

ВЛИЯНИЕ ДВОЙНОГО ОТЖИГА НА КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЫСОКОТЕКСТУРИРОВАННОГО $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$

И. Б. Бобылев, Е. Г. Герасимов, Н. А. Зюзева*

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 3 февраля 2012 г.

Исследовано влияние низкотемпературной обработки (200°C) и последующего отжига при температуре 930°C на критические параметры высокотекстурированного $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$. Показано, что в ходе низкотемпературного распада этого соединения на фазы с различным содержанием кислорода, а также при взаимодействии с атмосферной влагой образующиеся структурные дефекты приводят к деградации сверхпроводящих свойств. После отжига при $T = 930^\circ\text{C}$ и последующего окисления сверхпроводимость восстанавливается, а образовавшиеся дефекты частично сохраняются и являются эффективными центрами пиннинга, в том числе в высоких магнитных полях. Возникающие при низкотемпературной обработке напряжения приводят к первичной рекристаллизации зерна при $T = 930^\circ\text{C}$, что ведет к исчезновению текстуры и к изотропному состоянию материала в высоких полях.

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что создание структурных нанонеоднородностей, отличающихся по химическому составу и свойствам от матричной сверхпроводящей фазы, способствует улучшению токонесущей способности ВТСП-материалов [1–3]. Это связано с тем, что в областях, содержащих структурные дефекты, сверхпроводимость подавлена, поэтому при $T = 77\text{ K}$ они могут осуществлять пиннинг магнитных вихрей в магнитных полях [4]. Проведенное ранее исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с кислородным индексом равным примерно 6.5–6.8 показало, что после обработки при температуре 200°C в них наблюдается распад на фазы с различным содержанием кислорода, в ходе которого выделяются частицы размером 5–10 нм [5, 6]. При этом в матричной фазе вокруг выделившихся частиц возникают поля напряжений, приводящие к ее деформации [6].

С другой стороны, в работе [7] установлено, что при температурах, близких к комнатной, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ взаимодействует с атмосферной влагой, вследствие чего в нем образуются дефекты упаковки, представляющие собой дополнительные слои Cu-O длиной около 20 нм и толщиной 1.2–2.4 нм.

В работе [8] методом ПЭМ исследована нестехиометрическая по кислороду высокотекстурированная керамика и было обнаружено, что после обработки при $T = 200^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона в присутствии влаги в ней также образуются аналогичные дефекты. При этом длительная низкотемпературная обработка в данных условиях (400–600 ч) приводит к переходу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ в псевдокубическое состояние и к утрате сверхпроводящих свойств [9, 10].

В работе [11] исследовано влияние низкотемпературной обработки на критические характеристики высокотекстурированной керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$. Установлено, что после отжига в атмосфере кислорода при температуре 200°C в течение примерно 20 ч плотность критического тока j_c существенно увеличивается, в том числе в высоких магнитных полях. Причиной является образование структурных дефектов, являющихся центрами пиннинга магнитных вихрей. В работе [12] были исследованы полученные по стандартной керамической технологии образцы после термообработки при $T = 200^\circ\text{C}$ и последующего отжига при $T = 930^\circ\text{C}$. Показано, что в них также наблюдается улучшение полевой зависимости j_c в полях до 2 Тл.

В данной работе исследовано влияние низкотемпературной обработки и последующего восстановительного отжига при $T = 930^\circ\text{C}$ на критические характеристики и структуру высокотекстурированной

*E-mail: bobylev@imp.uran.ru

керамики $YBa_2Cu_3O_{6.9}$. Целью исследования являлось изучение возможности образования и сохранения в процессе двойного отжига эффективных центров пиннинга, способных существенно улучшить токонесущую способность, в том числе в магнитных полях.

