

НАНОМАСШТАБНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ В МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ВТСП $YBa_2Cu_3O_y$

Л.Г. Мамсурова, Н.Г. Трусевич, К.С. Пигальский, А.А. Вишнёв, Л.И. Трахтенберг

*“Институт химической физики им. Н.Н.Семенова” Российской академии наук,
119991, Москва, ул. Косыгина, 4
mamsurova@chph.ras.ru*

NANO-SCALE STRUCTURAL DEFECTS IN THE FINE-CRYSTALLINE MECHANOACTIVATED HTSC $YBa_2Cu_3O_y$

L.G. Mamsurova, N.G. Trusevich, K.S. Pigalskiy, A.A. Vishnyov, L.I. Trakhtenberg

*“Institute of Chemical Physics n.a. N.N. Semenov” of the Russian Academy of Sciences,
4 Kosygina str., Moscow, 119991 Russia
mamsurova@chph.ras.ru*

Представлен анализ результатов комплексного магнитного и структурного исследования (с использованием рентгеновского, мёссбауэровского и нейтронно-дифракционного методов) мелкокристаллических образцов ВТСП $YBa_2Cu_3O_y$ ($y=6.9 \pm 0.03$) с различными средними размерами кристаллитов $\langle D \rangle$ в диапазоне $0.35 \div 2$ мкм. Обсуждается природа эффектов, связанных с существованием в мелкокристаллических ВТСП структурных дефектов особого типа, несвойственных крупнокристаллическим образцам того же соединения.

The analysis of the results of complex magnetic and structural studies (using X-ray, Mossbauer and neutron-diffraction methods) of fine-crystalline samples of HTSC $YBa_2Cu_3O_y$ ($y=6.9 \pm 0.03$) with different average crystallite sizes $\langle D \rangle$ within a range of $0.35 \div 2 \mu\text{m}$ is presented. The nature of the effects associated with the existence of structural defects of a special type in the fine-crystalline HTSC that are unusual for macrocrystalline samples of the same compound is discussed.

Хорошо известно, что свойства купратных сверхпроводников определяются уровнем зарядового допирования. Поскольку процесс допирования носит вероятностный характер, данные объекты характеризуются мелкомасштабными неоднородностями разного рода: зарядовой, спиновой и структурной. При этом роль структурной неоднородности, задаваемой как спецификой синтеза, так и сложным кристаллическим строением, исследована слабо. Причиной этого является трудность практической реализации контролируемого структурного разупорядочения. В то же время в ряде работ [1,2] отмечено, что решение этого вопроса и проведение исследований в зависимости от степени структурного разупорядочения может оказаться информативным методом изучения фундаментальных проблем ВТСП.

Проведенные нами исследования показали, что данный вопрос может быть решён на примере мелкокристаллических ВТСП $YBa_2Cu_3O_y$ со средними размерами кристаллитов в микронном и субмикронном диапазонах ($0.35 < \langle D \rangle < 2$ мкм), которые синтезируются с использованием приёмов механохимии [3]. Для таких объектов оказалось возможным стабилизировать состояния с неполным атомным упорядочением.

Синтез мелкокристаллических образцов, с необходимостью, происходит в неравновесных условиях, связанных с высокоскоростным формированием структуры, с пониженными температурами ($T_{отж}$) и временами ($\tau_{отж}$) отжигов. Конечная микроструктура образцов во многом зависит от степени активации смеси исходных компонентов (CuO , BaO , Y_2O_3) и её реакционной способности. В механоактивированной смеси при её помещении в разогретую

печь кристаллизация орторомбической структуры происходит за времена, гораздо меньшие 1 часа. Эволюция решёточных параметров при увеличении времени отжига показана на рис.1. Как следует из рис.2, чем ниже $T_{отж}$, при которой происходит формирование структуры, тем меньшие размеры кристаллитов $\langle D \rangle$ возможно реализовать и тем меньшую степень катионного

