

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК: 544.228,544.226,544.034.23,544.034.54

ДИФФУЗИЯ СТРОНЦИЯ В МЕЖГРАНУЛЬНОЙ ГРАНИЦЕ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

© 2021 г. А. А. Быков^{а,*}, Д. М. Гохфельд^б, К. Ю. Терентьев^б, М. Н. Волочаев^б, М. И. Петров^б

^а Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт” – ПИЯФ, Гатчина, Россия

^б Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск, Россия

*e-mail: redi87@bk.ru

Поступила в редакцию 15.05.2019 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и сканирующая электронная микроскопия применены для исследования композитов La_2CuO_4 – $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ с различным временем отжига. Рассчитаны карты распределения стронция для таких систем и проведено сравнение с экспериментальными данными, полученными на области контакта двух разнородных гранул. Найден коэффициент решеточной диффузии стронция. На участках соприкосновения гранул La_2CuO_4 и $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ концентрация стронция соответствует сверхпроводящей фазе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ с $x = 0.05$ – 0.25 . Технологические параметры синтеза влияют на размер и количество сверхпроводящих и нормальных областей. Увеличение времени отжига приводит к падению градиента концентрации стронция, что вызывает прекращение увеличения размеров сверхпроводящих областей. Такое насыщение подтверждает модель диффузионного фронта.

Ключевые слова: композиты, сверхпроводимость, диффузия, межгранульные границы, диффузионный фронт, LSCO ($\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$)

DOI: 10.31857/S0044453721060066

Равномерная диффузия прекурсоров и установление оптимальной стехиометрии в системе обычно желательны при твердофазном синтезе. Однако в некоторых случаях целью синтеза может быть неоднородное итоговое распределение элементов. Например, для создания центров пиннинга, пронизывающих сверхпроводящую матрицу, при синтезе используется материал с температурой плавления меньшей, чем у сверхпроводящей матрицы [1]. Межфазная диффузия элементов может приводить к образованию новых фаз в композитных материалах. В исследовании [2] было обнаружено возникновение сверхпроводящего слоя с повышенной критической температурой на интерфейсе двух несверхпроводящих пленок La_2CuO_4 и $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$. В предыдущих работах [3, 4] исследовались композитные материалы, изготовленные из смеси несверхпроводящих керамик La_2CuO_4 (LCO) и $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ отжигом в течение различного времени. Полученные материалы демонстрировали сверхпроводящее поведение, соответствующее фазе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO), где $x \approx 0.15$ [5]. Доля сверхпроводящей фазы возрастала с увеличением времени отжига. Как было предположено в работе [3], сверхпроводящие области возникают благодаря диффузии Sr от гранул с избытком в гранулы с недостатком Sr.

Диффузия и профили глубины элемента в сверхпроводящих пленках исследовались ранее методом обратного рассеяния ионов [6] и с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [7]. В отличие от пленок, диффузия в керамических образцах сильно зависит от развитости границ, по которым проходит диффузия, что затрудняет исследования. Данная статья посвящена прямому наблюдению решеточной диффузии стронция между гранулами La_2CuO_4 и $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамики La_2CuO_4 и $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ изготавливались твердофазным синтезом [3]. Смесь несверхпроводящих гранул La_2CuO_4 и $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ с массовой пропорцией 0.66 : 0.34 соответственно отжигалась в течение различного времени t_a (от 60 до 600 мин) при температуре 910°C. Используемая пропорция компонент композита соответствует номинальной формуле оптимальной сверхпроводящей фазы $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$. В отличие от синтеза с увеличением температуры спекания для разных образцов [8], отжиг при температуре ниже температуры плавления позволяет восстанавливать концентрацию кислорода до оптимальной.

