВТСП, которые в этом случае представляют собой уже двухфазные композиты. Для составов с $x \leq 0.0625$ такие параметры как T_c , $\rho(300\text{ K})$, $\rho(300\text{ K})/\rho(100\text{ K})$, ΔT практически идентичны таковым для $YBa_2Cu_3O_7$.

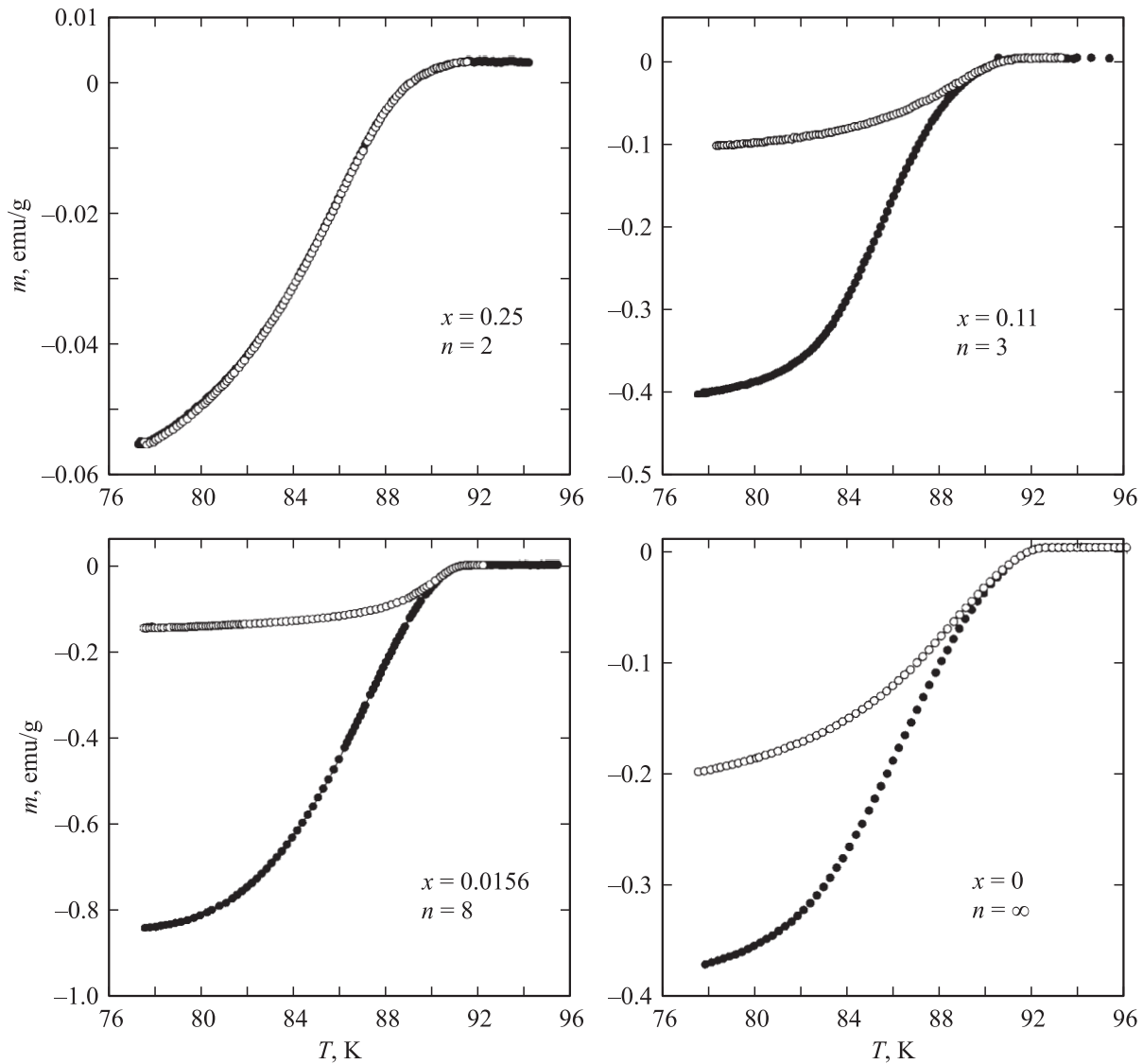


Рис. 5. Температурная зависимость намагниченности в поле $H = 100$ Ое. Светлые кружки — M_{fc} , темные — M_{zfc} .

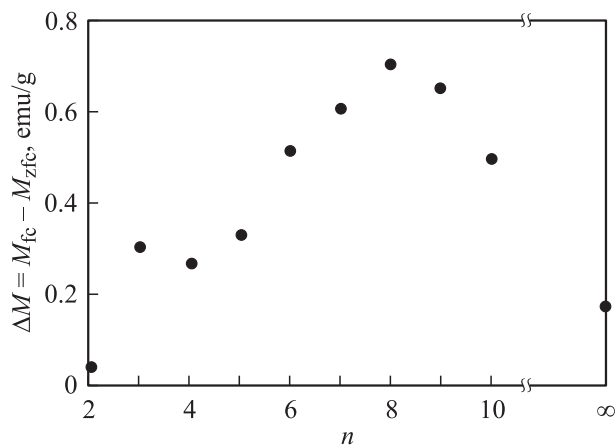


Рис. 6. Разность магнитных моментов образцов, охлажденных в поле (M_{fc}) и нулевом поле (M_{zfc}), при $T = 77.4$ К.