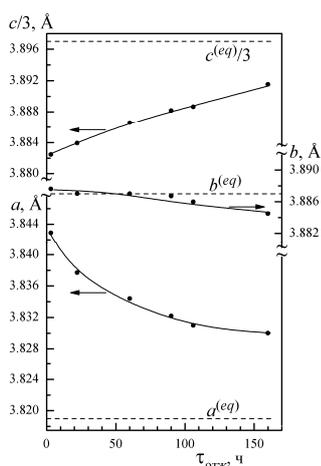


Рис.1 - Эволюция решеточных параметров на начальном этапе формирования кристаллической структуры $YBa_2Cu_3O_y$ при $T_{отж} = 840^\circ C$. Точки – эксперимент. Пунктирные линии – равновесные значения решеточных параметров по данным [4]

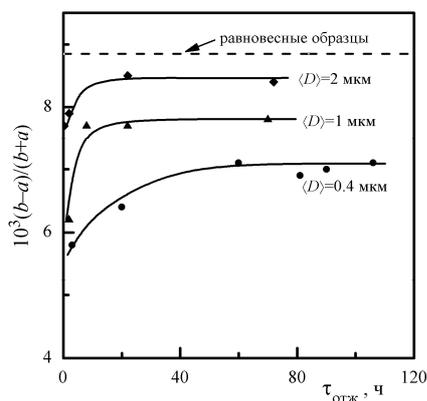


Рис.2 - Зависимость степени орторомбического искажения от времени отжига $\tau_{отж}$ при различных температурах отжига: $T_{отж}$, °C: (●) – 840, (▲) – 900, (◆) – 930. Приведены значения $\langle D \rangle$, соответствующие данным $T_{отж}$

упорядочения следует ожидать, поскольку именно $T_{отж}$ является основным параметром твёрдотельного диффузионного процесса, в ходе которого происходит упорядочение катионов. Показано, что, изменяя условия высокотемпературной обработки, можно контролировать и стабилизировать не только средние размеры кристаллитов $\langle D \rangle$, но и степень катионного упорядочения в системе $YBa_2Cu_3O_y$, которые, как оказалось, связаны друг с другом. В настоящей работе проводится сравнение целого ряда важных для ВТСП физических характеристик для 3-х механоактивированных образцов с оптимальным для сверхпроводимости содержанием кислорода, но отличающихся лишь величинами $\langle D \rangle = 2, 1, 0.4$ мкм. (обр.№1, 2 и 3). Исследования выявили, что неполное атомное упорядочения существенно изменяет многие характеристики системы. Так, в мелкокристаллических $YBa_2Cu_3O_y$ не соблюдаются установленные ранее для равновесных образцов [4] соотношения между параметрами элементарной ячейки, величинами T_c и кислородным индексом y . В мёссбауэровских спектрах при уменьшении $\langle D \rangle$ наблюдается существенное перераспределение интенсивности различных компонент [5]. Анализ показал, что при уменьшении размеров кристаллитов существенно увеличивается степень заселения тех кислородных позиций в базисных плоскостях, которые в идеале должны быть пустыми.

Систематическое нейтронно-дифракционное исследование атомной структуры мелкокристаллических $YBa_2Cu_3O_y$ позволило конкретизировать вид структурных дефектов и их количество [6].

Было обнаружено, что уменьшение средних размеров кристаллитов до микронных и субмикронных значений приводит к образованию структурных дефектов особого типа. Они не свойственны крупнокристаллическим образцам того же соединения, однако наблюдаются и в тонких плёнках $ReBa_2Cu_3O_y$ (см., например, [7,8]). Главной особенностью таких дефектов является антиструктурное иновалентное взаимозамещение катионов Y^{3+} и Ba^{2+} в части элементарных ячеек, сопровождающееся соответствующими изменениями в положениях атомов кислорода (рис.3 и 4).

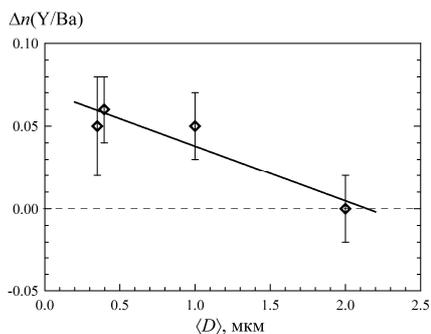


Рис.3 - Заполнение атомами Y позиций атомов Ba (и наоборот) как функция среднего размера кристаллитов $\langle D \rangle$. (По данным [6])