2. МЕТОДИКА

Материалом для исследования являлась керамика $YBa_2Cu_3O_{6.9}$, синтезированная методом MTG (melt-textured growth) [13] в ВНИИНМ им. А. А. Бочвара. Согласно данным измерений магнитной восприимчивости, критическая температура T_c образцов равнялась 90 К. Рентгенографический анализ показал, что от плоскости ab отражаются только линии типа 00l. Образцы содержали фазу Y_2BaCuO_5 (30 масс. %), а также были легированы CeO_2 (2 масс. %). Кроме того, были исследованы монокристаллы с кислородным индексом $y \sim 6.9$, полученные нами методом раствора в расплаве.

Отжижки проводили при температуре 200 °С в проточной атмосфере аргона в течение 40 и 100 ч. Относительная влажность атмосферы составляла 10 % (аргон, пропущенный через насыщенный водный раствор $ZnCl_2$). Восстановительные отжижки проводили при $T = 930$ °С на воздухе с последующим окислением при $T = 400$ °С в атмосфере кислорода в течение 24 ч с целью достижения кислородного индекса примерно 7.

Намагниченность образцов измеряли при $T = 77$ К в импульсных магнитных полях до 35 Тл. Более подробно методика измерений описана в работе [11]. Некоторые образцы были также исследованы с помощью вибрационного магнитометра в квазистатических магнитных полях с индукцией примерно до 1.5 Тл.

Петли гистерезиса снимали в поле, приложенном как параллельно оси c , так и перпендикулярно ей. Образцы имели размеры примерно $2.5 \times 2.5 \times 1.5$ мм³. Плотность критического тока рассчитывали по формуле Бина [14]:

$$j_c = 20 \frac{\Delta M}{a} \left(1 - \frac{a}{3b} \right),$$

где ΔM — ширина петли намагничивания, a и b — размеры прямоугольного образца ($a < b$). Значение нижнего критического поля (H_{c1}) определялось по отклонению от линейной зависимости первоначального участка кривой $M = f(H)$. Силу пиннинга рассчитывали по уравнению [15]

$$F_p = j_c \mu_0 H.$$

Температурные зависимости магнитной восприимчивости были получены на СКВИД-магнитометре типа MPMS-XL-5 фирмы Quantum Design на частоте 80 Гц при амплитуде переменного поля 320 А/м. Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре типа ДРОН-3М в медном излучении. Оптическое исследование монокристаллов проводилось в поляризованном свете с помощью микроскопа типа Neofot-32.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены полевые зависимости намагниченности, полученные после низкотемпературной обработки с последующим восстановлением при $T = 930$ °С. На рисунке видно, что сверхпроводящие свойства образца, обработанного при температуре 200 °С в течение 100 ч, существенно ухудшаются (рис. 1, кривые 2). Согласно измерениям магнитной восприимчивости (рис. 2), в нем сохраняется небольшая часть сверхпроводящей фазы при $T = 77$ К. На зависимости $\chi'' = f(T)$ присутствуют три максимума. Можно предположить, что максимум при $T \approx 83$ К соответствует областям, относительно слабо затронутыми изменениями структуры, в то время как два других ($T \approx 70$ К и $T \approx 60$ К) связаны с переходом в сверхпроводящее состояние областей, содержащих различного типа структурные дефекты.

Последующий отжиг при $T = 930$ °С и окисление приводят к восстановлению сверхпроводимости при $T = 77$ К (рис. 1). Однако после обработки при данной температуре в течение 1 ч намагниченность в поле, приложенном параллельно c , уступает исходному значению приблизительно в пять раз, в то время как в случае внешнего поля приложенного перпендикулярно c намагниченность в полях примерно до 2 Тл соответствует исходному состоянию (рис. 1, кривые 3). Вследствие этого возникает аномальная по сравнению с исходным состоянием анизотропия в полях менее 2 Тл. Очевидно, что выделившиеся в процессе распада на фазы с различным содержанием кислорода несверхпроводящие частицы после высокотемпературного отжига исчезают и могут оставаться только дефекты упаковки, а также скопления дислокаций и образовавшиеся при окислении мелкие двойники по плоскостям $(1\bar{1}0)$ и (110) [16]. Согласно работе [17], последние также могут являться эффективными центрами пиннинга. Продолжение отжига при $T = 930$ °С приводит к уменьшению намагниченности (рис. 1, кривые 4). Причиной этого являются значительное уменьшение количества