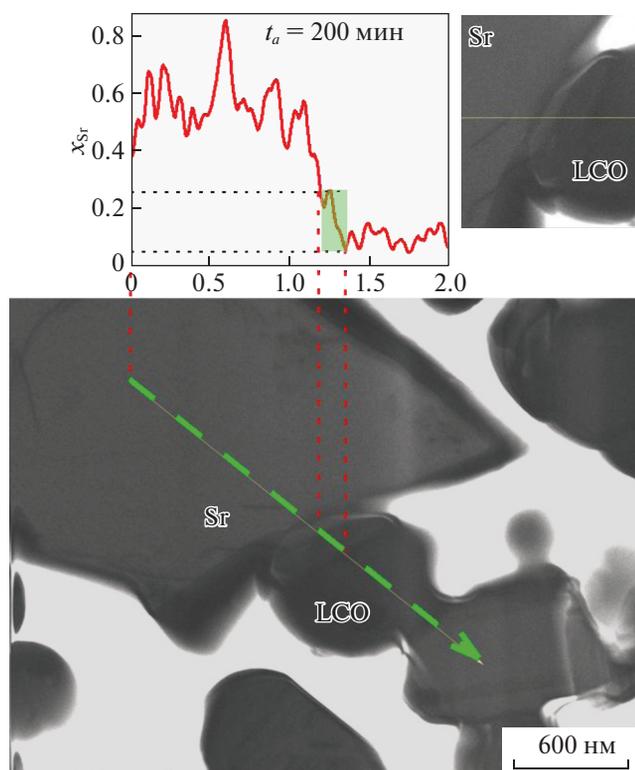


Рис. 1. Микрофотография образца с $t_a = 200$ мин и распределение Sr.

Образцы со временем отжига $t_a = 60, 200, 600$ мин были исследованы методами СЭМ на приборе Hitachi TM 3000. Аттестация макроскопическими методами и микрофотографии исследуемых образцов даны в работе [3]. Элементный анализ проводился с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) XFlash 6T/60 Bruker. Приготовление плоского среза области диффузии, пригодного для исследования, проводилось на установке фокусируемого ионного пучка FB2100 (Hitachi, Япония). Как источник ионов использовался жидкометаллический галлий, прикладываемое ускоряющее напряжение составляло 10–40 кВ. Перед экспериментом образцы были отполированы на шлифовальном столе с помощью пасты с размером абразива ~ 1 мкм. Тонкая пластинка (ламель) вырезалась из глубины образца сфокусированным ионным пучком. Микроманипулятор с закрепленной на нем иглой подводился к краю ламели до соприкосновения. Игла и ламель припаивались друг к другу пучком ионов вольфрама, далее галлиевым пучком отрезалась перемычка, на которой держалась ламель и ламель извлекалась из образца. Срез проходил по гранулам композита и по местам их сплавления. Полученная ламель переносилась микроманипулятором и припаивалась вольфрамовым пучком на держатель для СЭМ и ЭДС. Такая пробоподго-

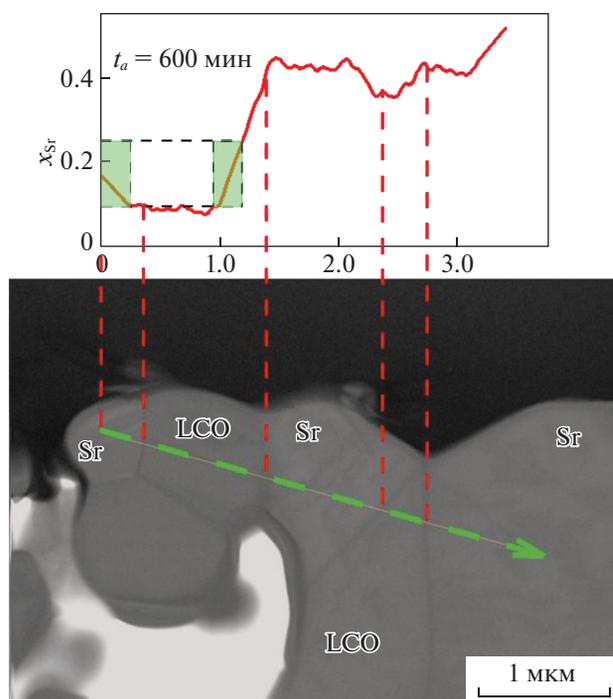


Рис. 2. Микрофотография образца с $t_a = 600$ мин и распределение Sr.

товка делает доступной для исследования область соприкосновения гранул из глубины образца, что нивелирует поверхностные эффекты диффузии. Другие методы исследования разделения граничной и решеточной диффузии не предполагают, как например в [6]. Так как пучок электронов в СЭМ довольно хорошо фокусируется, то измерения концентраций можно проводить с хорошим пространственным разрешением. Общий вид такого плоского среза показан на рис. 1–3, направление сканирования отмечено стрелкой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 и 3а приведен общий вид полученных ламелей для образцов с $t_a = 200, 600$ и 60 мин. Здесь и далее гранулы состава $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ подписаны как “Sr”, гранулы состава La_2CuO_4 как “LCO”.

На вставках к рис. 1–3 показаны атомные доли Sr при переходах через межгранульные границы вдоль нормали к поверхности соприкосновения гранул (нормали показаны стрелками на рисунках). Масштабы осей абсцисс всех вставок соотношены относительно друг друга. Область концентраций стронция, соответствующих концентрациям сверхпроводника LSCO (от 77 до 386 кг/м³ [5]) отмечена зеленым прямоугольником.

