

05;07;12

Влияние низкотемпературного отжига на кривую намагничивания $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -керамики

© М.К. Алиев, Г.Р. Алимов, Р.Р. Вильданов, Б.Ю. Соколов

Научно-исследовательский институт прикладной физики Национального университета Узбекистана,
100174 Ташкент, Узбекистан
e-mail: optic@nuuz.uzsci.net

(Поступило в Редакцию 10 октября 2006 г.)

Исследовано влияние низкотемпературного отжига на кривую намагничивания $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -керамики ($x \sim 0.9$), находящейся в сверхпроводящем состоянии. Обнаружено, что при достаточно длительных временах отжига на полевой зависимости магнитного момента M исследованных образцов возникает особенность в виде участка, на котором величина M практически не изменяется в некотором интервале полей. Изучено поведение этой особенности кривых намагничивания отожженных образцов в зависимости от времени отжига и температуры. При обсуждении полученных результатов предполагается, что низкотемпературный отжиг приводит к возникновению в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -керамике метастабильных ферромагнитных кластеров, вклад которых в магнитный момент и определяет появление особенности на кривых намагничивания отожженных образцов.

PACS: 74.25.Na

Известно, что многие физические свойства соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -системы существенно зависят от значения индекса x ($0 \leq x \leq 1$). Так, родительское соединение этих купратов — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ — антиферромагнитный изолятор Мотта–Хаббарда, в котором строго коррелированная электронная система приобретает диэлектрические свойства благодаря сильному отталкиванию между электронами [1] (обычные диэлектрики, как известно, обязаны своему существованию действию принципа Паули). Диэлектрические и антиферромагнитные свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ быстро исчезают с ростом кислородного индекса, уступая место металлическим и сверхпроводящим (при достаточно низкой температуре).

Считается, что при увеличении содержания кислорода в составе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -купратов (с ростом x) происходит инжекция свободных носителей тока (дырок) в двумерные антиферромагнитные CuO_2 -слои, обуславливающая переход диэлектрик–металл в этих соединениях. К настоящему времени надежно установлено, что не только содержание кислорода, но и степень его упорядочения в CuO_x -слоях оказывает сильное влияние на концентрацию дырок: чем выше степень упорядочения кислородной O_x -подсистемы, тем больше свободных носителей в CuO_2 -слоях [2,3]. Благодаря высокой подвижности кислорода в O_x -подсистеме степень его разупорядочения, а следовательно и плотность дырок в CuO_2 -слоях, может изменяться непрерывным образом, например, в результате „старения“ образца при его выдержке в течение некоторого времени при температурах порядка комнатной (низкотемпературный отжиг) [4–7]. В [4–7] указанный способ изменения концентрации носителей тока успешно применялся при исследованиях фазовой T – x -диаграммы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -системы в окрестности ее перехода антиферромагнетик–сверхпроводник. При

этом в соответствии с задачей исследований в [4–7] использовались образцы с низким содержанием кислорода (с $x \approx 0.4$).

Целью настоящей работы является исследование влияния низкотемпературного отжига на магнитные свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -керамики в сверхпроводящем состоянии. В отличие от указанных работ [4–7] в наших экспериментах использовались образцы с высоким содержанием кислорода в их составе (с $x \sim 0.9$).

Образцы и методика эксперимента

Были исследованы образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -керамики, полученной по обычной технологии спекания порошков BaCO_3 , Y_2O_3 и CuO в твердой фазе. Для удобства измерений образцы обрабатывались в виде прямоугольных параллелепипедов размером $\sim 2 \times 2 \times 3$ мм. Как показали рентгеноструктурные исследования, образцы были однородными и однофазными по составу. Исходные образцы характеризовались плотностью порядка 5 g/cm^3 , удельным сопротивлением при комнатной температуре $\approx 2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ и имели характерный размер кристаллитов $\sim 10 \mu\text{m}$. Критическая температура T_c образцов, определяемая резистивным методом, составляла ≈ 92 К. Образцы имели обычный металлический ход температурной зависимости электросопротивления, который не изменялся в процессе их отжига (см. ниже).

В экспериментах исследовалась полевая зависимость магнитного момента M образцов в температурной области $78 \text{ K} \leq T \leq T_c$. При измерениях образцы охлаждались до некоторой заданной температуры в нулевом магнитном поле, после чего осуществлялось их намагничивание (режим диамагнитного экранирования). Все измерения были выполнены на вибрационном магни-

тометре, имеющем чувствительность по M на уровне $10^{-6} \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ [8]. Для намагничивания образцов использовалось постоянное однородное магнитное поле напряженностью $H \leq 40 \text{ Oe}$, создаваемое парой катушек Гельмгольца.