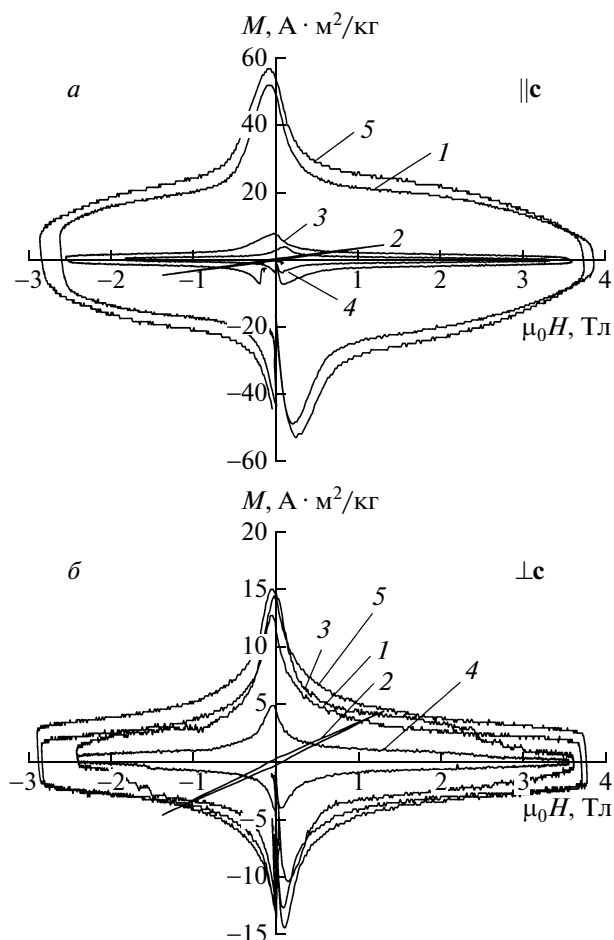


Рис. 1. Зависимости намагниченности от внешнего поля: 1 — исходное состояние; 2 — после обработки при $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ (100 ч); 3 — после двойного отжига при $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ (100 ч) и $T = 930\text{ }^\circ\text{C}$ (1 ч) с последующим окислением; 4 — после двойного отжига при $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ (100 ч) и $T = 930\text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч) с последующим окислением; 5 — после двойного отжига при $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ (40 ч) и $T = 930\text{ }^\circ\text{C}$ (1 ч) с последующим окислением

структурных дефектов и образование обычной крупнодвойниковой структуры [16].

На рис. 3 показаны дифрактограммы в области $2\theta = 46^\circ\text{--}48^\circ$, которые свидетельствуют о том, что в ходе низкотемпературной обработки, и особенно в процессе высокотемпературного отжига, нарушается текстура образцов. Так, если в исходном состоянии от плоскости *ab* отражается лишь линия 006 (рис. 3, кривая 1), то после обработки при $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 100 ч появляется слабая линия 200. После отжига при $T = 930\text{ }^\circ\text{C}$ интенсивность рефлекса 200 значительно возрастает. Кроме того,