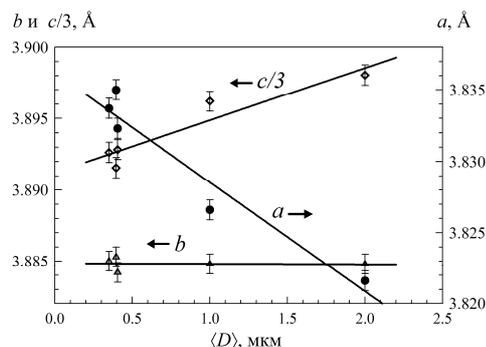


Рис.4 - Параметры элементарной ячейки a , b и c , как функция среднего размера кристаллитов $\langle D \rangle$. (По данным [6])

При уменьшении средних размеров кристаллитов до значений $\langle D \rangle = 0.4$ мкм количество дефектов возрастает до 5-6%. Это означает существование наномасштабной структурной неоднородности в кристаллитах субмикронных размеров, поскольку при таком количестве (если принять их распределение в пространстве однородным) дефектные элементарные ячейки оказываются разделенными друг от друга всего одной-двумя правильными элементарными ячейками.

Такой масштаб структурной однородности оказывается соизмерим с характеристическим параметром вещества – длиной когерентности ξ и существенно меньшим лондоновской глубины проникновения магнитного поля λ . В связи с этим, параметры ξ и λ также изменяются по величине при уменьшении размеров кристаллитов, что приводит к изменению намагниченности M , величина которой в полях $H \gg H_{c1}$ является функцией этих параметров. (Рис.5 и 6)

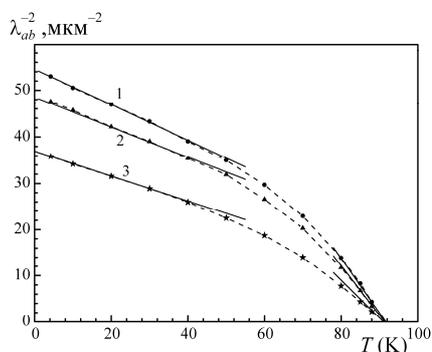


Рис.5 - Зависимость λ_{ab}^{-2} от температуры для образцов $YBa_2Cu_3O_{6.92}$. Цифры соответствуют номеру образцов. Точки – результат подгонки расчетных зависимостей $M(H)$ к средним линиям магнитных гистерезисов для разных температур. (По данным [9])

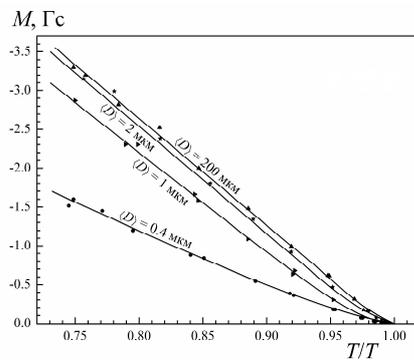


Рис.6 - Температурная зависимость намагниченности в магнитном поле $H = 5$ кЭ для образцов $YBa_2Cu_3O_{6.92}$ с разными средними размерами кристаллитов. (По данным [9])

Существенно изменяется и поведение магнитной восприимчивости как в переменных, так и в постоянных магнитных полях (Рис.7 и 8). На рис.9 приведены температурные зависимости скачка теплоёмкости при $T = T_c$ для тех же образцов.

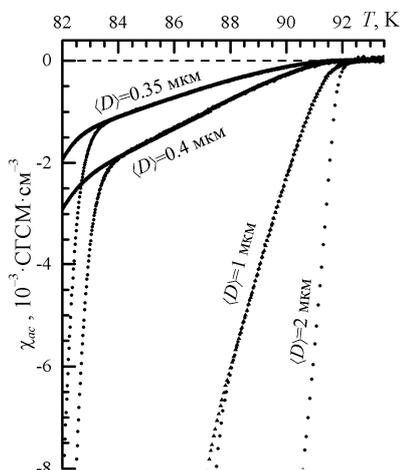


Рис.7 - Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ в переменном магнитном поле с амплитудами 0.1 и 3 Э для образцов $YBa_2Cu_3O_{6.92}$ с разными средними размерами кристаллитов $\langle D \rangle$ (По данным [6])

