02

Влияние структурной воды на критические характеристики высокотекстурированного YBa₂Cu₃O_{6.9}

© 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 26 марта 2014 г.)

Исследовано влияние низкотемпературной обработки $(200^{\circ}\mathrm{C})$ во влажной атмосфере аргона и последующего отжига $(930^{\circ}\mathrm{C})$ на критические параметры высокотекстурированного $\mathrm{YBa_2Cu_3O_{6.9}}$. В ходе отжига при $t=200^{\circ}\mathrm{C}$ поглощенная вода встраивается в структуру соединения, что сопровождается ухудшением его сверхпроводящих свойств. Однако после восстановительного отжига при $t=930^{\circ}\mathrm{C}$ и последующего окисления сверхпроводящие характеристики $(j_c, B_{1c} \text{ и } F_p)$ улучшаются, что объясняется формированием планарных дефектов типа 124, являющихся эффективными центрами пиннинга, особенно в высоких полях, приложенных перпендикулярно оси \mathbf{c} (\perp \mathbf{c}). Найдены оптимальные условия двойного отжига, после которого существенно возрастает плотность критического тока $(j_c \geq 10^4\,\mathrm{A/cm^2})$ во внешнем магнитном поле вплоть до $10\,\mathrm{T}$, а также значения первых критических полей. При этом в полях до $\sim 3\,\mathrm{T}$ наблюдается изотропия j_c , несмотря на сохранение в образцах высокой текстуры.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта Президиума РАН № 12-П-2-1015.

1. Введение

Известно [1–3], что создание структурных нанонеоднородностей, отличающихся по химическому составу и свойствам от матричной сверхпроводящей фазы, способствует усилению пиннинга магнитных вихрей, что приводит к повышению токонесущей способности ВТСП-материалов, в высоких магнитных полях. В [4–8] было установлено, что в ходе обработки соединений типа YBa₂Cu₃O_{7– δ} (123) при $t \le 200^{\circ}$ С наблюдается фазовый распад с выделением несверхпроводящих частиц (5–10 nm), размеры которых близки к длине когерентности для данного соединения ($\xi \sim 1.5$ nm).

С другой стороны, в [9] было показано, что при температурах, близких к комнатной, $YBa_2Cu_3O_y$ взаимодействует с атмосферной влагой, вследствие чего в нем образуются дефекты упаковки, представляющие собой дополнительные плоскости Cu-O длиной ~ 20 nm и толщиной 1.2-2.4 nm. Подобные дефекты также достаточно часто встречаются в высокотекстурированной плавленой керамике, полученной методом MTG с добавлением Y_2BaCuO_5 (211) [10]. Помимо структурных дефектов в этих материалах, центрами пиннинга являются также границы частиц фазы 211 с матрицей 123 [11].

В [12] при исследовании методом ПЭМ высокотекстурированной керамики было обнаружено, что в ходе обработки при $t=200^{\circ}\mathrm{C}$ во влажной атмосфере аргона в ней также образуются пакеты дефектов упаковки. При длительной обработке в этих условиях нестехиометрический по кислороду $YBa_2Cu_3O_y$ переходит в несверхпроводящую псевдокубическую фазу [13,14].

В [15-17] исследованы керамические и плавленые текстурированные образцы после обработки при $t=200^{\circ}\mathrm{C}$ и восстановительного отжига при $t=930^{\circ}\mathrm{C}$ с последу-

ющим окислением при $t=400^{\circ}$ С. Показано, что после низкотемпературной обработки в атмосфере кислорода, а также двойного отжига (200 и 930°С) в них наблюдается заметное улучшение полевой зависимости плотности критического тока (j_c) и увеличение значений первого критического поля по сравнению с исходным состоянием.