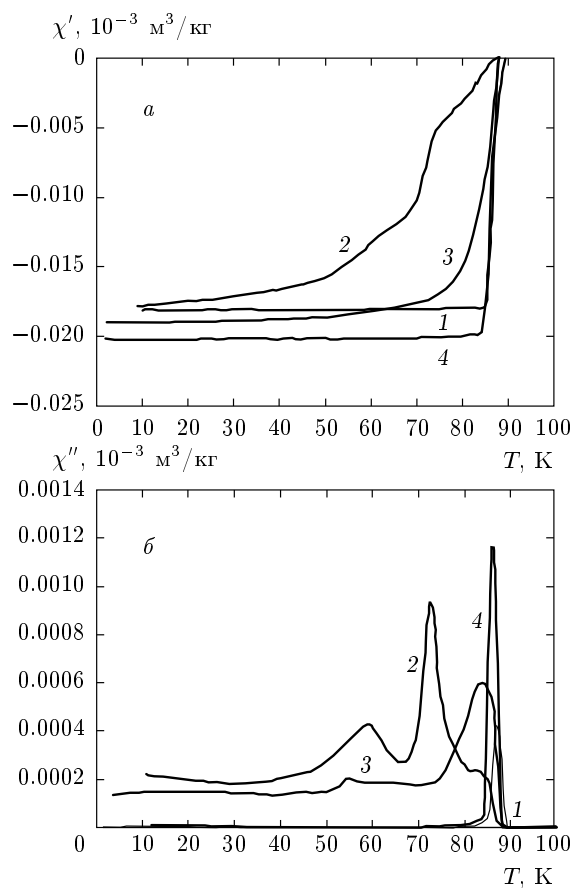


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ' (а) и χ'' (б): 1 — исходное состояние; 2 — после обработки при $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ (100 ч); 3 — после двойного отжига при $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ (100 ч) и $T = 930\text{ }^\circ\text{C}$ (1 ч) с последующим окислением; 4 — после двойного отжига при $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ (40 ч) и $T = 930\text{ }^\circ\text{C}$ (1 ч) с последующим окислением

на рентгенограммах появляются слабые рефлексы 013-103-110 и 113, которые отсутствовали как в исходном состоянии, так и после низкотемпературной обработки. Рентгенографические данные, так же как и измерения намагниченности, свидетельствуют о протекании при восстановительном отжиге первичной рекристаллизации, вызванной повышением свободной энергии образования вследствие появления в ходе низкотемпературной обработки структурных дефектов и связанных с ними напряжений в матричной фазе. Особенностью первичной рекристаллизации является появление высокоугловых границ между образовавшимися зернами [18].

На рис. 4 показаны изменения структуры монокристалла, происходящие после двойной термообра-

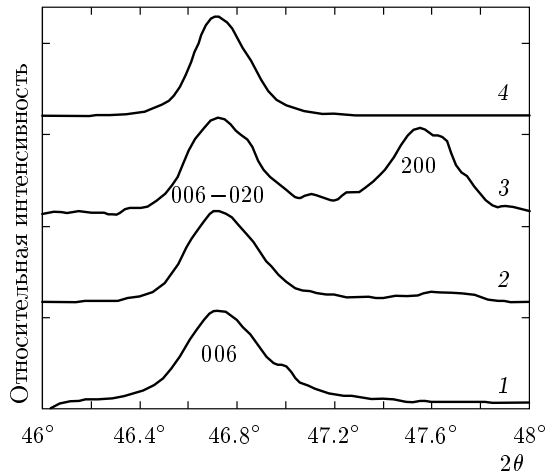


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм: 1 — исходное состояние; 2 — после обработки при $T = 200^\circ\text{C}$ (100 ч); 3 — после двойного отжига при $T = 200^\circ\text{C}$ (100 ч) и $T = 930^\circ\text{C}$ (1 час) с последующим окислением; 4 — после двойного отжига при $T = 200^\circ\text{C}$ (40 ч) и $T = 930^\circ\text{C}$ (1 ч) с последующим окислением

ботки. В отличие от исходного состояния, после отжига при $T = 200^\circ\text{C}$ и восстановления с последующим окислением отсутствует крупнодвойниковая структура, характерная для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с высоким содержанием кислорода ($y \sim 7$). Вместо этого наблюдается структура, характерная для рекристаллизованного материала (рис. 4б).