При изменении концентрации стронция происходит изменение диэлектрических характери-

стик материала [5]. Области с измененной концентрацией стронция становятся видимыми на изображениях СЭМ из-за различий в стекании электрического заряда, накапливающегося в результате бомбардировки электронным пучком. На микрофотографиях границы между гранулами четко видны как темные полосы. Соответствие между межгранульными границами и скачками концентрации Sr на распределении показано красными пунктирными линиями.

ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ

В керамических высокотемпературных сверхпроводниках выделяются два типа диффузии [9]: быстрая – сквозь поры, границы двойникования, домены и границы гранул; и медленная – через кристаллическую решетку внутри гранул. При рассмотрении диффузии вдоль нормали к межгранульной границе можно пренебречь граничной диффузией в расчетах. Решеточная диффузия в кристаллах без учета границ и дефектов описывается параболическим дифференциальным уравнением в частных производных

$$\frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t_a)}{\partial t_a} = \nabla [D(\varphi, \mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r}, t_a)],$$

где \mathbf{r} – радиус вектор, в направлении которого происходит диффузия, $\varphi(\mathbf{r}, t_a)$ – концентрация допанта, а $D(\varphi, \mathbf{r})$ – коэффициент диффузии. Для решения этого уравнения использовался численный метод конечных элементов. В отличие от аналитического решения, он позволяет решать задачи диффузии для сложных геометрий, таких как гранулярные системы. Геометрическая область, в которой ищется решение, разбивалась на сеть из отдельных элементов. В каждом элементе такой сети концентрация Sr аппроксимировалась полиномом 4-го порядка. Поведение всей системы определяется системой уравнений диффузии для каждого элемента сети. Граничные условия задавались как условия Дирихле, со значением концентрации на границе равным нулю. Зависимость D_{Sr} для состава LSCO от концентрации и температуры была взята из работы [10]. Для выполнения расчета был использован пакет прикладных программ для технических вычислений MatLab.

Прямоугольник на рис. 3а показывает область, для которой был проведен расчет диффузии. Эта же область микрофотографии с наложенной осью абсцисс приведена на вставке рис. 3б, где показана рассчитанная карта концентраций стронция, для геометрии исследуемой ламели и времени отжига $t_a = 60$ мин. На рис. 3в показаны вычисленные и экспериментальные зависимости атомной доли стронция от позиции вдоль линии соприкосновения гранул. Вычисления проводились

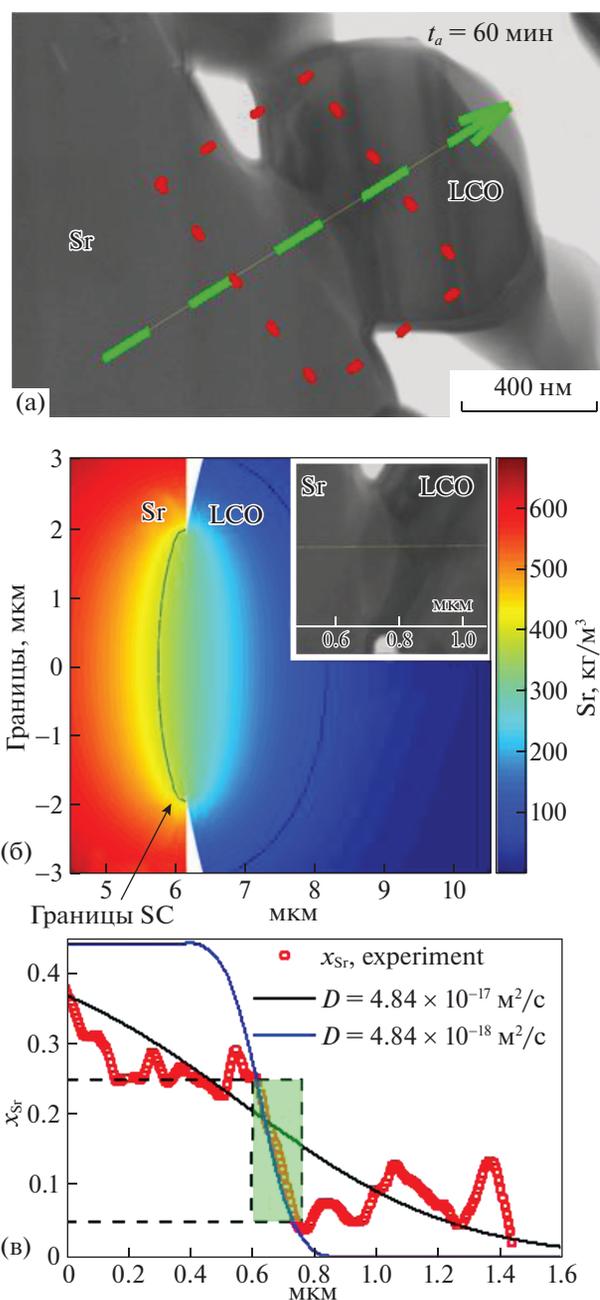


Рис. 3. Микрофотография места контакта разнородных гранул La_2CuO_4 и $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ для $t_a = 60$ мин (а). Вычисленная карта концентрации стронция в месте контакта несверхпроводящих гранул (б). Сверхпроводящая область ограничена черными кривыми. Экспериментальные и вычисленные значения атомной доли Sr (в).