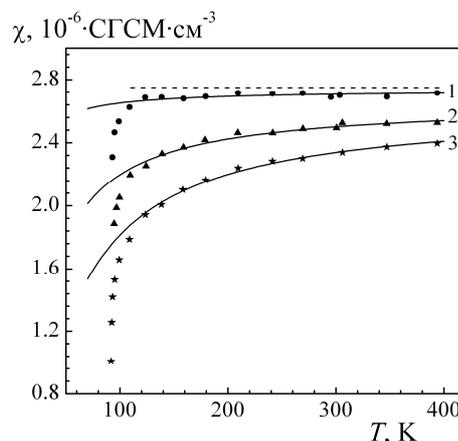


Рис.8 - Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в постоянном магнитном поле. Цифры соответствуют номеру образцов. Пунктир – $\chi(T)$ для образца $YBa_2Cu_3O_7$. (По данным [9])

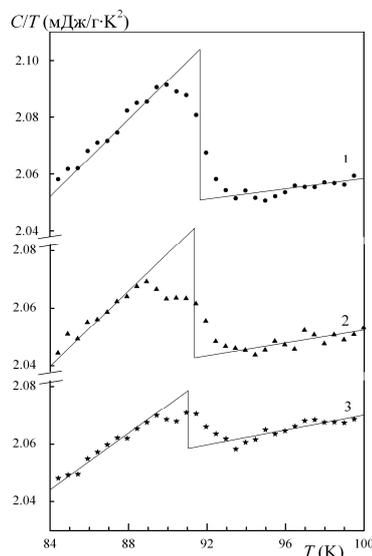


Рис.9 - Температурная зависимость теплоемкости C/T . Точки – эксперимент. Сплошные линии – скачки теплоемкости $\Delta C/T_c$. Цифры – номер образцов. (По данным [9])

Видно, что температура T_c для данных образцов остается практически неизменной. Этот же результат следует из рис.5 – 8. В то же время Рис.5,8,9 свидетельствуют о подавлении плотности сверхпроводящих квазичастичных состояний при увеличении степени структурного разупорядочения (т.е. при уменьшении $\langle D \rangle$).

Таким образом, в образцах ВТСП с оптимальным содержанием кислорода, отличающихся лишь степенью структурного разупорядочения, наблюдаются изменения практически всех физических характеристик. При этом величины этих изменений коррелируют с изменением $\langle D \rangle$. Единственным параметром, который практически является нечувствительным к степени структурного беспорядка, оказывается температура сверхпроводящего перехода T_c . Это обстоятельство вызывает особый интерес к дальнейшему исследованию роли структурного разупорядочения применительно к ВТСП $YBa_2Cu_3O_y$.

Работа выполнена в рамках Гос. задания, тема 45.22 № 0082-2018-0003 (АААА-А18-118012390045-2), а также при поддержке грантов РФФИ № 18-03-00528, № 17-29-10016.

Список использованных источников:

1. Садовский М.В. // УФН. 2001. - Т.171.- С.539.
2. Daggoto E.// Science. 2005. - V.309. - P.257.
3. Вишнёв А.А., Мамсурова Л.Г., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г.// Химическая физика. 2002. - Т. 21. - С.86.
4. Kruger Ch., Conder K., Schwer H., Kaldis E.// J.Sol.St.Chem. 1997. - V.134. - P.356.
5. Makarov E.F., Mamsurova L.G., Permyakov Yu.V., Pigalskiy K.S., Vishnev A.A.// Physica C, 2004.- 415. - 29
6. Балагуров А.М., Мамсурова Л.Г., Бобриков И.А., Лоан Т.Т., Помякушин В.Ю., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г., Вишнёв А.А. // ЖЭТФ. 2012. - Т. 141. - С. 1144-1155.
7. MacManus-Driscoll J.L., Alonso J.A., Wang P.C., Geballe T.H., Bravman J.C.// Physica C. 1994.- V. 232. - P. 288-308.
8. Jia Q.X., Maiorov B., Wang H., Lin Y., Foltyn S.R., Civale, MacManus-Driscoll J.L.// IEEE Trans. Appl. Supercond. 2005. - V.15. - No.2. - P.2723-2726.
9. Мамсурова Л.Г., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г., Вишнёв А.А., Рогова М.А., Гаврилкин С.Ю., Цветков А.Ю. // Письма в ЖЭТФ. 2015. - Т. 102. - С. 752-758.