Согласно данным измерений магнитной восприимчивости, после отжига при $T = 930^\circ\text{C}$ (1 ч) с последующим окислением происходит восстановление сверхпроводимости практически во всем объеме образца (рис. 2, кривые 3). Однако имеют место небольшое понижение T_c (88 К) и уширение перехода в сверхпроводящее состояние. Кроме того, на зависимости $\chi'' = f(T)$ остаются только два максимума (рис. 2б). Один из них связан с переходом основной массы материала в сверхпроводящее состояние при $T \approx 88$ К, тогда как второй максимум ($T \approx 55$ К) соответствует, вероятно, переходу в сверхпроводящее состояние областей, содержащих оставшиеся структурные дефекты. Уширение перехода, по-видимому, связано с рекристаллизацией материала, так как температурная зависимость $\chi' = f(T)$ подобна аналогичной зависимости для керамики, полученной по стандартной технологии [19]. Кроме того, потери на перемангнивание при $T < 80$ К существенно выше по сравнению с

исходным состоянием. Причиной этого может быть образование высокоугловых границ в процессе первичной рекристаллизации.

Из зависимостей $j_c = f(H)$ следует, что после восстановительного отжига при $T = 930^\circ\text{C}$ материал анизотропен в полях примерно до 2 Тл, однако в более высоких полях анизотропия исчезает (рис. 5). В случае поля, приложенного параллельно c , критическая плотность тока относительно плавно снижается с увеличением магнитной индукции, в то время как в поле, приложенном перпендикулярно c , наблюдается резкое снижение j_c при $\mu_0 H > 2$ Тл. Причина этого непонятна, однако данная особенность хорошо воспроизводится.

Величины полей необратимости (H_{irr}) при обеих ориентациях внешнего магнитного поля также приблизительно одинаковы (около 12 Тл). При этом, если в случае внешнего поля, приложенного параллельно c , значение H_{irr} значительно превышает исходное, то в случае поля, приложенного перпендикулярно c , H_{irr} уступает ему приблизительно в три раза. Значения первых критических полей также практически одинаковы (около 0.06 Тл). Таким образом, в процессе двойной термообработки имеет место превращение высокотекстурированного анизотропного материала в поликристаллическую плотную керамику.

Наблюдаемое понижение анизотропии критических параметров образцов, подвергнутых двойному отжигу, аналогично воздействию на структуру монокристаллов облучения нейтронами. В работе [20] с помощью метода ПЭМ было обнаружено, что после нейтронного облучения происходила рекристаллизация дефектных каскадов с образованием высокоугловых границ, что и объясняет уменьшение анизотропии. Следует отметить, что образование изотропного состояния является положительным эффектом, так как во многих случаях ВТСП-материалы эксплуатируются под разными углами к приложенному внешнему полю [21].

На рис. 6 приведены полевые зависимости силы пиннинга (F_p), из которых видно, что значения F_p после продолжительной низкотемпературной обработки и восстановления при $T = 930^\circ\text{C}$ значительно ниже, чем у исходного образца. При этом в случае поля, приложенного параллельно c , максимум силы пиннинга смещается в область более сильных полей (примерно 7 Тл) по сравнению с исходным состоянием (примерно 3 Тл) (рис. 6а). Если же внешнее поле приложено перпендикулярно c , то максимум силы пиннинга смещается в область более низких полей (около 2 Тл) (рис. 6б).