Для установления влияния содержания церия на внутригранульный пиннинг в $Y_{(1-x)}Ce_xBa_2Cu_3O_7$ были измерены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ полученных образцов. Известно, что разность между намагниченностью образца, охлажденного в магнитном поле M_{fc} и в нулевом поле M_{zfc} , пропорциональна силе пиннинга и, следовательно, критическому току [16]. На рис. 5 приведены зависимости намагниченности M_{fc} и M_{zfc} для образцов с $x = 0.25, 0.11, 0.0156, 0$. На рис. 6 показана зависимость разности намагниченности $\Delta M = M_{fc} - M_{zfc}$ от n при 77 К. Эта кривая имеет выраженный максимум при $n = 8$ ($x = 0.0156$). В измерениях намагниченности в постоянном поле основной вклад вносят кристаллиты, т.е. диамагнитный отклик определяется внутригранульными токами. Поэтому мы интерпретируем данный результат как повышение внутрикристаллитной плотности критического тока. В образцах с малым содержанием церия примесные ато-

мы Се (валентное состояние $> +3$) являются точечными дефектами решетки и создают дополнительные центры пиннинга, что способствует увеличению критического тока. Величина наиболее вероятного расстояния между примесными атомами Се, при котором сила пиннинга максимальна, составляет 30 \AA , что близко к 1–2 длинам когерентности в YBCO [17,18]. Это можно объяснить тем, что дефекты, расположенные на расстоянии, равном диаметру абрикосовских вихрей, способствуют увеличению силы пиннинга в малых полях.

Таким образом, исследование транспортных и магнитных свойств серии соединений $Y_{(1-x)}Ce_xBa_2Cu_3O_7$ показало, что введение примесных атомов церия в малых количествах до предела растворимости приводит к образованию центров пиннинга и увеличению внутригранульного критического тока в образцах.

Список литературы

- [1] P.H. Hor, R.L. Meng, Y.Q. Wang, L. Gao, Z.J. Huang, J. Bechtold, K. Forster, C.W. Chu. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1891 (1987).
- [2] J. Hauck, K. Bickman, K. Mika. *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 63 (1998).
- [3] P.K. Nayak, S. Ravi. *Supercond. Sci. Technol.* **19**, 1209 (2006).
- [4] M.T. Weller, J.R. Grasmeyer, P.C. Lanchester, C.E. Meats. *J. Phys. F: Met. Phys.* **18**, L 95 (1988).
- [5] K.M. Pansuria, D.G. Kuberkar, G.J. Baldha, R.G. Kulkarni. *Supercond. Sci. Technol.* **12**, 579 (1999).
- [6] N. Hari Babu, M. Kambara, E.S. Reddy, Y. Shi, D.A. Cardwell. *Supercond. Sci. Technol.* **18**, S 38 (2005).
- [7] T. Harada, K. Yoshida. *Physica C* **383**, 48 (2002).
- [8] L.M. Paulius, C.C. Almasan, M.B. Maple. *Phys. Rev. B* **47**, 11 627 (1993).
- [9] S. Nariki, N. Sakai, M. Merakami, I. Hirabayashi. *Physica C* **426–431**, 602 (2005).
- [10] L. Shi, Y. Huang, W. Pang, X. Liu, L. Wang, X.G. Li, G. Zhou, Yuheng Zhang. *Physica C* **282–287**, 1021 (1997).
- [11] L. Shlyk, K. Nenkov, G. Krabbes, G. Fuchs. *Physica C* **423**, 22 (2005).
- [12] А.Д. Баласв, Ю.В. Бояршинов, М.И. Карпенко, Б.П. Хрусталёв. *ПТЭ* **3**, 167 (1985).
- [13] M.A. Dubson, S.T. Herbet, J.J. Calabrese, D.C. Harris, B.R. Patton, J.C. Garland. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1061 (1988).
- [14] C. Gaffney, H. Petersen, R. Bednar. *Phys. Rev. B* **48**, 3388 (1993).
- [15] А.Д. Баласв, С.И. Попков, К.А. Шайхутдинов, М.И. Петров. *ФТТ* **48**, 588 (2006).
- [16] А.П. Малоземофф. В сб.: *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. Д.М. Гинзберга*. Мир, М. (1990). С. 87.
- [17] Л.П. Горьков, Н.Б. Копнин. *УФН* **156**, 117 (1988).
- [18] D. Larbalestier, A. Gurevich, D.M. Feldmann, A. Polyanskii. *Nature* **414**, 368 (2001).