Всего было исследовано четыре образца, изготовленных из одного общего. Каждый образец подвергался отжигу на воздухе в течение длительного времени при одной из фиксированных температур — 100, 150, 200 или 250°C с последующей закалкой в жидком азоте. Как было показано в [3], при температуре отжига $T_{\text{ан}} < 300^\circ\text{C}$ практически не происходит обмена кислородом между образцами и окружающей средой. Поэтому все обнаруженные в наших экспериментах изменения магнитных (диамагнитных) свойств образцов в результате их отжига можно считать целиком связанными с разупорядочением кислородной O_x -подсистемы.

Экспериментальные результаты

В результате выполненных исследований были установлены две закономерности влияния отжига на магнитные свойства $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ -керамики. Во первых, все изменения кривой $M(H)$, наблюдаемые в эксперименте, могли быть достигнуты либо за счет более длительной выдержки образца при более низкой $T_{\text{ан}}$ (из интервала $100\text{--}250^\circ\text{C}$), либо наоборот — за счет менее длительного отжига при более высокой $T_{\text{ан}}$. Во вторых, после отжига в течение 0.5–1 h (в зависимости от $T_{\text{ан}}$) и последующей закалки образцов сначала их T_c практически скачком уменьшалась с 92 до 89 K, после чего в течение достаточно длительного времени отжига T_c (например, при $T_{\text{ан}} = 200^\circ\text{C}$ — до $\tau_{\text{ан}} \approx 6 \text{ h}$) в пределах ошибки эксперимента ($\sim 0.2 \text{ K}$) оставалась неизменной. При дальнейшем увеличении времени отжига T_c образцов монотонно смещалась в область низких температур. Последняя закономерность наблюдалась как при резистивных измерениях, так и при определении температуры выхода захваченного образцом магнитного потока. При этом во всех случаях отжиг приводил к повышению электросопротивления образцов в нормальном состоянии (мы не будем останавливаться на результатах исследований влияния отжига на электропроводность $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ -керамики; эти результаты будут опубликованы отдельно).

Как уже отмечалось, увеличение времени отжига $\tau_{\text{ан}}$ свыше некоторого критического приводило к смещению T_c образцов ниже 89 K, что, в свою очередь, вызвало резкое падение измеряемого магнитного момента. Последнее обстоятельство вследствие недостаточной чувствительности нашего магнитометра и ограниченности температурной области эксперимента ($T \geq 78 \text{ K}$) не позволило надежно исследовать поведение зависимости $M(H)$ образцов с $T_c < 89 \text{ K}$. Поэтому ниже будут представлены лишь экспериментальные результаты, полученные на отожженных образцах, имеющих $T_c \approx 89 \text{ K}$.

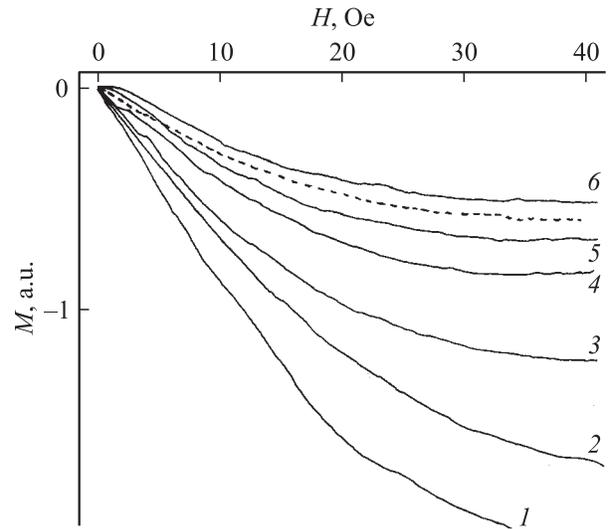


Рис. 1. Полевые зависимости магнитного момента образца, отожженного при $T_{\text{ан}} = 250^\circ\text{C}$, полученные при различной длительности отжига: 1 — 0 (неотожженный образец); 2 — 1; 3 — 2; 4 — 2.5; 5 — 3; 6 — 5 h. Пунктир — зависимость $M(H)$, наблюдаемая после длительной выдержки при комнатной температуре образца, первоначально отожженного в течение 5 h. Время развертки магнитного поля $\sim 15 \text{ s}$, температура измерений $T = 78 \text{ K}$.