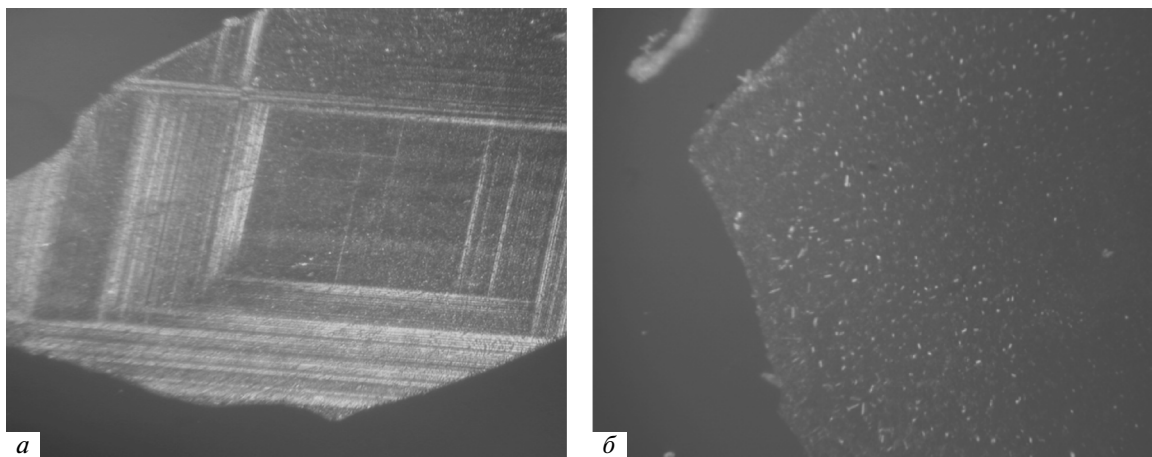


Рис. 4. Микрофотографии исходного монокристалла (а) и после двойного отжига при $T = 200^\circ\text{C}$ (100 ч) и $T = 930^\circ\text{C}$ (1 ч) с последующим окислением (б). Увеличение в 400 раз

В отличие от предыдущего случая, у образца, обработанного при $T = 200^\circ\text{C}$ в течение 40 ч и восстановленного при $T = 930^\circ\text{C}$ (1 ч с последующим окислением) намагниченность и, соответственно, значения j_c заметно увеличиваются по сравнению с исходным состоянием (рис. 1, 5). При этом сохраняется анизотропия, характерная для исходного состояния; поля необратимости также не изменяются. Наблюдается увеличение H_{c1} , по сравнению с исходным состоянием в обоих направлениях приложенного внешнего поля ($\mu_0 H_{c1} = 0.08$ Тл (параллельно c) и $\mu_0 H_{c1} = 0.04$ Тл (перпендикулярно c) против соответственно 0.06 Тл и 0.02 Тл). Более длительная обработка при $T = 930^\circ\text{C}$ полностью восстанавливает первоначальные свойства образца.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости показывает, что диамагнитный отклик существенно увеличивается (рис. 2, кривая 4). Однако критическая температура (около 88 К) несколько понижена, по сравнению с исходным состоянием. Это может быть следствием того, что при низкотемпературной обработке в течение 40 ч образуется значительно меньше структурных дефектов по сравнению с более продолжительным отжигом. Поэтому последующее восстановление при $T = 930^\circ\text{C}$ приводит лишь к небольшому снижению T_c , что можно связать с разупорядочением кислорода, вызванного появлением дефектов структуры. Согласно рентгенографическим данным, в этом случае исходная текстура сохраняется (рис. 3, кривая 4). По-видимому, возникшие напряжения еще малы, и накопленная свободная энергия недостаточна, чтобы вызвать ре-

кристаллизацию материала при высокотемпературном отжиге.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что исходная структура и электрофизические свойства высокотекстурированной керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ после обработки при $T = 200^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере в присутствии паров воды в течение продолжительного времени (100 ч) и последующего отжига при $T = 930^\circ\text{C}$ не восстанавливаются. Наблюдается сильное нарушение первоначальной текстуры вследствие протекания первичной рекристаллизации, сопровождающееся снижением критической плотности тока в поле, приложенном параллельно c . Наиболее высокие значения j_c получены после отжига при $T = 930^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, который позволяет частично сохранить образовавшиеся ранее дефекты структуры, являющиеся эффективными центрами пиннинга в магнитных полях примерно до 12 Тл.

Несмотря на то что плотность критического тока восстановленных после продолжительного низкотемпературного отжига материалов значительно меньше, чем для исходного состояния, она на два порядка выше, чем для керамических образцов, полученных по стандартной технологии. По-видимому, это связано с тем, что в ходе первичной рекристаллизации высокотекстурированных образцов возникают более чистые высокоугловые границы по сравнению с обычной керамикой.