В настоящей работе исследовано влияние низкотемпературной обработки во влажной атмосфере аргона и восстановительного отжига при $t=930^{\circ}\mathrm{C}$ на критические характеристики высокотекстурированной керамики YBa₂Cu₃O_{6.9}. Ранее в [13–16] нами были проведены исследования электрофизических свойств в зависимости от продолжительности низкотемпературного отжига. Однако время отжига не является определяющим фактором, поскольку различные по происхождению образцы поразному поглощают воду. Целью данного исследования являлось определение влияния содержания структурной воды на критические характеристики и нахождение оптимальных условий двойного отжига, которые бы позволили существенно улучшить токонесущую способность материалов типа 123.

2. Методика

Материалом для исследования являлась керамика $YBa_2Cu_3O_{6.9}$, синтезированная методом MTG (melt-textured growth) [11] в ВНИИНМ им. А.А. Бочвара. Согласно данным измерений магнитной восприимчивости, критическая температура образцов равнялась 90 К. По данным рентгенографического анализа от плоскости аb отражаются только линии 00l. Образцы содержали Y_2BaCuO_5 (30 mass.%). Низкотемпературные отжиги проводились при $t=200^{\circ}$ С в проточной атмосфере

аргона, насыщенной парами воды. Восстановительные отжиги проводились при $t=930^{\circ}\mathrm{C}$ (1 h) с последующим окислением при $t=400^{\circ}\mathrm{C}$ в атмосфере кислорода (24 h) с целью достижения исходного кислородного индекса ≈ 6.9 . Намагниченность образцов измерялась при $T=77~\mathrm{K}$ в импульсных магнитных полях до 11 Т. Более подробно методика измерений описана в [17]. Петли гистерезиса регистрировались как в поле, приложенном параллельно оси \mathbf{c} ($\parallel c$), так и перпендикулярно ей ($\perp c$). Образцы имели размеры $\cong 2.5 \times 2.5 \times 1.5~\mathrm{mm}$. Плотность критического тока рассчитывалась по модифицированной формуле Бина [18]

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

где ΔM — ширина петли намагничивания; a и b — размеры прямоугольного образца (a < b). Значения нижнего критического поля (B_{c1}) определялись по отклонению от линейной зависимости первоначального участка кривой V = f(B). Сила пиннинга рассчитывалась с использованием уравнения

$$F_p = j_c B$$
.

Содержание воды контролировалось методом гравиметрии. Погрешность измерения массы составляла $\pm 0.005\%$. Рентгенографическое исследование проводилось на дифрактометре типа ДРОН-3М в медном излучении.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости j_c в собственном поле от концентрации воды в образцах. Из рисунка видно, что по мере увеличения ее содержания наблюдается снижение значений j_c в обеих ориентациях приложенного поля (кривые I, 2). Однако на аналогичных зависимостях первого критического поля (B_{c1}) имеют место ярко

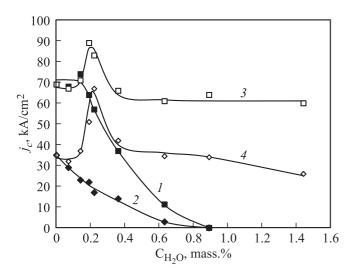


Рис. 1. Зависимости j_c в нулевом поле от концентрации воды после обработки при $t=200^{\circ}\mathrm{C}$: $I-\parallel\mathbf{c},\ 2-\perp\mathbf{c};$ после восстановительного отжига: $3-\parallel\mathbf{c},\ 4-\perp\mathbf{c}.$

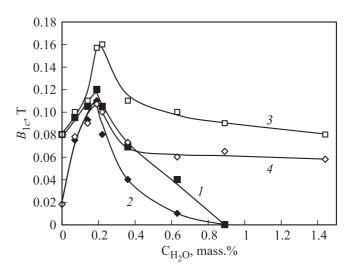


Рис. 2. Зависимости первого критического поля от концентрации воды после обработки при $t=200^{\circ}$ С: $1-\parallel {\bf c}, 2-\perp {\bf c};$ после восстановительного отжига: $3-\parallel {\bf c}, 4-\perp {\bf c}.$