На рис. 1 в качестве примера показана эволюция кривой намагничивания образца, подвергнутого отжигу при $T_{\text{ан}} = 250^\circ\text{C}$, в зависимости от времени $\tau_{\text{ан}}$. Заметим, что в процессе измерений образец отогревался до комнатной температуры, вынимался из криостата магнитометра, отжигался в течение 0.5 h, закалялся в жидком азоте, после чего снова размещался в магнитометре. Поэтому под временем $\tau_{\text{ан}}$, после которого получены приведенные на рис. 1 кривые $M(H)$, понимается суммарное время отжига образца.

Как видно из рис. 1, при увеличении $\tau_{\text{ан}}$ значение M падает, при этом уменьшается длина начального квазилинейного участка зависимости $M(H)$. Обращает на себя внимание появление на кривой $M(H)$ (начиная с $\tau_{\text{ан}} = 2 \text{ h}$) особенности („ступеньки“) в виде участка, на котором M практически не изменяется в некотором интервале полей. По мере роста $\tau_{\text{ан}}$ ширина этой „ступеньки“ увеличивается, а ее положение на кривых $M(H)$ сдвигается в область более слабых полей. Существенно, что после выдержки этого (подвергнутого пятичасовому отжигу) образца в течение семи суток при комнатной температуре „ступенька“ на кривой $M(H)$ исчезала, а значение M возрастало примерно на 15% (рис. 1).

Влияние температуры измерения на кривую намагничивания образца, отожженного при $T_{\text{ан}} = 250^\circ\text{C}$ в течение $\tau_{\text{ан}} = 2 \text{ h}$, иллюстрирует рис. 2 (каждая кривая $M(H)$ получена после отогрева образца до $T = 110 \text{ K} > T_c$ с последующим его охлаждением при $H = 0$ до температуры измерения). Из приведенных на рис. 2 графиков, в

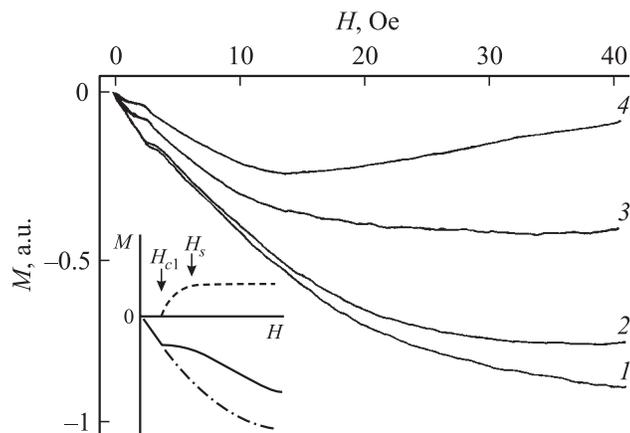


Рис. 2. Полевые зависимости магнитного момента образца, отожженного в течение 2 h при $T_{\text{ан}} = 250^\circ\text{C}$, полученные при разной T : 1 — 78; 2 — 79; 3 — 82; 4 — 86 К. Время развертки магнитного поля ~ 15 s. На вставке: схематическое изображение кривой намагничивания отожженного образца: сплошная линия — зависимость $M(H)$, пунктир и штрихпунктир — соответственно ферромагнитный и диамагнитный вклады в интегральный момент M . H_{c1} — первое критическое поле, H_s — поле насыщения.

частности, следует, что повышение T (в исследованном температурном интервале) приводит к увеличению ширины „ступеньки“ за счет смещения ее начала к $H = 0$.

Насколько нам известно, обнаруженные „ступеньки“ на кривых намагничивания $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -керамики ранее не наблюдались, поэтому представляет интерес обсудить возможную причину появления этой особенности на зависимости $M(H)$ отожженных образцов.

Обсуждение результатов

Наличие „ступеньки“ на кривой $M(H)$ можно объяснить, если предположить, что помимо диамагнитного вклада в магнитный момент образца имеется вклад иной природы, отличающийся от диамагнитного как по знаку, так и по полевой зависимости. Тогда, в принципе, возможна ситуация, при которой в некотором интервале магнитных полей этот дополнительный вклад компенсирует рост диамагнитной составляющей магнитного момента, в результате чего величина M становится не зависимой от H . Обратим внимание (рис. 1 и 2), что „ступенька“ возникает в конце начального квазилинейного участка кривой намагничивания либо вблизи $H = 0$ (если говорить о длительных временах отжига). Поэтому, чтобы определить возможный источник дополнительного вклада в M , сначала остановимся на механизме диамагнетизма $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -керамики.