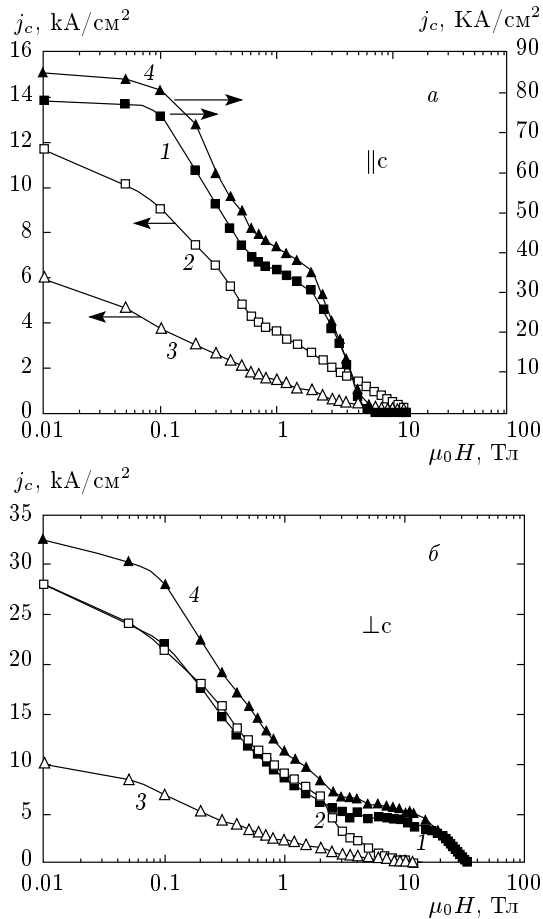


Рис. 5. Зависимости плотности критического тока от внешнего поля: 1 — исходное состояние; 2 — после двойного отжига при $T = 200^\circ\text{C}$ (100 ч) и $T = 930^\circ\text{C}$ (1 ч) с последующим окислением; 3 — после двойного отжига при $T = 200^\circ\text{C}$ (100 ч) и $T = 930^\circ\text{C}$ (2 ч) с последующим окислением; 4 — после двойного отжига при $T = 200^\circ\text{C}$ (40 ч) и $T = 930^\circ\text{C}$ (1 ч) с последующим окислением

После низкотемпературной обработки в течение 40 ч и последующего восстановления при $T = 930^\circ\text{C}$ имеет место увеличение j_c , связанное с присутствием в образце дефектов упаковки, которые осуществляют пиннинг магнитных вихрей в средних полях. При этом сохраняется характерная для исходного состояния высокая анизотропия плотности критического тока.

Таким образом, в зависимости от режима низкотемпературной обработки образуется либо изотропный, обладающий, по сравнению с исходным состоянием, относительно низкими критическими параметрами материал, либо анизотропный, имею-