выраженные максимумы после поглощения ~ 0.2 mass.% воды (рис. 2). Значения B_{c1} приблизительно одинаковы ($\sim 0.11\,\mathrm{T}$), что свидетельствует об изотропии материала по этому параметру. При вхождении воды в структуру данного соединения происходят два процесса: заполнение OH⁻-группами имеющихся вакансий типа O_1 и, возможно, O_5 [19–21], а также образование дефектов упаковки типа 124 [22]. Известно [23], что образование структурных дефектов препятствует проникновению магнитного потока, а их оптимальная концентрация может приводить к повышению B_{c1} .

После восстановительного отжига $(930^{\circ}\mathrm{C})$ на зависимостях $j_c = f(C_{\mathrm{H}_2\mathrm{O}})$ для образцов, поглотивших ≈ 0.2 mass.% $\mathrm{H}_2\mathrm{O}$, наблюдаются максимумы j_c , превышающие исходные значения на 30-100% (рис. 1, кривые 3,4). Величины B_{c1} для этих образцов также существенно превышают исходные (рис. 2, кривые 3,4). Это является положительным фактором для практического применения устройств, работающих в низких внешних магнитных полях. При поглощении большего количества воды плотность критического тока, так же как и величины B_{c1} , снижается до значений, характерных для исходного состояния (рис. 1,2).

В ходе восстановительного отжига (930°С, 1 h) структурная вода удаляется, расположение атомов в значительной мере упорядочивается, о чем свидетельствует переход в орторомбическую решетку после окислительного отжига [15]. Однако ромбическое искажение решетки понижено, а в [24] методом ПЭМ наблюдалась необычная система двойников (две системы двойников по плоскостям (1 $\bar{1}$ 0) и (110)) и большое количество скоплений дислокаций. Электронограмма также свидетельствует о пониженном ромбическом искажении. При этом на ней присутствует наложение двух обратных решеток, одна из которых принадлежит орторомбической фазе, а другая кубической фазе, что говорит о неполном

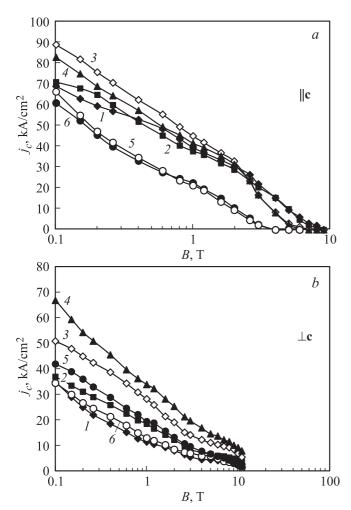


Рис. 3. Зависимости j_c от внешнего поля, приложенного $\parallel \mathbf{c} \ (a)$ и $\perp \mathbf{c} \ (b)$ для образцов с различным содержанием воды после двойного отжига ($t=200^{\circ}\mathrm{C}$ и 930°С): 1 — исходное состояние; 2 — 0.14; 3 — 0.19; 4 — 0.22; 5 — 0.36; 6 — 0.63 mass.%

восстановлении первоначальной структуры после непродолжительного отжига при $t=930^{\circ}\mathrm{C}$. В совокупности все эти дефекты структуры (как гомогенные, так и гетерогенные), по-видимому, приводят к синергическому эффекту [25] и способствуют существенному улучшению токонесущей способности поглотившего оптимальное количество воды при $t=200^{\circ}\mathrm{C}$ материала после двойного отжига.