Согласно общепринятой модели (см., например, [9]), начальный участок зависимости $M(H)$ гранулированного сверхпроводника, охлажденного при $H = 0$ до $T < T_c$, характеризует почти идеальное диамагнитное экранирование внутренней части образца от внешнего

магнитного поля, обусловленное циркулирующим по поверхности образца сверхпроводящим током J .¹ При этом критическое значение циркулирующего тока $J = J_c$ определяется критическими токами j_c джозефсоновских контактов между гранулами керамики. Поскольку в среднем $j_c \propto 1/H$, то при возрастании внешнего магнитного поля до некоторого критического H_{c1} ($H_{c1} \propto J_c$) джозефсоновские контакты в приповерхностном слое образца, имеющие минимальное значение j_c , разрываются, и поле H начинает проникать внутрь образца. В слабых полях $H > H_{c1}$ (используемых в наших экспериментах) диамагнитный момент керамики формируется токами джозефсоновского типа, циркулирующими по не связанным между собой замкнутым электрическим цепям, включающим в себя сверхпроводящие гранулы, объединенные джозефсоновскими контактами, имеющими при данном H критические токи $j_c \neq 0$ [9].

При $H > H_{c1}$ магнитное поле проникает в керамику через области с пониженными сверхпроводящими свойствами (в данной модели гранулы керамики остаются сверхпроводящими до некоторого значения поля $H_{c2} > H_{c1}$, поэтому при $H < H_{c2}$ поле в них не проникает [9]). Таковыми, в частности, являются межгранулярные прослойки. Поскольку появление „ступеньки“ наблюдается в конце начального квазилинейного участка кривых намагничивания (рис. 1, 2), т. е. только после того как поле начинает проникать в глубь керамики, именно в этих ее областях с пониженными сверхпроводящими свойствами, вероятно, и следует искать источник дополнительного вклада в M отожженных образцов.

Источником дополнительного магнитного момента, имеющего знак, противоположный диамагнитному, могут служить ферромагнитные кластеры, возможность существования которых в купратных сверхпроводниках вытекает из теории электронного разделения фаз [10]. Такие ферромагнитные кластеры, образованные обменно-связанными парами ионов Cu^{2+} , относительно недавно были обнаружены методом электронного парамагнитного резонанса в недодопированных, но сверхпроводящих $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -монокристаллах и керамике [11]. По данным [11], ферромагнитные кластеры в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -купратах имеют температуру упорядочения выше T_c и возникают при значениях индекса $x \sim 0.5$. Кластеры формируются из ионов Cu^{2+} , расположенных в цепочках $\text{Cu}-\text{O}$ (по нашей терминологии — в CuO_x -слоях) и имеют магнитный порядок типа „легкая плоскость“ с ориентацией ферромагнитного момента \mathbf{m} параллельно CuO_2 -слоям. Существенно, что необходимым структурным элементом кластеров является кислородная вакансия между двумя соседними ионами Cu^{2+} в цепочке. Поскольку считается (см., например, [12]), что межгранулярные прослойки в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -керамике образуют материал с меньшим по сравнению с материалом гранул содержанием кислорода, то исходя из

¹ Наклон линейного участка зависимости $M(H)$ определяется относительной долей сверхпроводящей фазы в объеме керамики [9].

результатов [11] можно ожидать, что именно в межгранулярных прослойках в первую очередь и формируются ферромагнитно упорядоченные кластеры из ионов Cu^{2+} .

Мы предполагаем, что низкотемпературный отжиг $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ -керамики, приводя к разупорядочению кислорода в O_x -подсистеме (на что косвенно указывает наблюдаемый экспериментально рост сопротивления образца при увеличении времени $\tau_{ан}$), создает условия для возникновения цепочек Cu^{2+} -вакансия кислорода— Cu^{2+} , формирующих в исследованных нами образцах ферромагнитные кластеры, подобные обнаруженным в [11]. Как будет показано ниже, такое предположение позволяет описать (на качественном уровне) все выявленные закономерности в поведении зависимостей $M(H)$, представленных на рис. 1 и 2.

Естественно считать, что при достаточно низкой концентрации кластеров они не взаимодействуют между собой. Поэтому в нетекстурированной керамике при $H = 0$ моменты \mathbf{m} отдельных кластеров ориентированы в пространстве хаотично. При наложении внешнего магнитного поля $H > H_{c1}$ векторы \mathbf{m} разворачиваются в „легкой“ плоскости к направлению \mathbf{H} . Вследствие этого полевая зависимость суммарного ферромагнитного момента совокупности кластеров будет иметь вид, близкий к кривой намагничивания обычного поликристаллического ферромагнетика (рис. 2, где на вставке схематически представлена полевая зависимость ферромагнитного вклада в магнитный момент керамики). Если принять, что магнитокристаллическая анизотропия в „легкой“ плоскости невелика, то насыщение ферромагнитного момента совокупности кластеров произойдет в относительно слабом магнитном поле H_s (см. вставку на рис. 2).² При этом в области полей $H_{c1} < H < H_s$ полевая зависимость интегрального магнитного момента образца должна иметь особенность („ступеньку“), что и наблюдается экспериментально (рис. 1, 2).