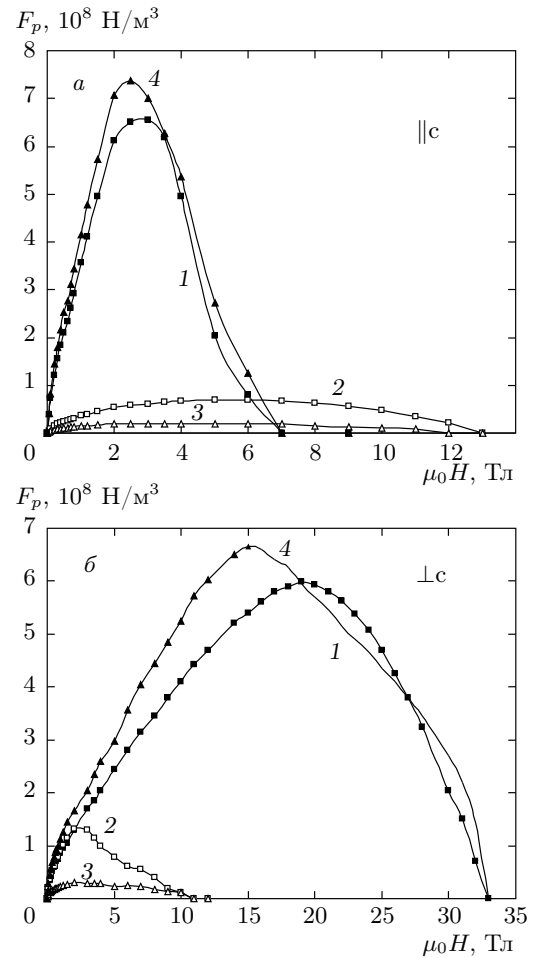


Рис. 6. Зависимости силы пиннинга от внешнего поля: 1 — исходное состояние; 2 — после двойного отжига при $T = 200^\circ\text{C}$ (100 ч) и $T = 930^\circ\text{C}$ (1 ч) с последующим окислением; 3 — после двойного отжига при $T = 200^\circ\text{C}$ (100 ч) и $T = 930^\circ\text{C}$ (2 ч) с последующим окислением; 4 — после двойного отжига при $T = 200^\circ\text{C}$ (40 ч) и $T = 930^\circ\text{C}$ (1 ч) с последующим окислением

щий повышенные значения j_c и H_{c1} . Для улучшения электрофизических свойств необходима дальнейшая оптимизация условий проведения двойного отжига.

Авторы выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН А. В. Королеву за проведение измерений магнитной восприимчивости, а также В. А. Сазоновой и М. В. Чунтоновой за проведение рентгенографических измерений исследованных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Kung, M. E. McHenry, M. P. Malley et al., *Physica C* **249**, 53 (1995).
2. M. R. Koblischka and M. Murakami, *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 738 (2000).
3. Yu. D. Tretyakov and E. A. Goodilin, *Physica B* **321**, 249 (2002).
4. M. Muralidhar and M. Murakami, *Phys. Rev. B* **62**, 13911 (2000).
5. С. В. Сударева, Е. И. Кузнецова, Т. П. Криницина и др., *ФММ* **75**, 125 (1993).
6. S. V. Sudareva, E. I. Kuznetsova, T. P. Krinitsina et al., *Physica C* **331**, 263 (2000).
7. Zhao Rupeng, M. J. Goringe, S. Myhra et al., *Philosophical Mag. A* **66**, 491 (1992).
8. С. В. Сударева, Е. П. Романов, Т. П. Криницина и др., *ФММ* **106**, 378 (2008).
9. И. Б. Бобылев, Н. А. Зюзева, Е. П. Романов, *ФММ* **106**, 388 (2008).
10. И. Б. Бобылев, Н. А. Зюзева, *ФММ* **112**, 134 (2011).
11. И. Б. Бобылев, Е. Г. Герасимов, Н. А. Зюзева, *ФТТ* **54**, 1633 (2012).
12. И. Б. Бобылев, Н. А. Зюзева, Е. П. Романов, *ФТТ* **52**, 1253 (2010).
13. M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi et al., *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 1015 (1996).
14. C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 2489 (1964).
15. T. Mochida, N. Chikumoto, and M. Murakami, *Phys. Rev. B* **62**, 1352 (2000).
16. И. Б. Бобылев, Е. И. Кузнецова, Т. П. Криницина и др., *ФММ* **112**, 175 (2011).
17. Т. А. Прихна, А. В. Власенко, С. Н. Дуб и др., *Сверхтвердые материалы* № 4, 3 (2008).
18. М. Л. Берштейн, В. А. Займовский, Л. М. Капуткина, *Термомеханическая обработка стали*, Металлургия, Москва (1983), с. 60.
19. И. Б. Бобылев, Н. А. Зюзева, С. В. Сударева и др., *ФММ* **103**, 420 (2007).
20. F. M. Sauerzopf, H. P. Wiesinger, W. Kritscha et al., *Phys. Rev. B* **43**, 3091 (1991).
21. S. R. Foltyn, L. Civale, J. L. Mac Manus-Driscoll et al., *Nature Materials* **6**, 631 (2007).