Полевые зависимости $j_c = f(B)$ также показывают, что по мере поглощения воды при $t = 200^{\circ}\mathrm{C}$ плотность критического тока систематически падает во всех магнитных полях. Одновременно уменьшаются и значения полей необратимости (B_{irr}) . После восстановительного отжига $(930^{\circ}\mathrm{C})$ в поле, приложенном \parallel с, плотность критического тока несколько возрастает по сравнению с исходным состоянием в низких и средних полях для образцов, поглотивших при низкотемпературном отжиге ≤ 0.2 mass.% воды (рис. 3,a). В случае большего поглощения воды происходит существенное падение

значений j_c и $B_{\rm irr}$. Если поле приложено \perp ${\bf c}$, то после восстановительного отжига имеет место резкий рост j_c для образцов, поглотивших ~ 0.2 mass.% (рис. 3, b). При этом значения $j_c \geq 10^4$ A/cm² сохраняются в магнитных полях вплоть до 10 T, что, по-видимому, является рекордным в настоящее время результатом для массивных текстурированных материалов типа Y-123.

Вхождение воды в структуру образцов $YBa_2Cu_3O_{6.9}$, обработанных при $t=200^{\circ}C$, также приводит к резкому падению силы пиннинга (рис. 4a, 5, a). Если поле приложено \parallel \mathbf{c} , то максимум F_p смещается в сторону больших полей при содержании воды до 0.14 mass.% (рис. 4, a, показано стрелками). Это может свидетельствовать о том, что в процессе фазового распада образуются частицы с подавленной сверхпроводимостью, которые становятся центрами пиннинга при повышении внешнего магнитного поля. Однако дальнейшее увеличение содержания воды приводит к смещению максимума в сторону меньших полей. Это указывает на то, что в качестве центров пиннинга превалируют несверхпроводящие дефекты.

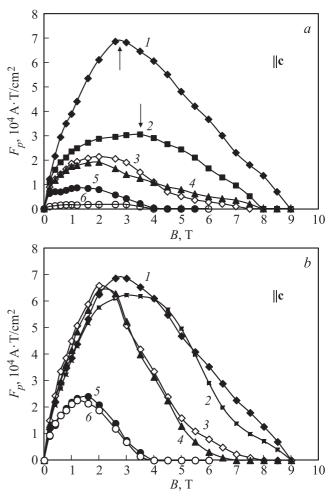


Рис. 4. Зависимости силы пиннинга от внешнего поля, приложенного \parallel с для образцов с различным содержанием воды: a) после отжига при $t=200^{\circ}$ С, b) после восстановительного отжига: I — исходное состояние; 2 — 0.14; 3 — 0.19; 4 — 0.22; 5 — 0.36; 6 — 0.63 mass.%.

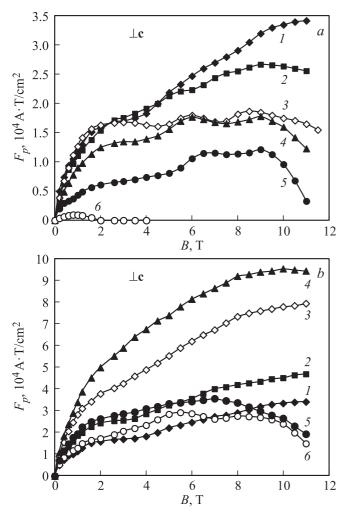


Рис. 5. Зависимости силы пиннинга от внешнего поля, приложенного \perp с для образцов с различным содержанием воды: a) после отжига при $t=200^{\circ}$ C, b) после восстановительного отжига: 1 — исходное состояние; 2 — 0.14; 3 — 0.19; 4 — 0.22; 5 — 0.36; 6 — 0.63 mass.%.

Если поле приложено \perp **c**, то на зависимости $F_p = f(B)$ помимо основного максимума при $B \gg 9$ Т, характерного для исходного состояния [17], возникают дополнительные максимумы при $B \sim 6$ и ~ 9 Т (рис. 5, a). Причиной этого является образование новых центров пиннинга иной природы. Помимо частиц зеленой фазы, имеющихся в исходном состоянии, при поглощении воды увеличивается количество планарных дефектов упаковки, которые эффективны в полях, приложенных параллельно этим дефектам [26]. Дополнительный максимум при $B \sim 6$ Т соответствует значению приведенного поля $h = B/B_{\rm irr} \approx 0.2$, что, согласно теории [23], характерно для планарных центров пиннинга.