Согласно принятой модели, положение „ступеньки“ на кривой $M(H)$ определяется полем H_{c1} , а ее ширина — плотностью кластеров (плотностью ферромагнитного момента) и относительной долей сверхпроводящей фазы в образце: чем меньше доля сверхпроводящей фазы, тем более пологий вид имеет зависимость $M(H)$ и, как следствие, — шире (при прочих равных условиях) „ступенька“.

Как отмечалось выше, низкотемпературный отжиг практически не влияет на значение индекса x в $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ -керамике, т.е. не изменяет содержание сверхпроводящей фазы в образце. Поэтому кривые $M(H)$, полученные при различных временах $\tau_{ан}$, имеют примерно одинаковый наклон начального квазилинейного участка (рис. 1). В то же время с ростом $\tau_{ан}$ возрастает степень разупорядочения O_x -подсистемы и, как следствие, — уменьшается плотность свободных

носителей в CuO_2 -слоях, что в конечном счете ведет к снижению величины критических токов j_c (к уменьшению H_{c1}). По этой причине положение „ступеньки“ на кривых $M(H)$, представленных на рис. 1, смещается в область слабых полей.

Повышение температуры приводит к уменьшению доли гранул, находящихся при данной T в сверхпроводящем состоянии, чем и обуславливается уменьшение угла наклона начального участка кривых $M(H)$ относительно оси абсцисс (рис. 2). Принимая во внимание температурную зависимость критического поля H_{c1} ($H_{c1} \propto (1 - T/T_c)$ [14]) и предполагая, что зависимость $m(T)$ имеет вейсовский вид, т.е. вдали от температуры ферромагнитного упорядочения (которая, согласно принятой модели, выше T_c) величина суммарного ферромагнитного момента практически не зависит от T , можно связать наблюдаемое экспериментально смещение положения „ступеньки“ и изменение ее ширины на кривых $M(H)$ (рис. 2) с уменьшением значения H_{c1} при $T \rightarrow T_c$.

По данным работы [11], ферромагнитные кластеры метастабильны, что согласуется с результатами наших экспериментов: как уже отмечалось, после длительной выдержки при комнатной температуре отожженных образцов „ступенька“ на кривых их намагничивания исчезает (рис. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке УНТЦ (грант № 3505).

Список литературы

- [1] *Gebhard F.* The Mott Metal-Insulator Transition. Berlin: Springer-Verlag, 1997. 206 p.
- [2] *Veal B.W., You H., Paulikas A.P.* et al. // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 42. N 7. P. 4470–4473.
- [3] *Veal B.W., Paulikas A.P., You H.* et al. // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 42. N 10. P. 6305–6316.
- [4] *Lavrov A.N., Kozeeva L.P.* // Physica C. 1995. N 248. P. 365–381.
- [5] *Lavrov A.N., Kozeeva L.P.* // Physica C. 1995. N 252. P. 315–324.
- [6] *Лавров А.Н., Козеева А.П.* // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. Вып. 7. С. 562–566.
- [7] *Лавров А.Н., Козеева А.П.* // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 63. Вып. 10. С. 788–791.
- [8] *Сигал Г.П., Соколов Б.Ю.* // ПТЭ. 1995. № 1. С. 132–135.
- [9] *Мейлихов Е.З.* // СФХТ. 1989. Т. 2. № 9. С. 5–29.
- [10] *Нагаев Э.Л.* // УФН. 1995. Т. 165. № 3. С. 27–54.
- [11] *Баранов П.Б., Бадалян А.Г., Азамат Д.В.* // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 1. С. 96–107.
- [12] *Мейлихов Е.З.* // УФН. 1993. Т. 163. № 3. С. 27–54.
- [13] *Соколов Б.Ю.* // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 9. С. 1644–1650.
- [14] *Мейлихов Е.З., Шапиро В.Г.* // СФХТ. 1991. Т. 4. № 8. С. 1437–1479.

² Такая ситуация вполне вероятна. Так, например, для хорошо известного легкоплоскостного слабого ферромагнетика $FeVO_3$, имеющего температуру магнитного упорядочения $T_N \approx 350$ К, при азотной температуре $H_s \sim 1$ Ое [13].