После восстановительного отжига на зависимости $F_p = f(B)$ в случае поля, приложенного $\parallel \mathbf{c}$, максимум силы пиннинга по мере увеличения содержания воды смещается в сторону меньших полей (рис. 4, b). Напротив, в поле, приложенном $\perp \mathbf{c}$, по мере поглощения воды

до ≈ 0.2 mass.% происходит сильный рост силы пиннинга во всех полях, далее наблюдается резкое снижение (рис. 5, b). Увеличение F_p в основном только в поле, приложенном \perp **c**, свидетельствует о том, что имеет место коррелированный пиннинг, который обусловлен появлением множества планарных дефектов [3,26].

На рис. 6 приведены полевые зависимости анизотропии критической плотности тока $(j_c \parallel \mathbf{c}/j_c \perp \mathbf{c})$, из которых видно, что при увеличении внешнего поля до $\sim 3\,\mathrm{T}$ в исходном образце анизотропия j_c существенно возрастает. Картина принципиально меняется после поглощения воды. Максимальная анизотропия наблюдается в низких полях, постепенно снижаясь вплоть до перехода в состояние с обратной анизотропией в высоких полях $(j_c \parallel \mathbf{c} < j_c \perp \mathbf{c})$. Кроме того, в малых полях после низкотемпературной обработки анизотропия существенно выше по сравнению с исходным состоянием. Это может быть связано со смещением максимума F_p из-за понижения B_{irr} в случае внешнего поля, направленного $\parallel \mathbf{c}$.

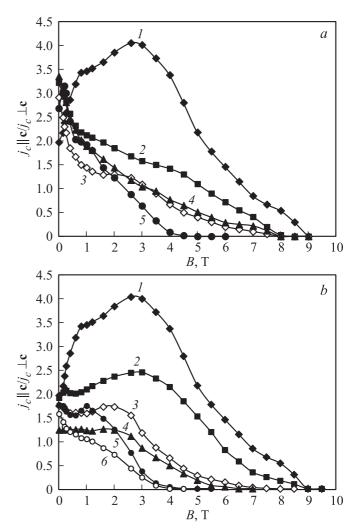


Рис. 6. Зависимости анизотропии критической плотности тока $(j_c \parallel \mathbf{c}/j_c \perp \mathbf{c})$: a) после отжига при $t=200^\circ\mathrm{C}$; b) после восстановительного отжига: I — исходное состояние; 2 — 0.14; 3 — 0.19; 4 — 0.22; 5 — 0.36; 6 — 0.63 mass.%.

После восстановительного отжига максимум на полевых зависимостях анизотропии также исчезает, а для образца, поглотившего при низкотемпературном отжиге $\approx 0.22\,\mathrm{mass.}\%$ воды, имеет место почти изотропное состояние материала в полях до $\sim 3\,\mathrm{T}\,\left(j_c\parallel\mathbf{c}\approx j_c\perp\mathbf{c}\right)$ (рис. 6, *b*, кривая *4*). Это связано с тем, что в поле, приложенном $\perp\mathbf{c}$, j_c возрастает значительно сильнее, чем в поле, приложенном $\parallel\mathbf{c}$.

Согласно рентгенографическим данным, после отжига при $t=930^{\circ}\mathrm{C}$ в образцах, поглотивших $\leq 0.36\,\mathrm{mass.\%}$ воды, первоначальная высокая текстура сохраняется. Слабые нарушения ее вследствие первичной рекристаллизации имеют место лишь после восстановления образцов, поглотивших $\geq 0.63\,\mathrm{mass.\%}$ воды. Полученные результаты отличаются от [16], что свидетельствует о том, что степень развития рекристаллизации после двойного отжига существенно зависит от технологии синтеза и микроструктуры исходного материала.

Полученные результаты показывают, что вхождение воды в структуру $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ в количестве ~ 0.2 mass.% является оптимальным в плане существенного улучшения его электрофизических свойств. Можно предположить, что поглощение воды до ~ 0.2 mass.% приводит преимущественно к заполнению OH^- -группами имеющихся кислородных вакансий типа O_1 . Элементарный расчет показывает, что при данном содержании кислорода имеется такое количество этих вакансий, которое способно поглотить только ~ 0.2 mass.% воды.

Кроме того, вхождение воды в структуру ведет к образованию планарных дефектов, которые до определенной концентрации усиливают пиннинг магнитных вихрей, но слишком большое их количество приводит к ухудшению электрофизических свойств. В частности, избыток этих дефектов может способствовать проникновению магнитного поля и снижению значений B_{c1} в случае поля, приложенного \bot с. Механизм проникновения поля через планарные дефекты может быть связан с тем, что расстояния между ними в плоскости ab становятся меньше лондоновской глубины проникновения ($\lambda \sim 140$ nm). В этом случае магнитное поле способно проникать в сверхпроводник через участки с ненарушенной структурой.

В случае обработки при $t = 200^{\circ}$ С в атмосфере кислорода вода почти не поглощается и имеет место только распад с образованием обедненных кислородом частиц, являющихся центрами пиннинга [17]. При термообработке в нейтральной атмосфере в присутствии влаги происходит аналогичный процесс, отличающийся тем, что при вхождении воды в структуру 123 происходит образование оксид-гидроксида $YBa_{2}Cu_{3}O_{y-x}(OH)_{2x}$, который распадается на обогащенную кислородом матрицу и обедненные кислородом и богатые водой частицы [14]. Снижение значений j_c по мере поглощения воды связано с развитием полей напряжений, возникающих вокруг образовавшихся несверхпроводящих структурных дефектов в матричной фазе [4,17], а также с разупорядочением вследствие этого атомов, приводящим к переходу ее в псевдокубическую фазу.

В ходе непродолжительного восстановительного отжига вода удаляется, частично остаются планарные дефекты упаковки, образуются неравновесная система двойников и иные структурные дефекты, которые являются центрами пиннинга и улучшают электрофизические свойства, особенно в поле, приложенном \perp с. Ухудшение критических характеристик (j_c , B_{c1} , B_{irr}) после восстановительного отжига образцов, поглотивших > 0.2 mass.% воды, по-видимому, связано со слишком большой плотностью дефектов структуры, которые неспособны в результате отжига достичь оптимальной концентрации в течение 1 h.

4. Заключение

Вхождение воды в структуру $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ при низкотемпературном отжиге приводит к ухудшению его критических характеристик, однако при определенной ее концентрации ($\sim 0.1-0.2$ mass.%) значения первого критического поля заметно увеличиваются. После непродолжительного восстановительного отжига ($930^{\circ}C$, 1 h с последующим окислением) плотность критического тока для образцов, поглотивших ~ 0.2 mass.% воды, а также величины первых критических полей значительно возрастают по сравнению с исходным состоянием, в том числе в высоких внешних магнитных полях. Такое содержание воды в структуре $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ перед восстановительным отжигом является оптимальным.

Наиболее существенное улучшение электрофизических свойств наблюдается в магнитном поле, приложенном \perp с. При этом материал, несмотря на высокую текстуру, становится в плане значений критической плотности тока близким к изотропному в полях до ~ 3 Т. Причиной улучшения свойств после двойного отжига является присутствие в материале структурных дефектов различных типов, в том числе обеспечивающих коррелированный пиннинг планарных дефектов, что приводит к синергическому эффекту от вкладов каждого из них в силу пиннинга.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН В.А. Сазоновой и М.В. Чунтоновой за проведение рентгенографических измерений.

Список литературы

- [1] M.R. Koblischka, M. Murakami. Supercond. Sci. Technol. 13, 738 (2000).
- [2] Yu.D. Tretyakov, E.A. Goodilin. Physica B 321, 249 (2002).
- [3] M. Muralidhar, M. Murakami. Phys. Rev. B 62, 13911 (2000).
- [4] S.V. Sudareva, E.I. Kuznetsova, T.P. Krinitsina, I.B. Bobylev, E.P. Romanov. Physica C 331, 263 (2000).
- [5] Е.И. Кузнецова, Т.П. Криницина, С.В. Сударева, И.Б. Бобылев, Е.П. Романов. ФММ 81, 113 (1996).
- [6] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, С.В. Сударева, Т.П. Криницина, Л.Н. Кузьминых, Ю.В. Блинова, Е.П. Романов. ФММ 102, 550 (2006).

- [7] Е.И. Кузнецова, Ю.В. Блинова, С.В. Сударева, Т.П. Криницина, И.Б. Бобылев, Е.П. Романов. ФММ **102**, 229 (2006).
- [8] И.Б. Бобылев, С.В. Сударева, Н.А. Зюзева, Т.П. Криницина, А.В. Королев, Ю.В. Блинова, Е.П. Романов. ФММ 98, 59 (2004).
- [9] Zhao Rupeng, M.J. Goringe, S. Myhra, P.S. Turner. Philosophical Mag. A 66, 491 (1992).
- [10] M. Murakami. Supercond. Sci. Technol. 5, 185 (1992).
- [11] Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин. Успехи химии 69, 3 (2000).
- [12] 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).
- [13] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, Е.П. Романов. ФММ 106, 388 (2008).
- [14] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. ФММ 112, 134 (2011).
- [15] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, Е.П. Романов. ФТТ **52**, 1253 (2010).
- [16] И.Б. Бобылев, Е.Г. Герасимов, Н.А. Зюзева. ЖЭТФ 142, 535 (2012).
- [17] И.Б. Бобылев, Е.Г. Герасимов, Н.А. Зюзева. ФТТ **54**, *9*, 1633 (2012).
- [18] G. Kozlowski, I. Maartense, R. Spyker, R. Leese, C.E. Oberly. Physica C 173, 195 (1991).
- [19] A.V. Dooglav, A.V. Egorov, I.R. Mukhamedshin, A.V. Savin-cov, H. Alloul, J. Bobroff, W.A. Mac Farlane, P. Mendels, G.Collin, N. Blanchard, P.G. Picard, J.C. King, J. Lord. Phys. Rev. B 70, 054 506-1 (2004).
- [20] S.B. Schougaard, M.F. Ali, J.T. McDevitt. Appl. Phys. Lett. 84, 1144 (2004).
- [21] Ю.С. Поносов, И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. Письма в ЖЭТФ 99, 389 (2014).
- [22] W. Gunther, R. Schollhorn, M. Epple, H. Siegle, Ch. Thomsen, B. Kabius, U. Poppe, J. Schubert, W. Zander. Philos. Mag. A 79, 449 (1999).
- [23] Физико-химические основы получения сверхпроводящих материалов / Под ред. Е.А. Савицкого, О. Хенкеля, Ю.В. Ефимова. Металлургия, М. (1961). 373 с.
- [24] И.Б. Бобылев, Е.И. Кузнецова, Т.П. Криницина, Н.А. Зюзева, С.В. Сударева, Е.П. Романов. ФММ **112**, 175 (2011).
- [25] B. Maiorov, S.A. Baily, H. Zhou, O. Ugurlu, J.A. Kennison, P.C. Dowden, T.G. Holesinger, S.R. Foltyn, L. Civale. Nature Mater. 8, 398 (2009).
- [26] S.R. Foltyn, L. Civale, J.L. Mac Manus-Driscoll, Q.X. Jia, B. Maiorov, M. Maley, H. Wang. Nature Mater. 6, 631 (2007).