для геометрии, в которой диффузионный фронт не успел распространиться и исказиться геометрией гранул, что выполняется при малых временах отжига.

Рассчитанная кривая с $D = 4.84 \times 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$ не воспроизводит участок резкого изменения кон-

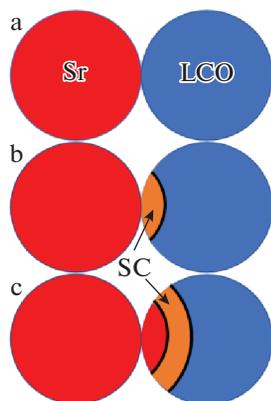


Рис. 4. Схема возникновения диффузионного фронта. Обозначения см. текст.

центрации Sr, который имеется на экспериментальном распределении (рис. 3в). Такое значение коэффициента диффузии было получено методом послыоного радиометрического анализа [10]. Несоответствие между расчетом и экспериментальным распределением вызвано тем, что использованное значение D получено для поликристаллических образцов, в которых доминирует диффузия вдоль межгранульных границ [10]. Однако в рассматриваемом случае основную роль играет решеточная диффузия, которая существенно меньше граничной. Расчетная кривая хорошо описывает резкий перегиб экспериментального распределения при использовании значения $D = 5 \times 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$, то есть на порядок меньше полученного в [10].

Вид сверхпроводящего фронта на вычисленной карте рассеяния (рис. 3б) подобен ассиметричной линзе, выдающейся в сторону гранулы La_2CuO_4 , что соответствует виду диффузионного фронта, полученного из экспериментальной микрофотографии на вставке. В работе [3], с помощью расширенной модели критического состояния [11], из петель гистерезиса намагниченности был оценен масштаб циркуляции сверхпроводящего тока или, другими словами, средний размер сверхпроводящих островков. Было показано, что размер сверхпроводящих островков практически не зависит от времени отжига. Было выдвинуто предположение о формировании сверхпроводящей области в виде диффузионного фронта. Схематично возникновение диффузионного фронта показано на рис. 4. На рис. 4а показаны соприкасающиеся разнородные гранулы. При отжиге в точке соприкосновения возникает область концентраций Sr, соответствующая сверхпроводящему состоянию (SC). Сверхпроводящая область выглядит как ассиметричная линза (рис. 4б). При дальнейшем отжиге Sr диффундирует в глубину гранулы LCO (рис. 4в),

однако в области соприкосновения гранул концентрация Sr возрастает выше сверхпроводящей. Возникает диффузионный фронт – область концентраций Sr, соответствующая концентрации сверхпроводника, позади которой концентрация Sr чрезмерно высокая, впереди чрезмерно низкая.

Ассиметрия области сверхпроводимости и вообще возникновение одного диффузионного фронта, а не двух, распространяющихся в противоположные стороны происходит в результате ассиметрии диапазона сверхпроводящих концентраций (от 77 до $386 \text{ кг}/\text{м}^3$) относительно средней концентрации между La_2CuO_4 и $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ ($339.5 \text{ кг}/\text{м}^3$). В расчетах диффузионный фронт был ярко выражен в случае, когда одна гранула больше другой. В работе [3] был установлен факт насыщения по изменению сверхпроводящих свойств системы в зависимости от времени спекания, что так же подтверждается численным расчетом. Здесь насыщение наступает из-за падения градиента концентрации стронция, а значит и скорости диффузии.

Из графика рис. 3в видно, что концентрация Sr резко изменяется при пересечении межгранульной границы. Таким образом, мы напрямую наблюдаем границу диффузионного фронта при спекании разнородных гранул. На рис. 3в зеленым прямоугольником выделена область, соответствующая концентрациям сверхпроводника LSCO, т.е. область существования диффузионного фронта, установленная экспериментально. Для образца с $t_a = 60$ мин вычисленная ширина диффузионного фронта $\approx 1.5 \text{ мкм}$ совпадает с экспериментальной шириной. Для больших времен отжига вычисленные значения ширины диффузионного фронта существенно превышают эксперимент. Такое различие объясняется падением концентрации Sr на месте контакта в реальном образце в результате поверхностной диффузии, которая не была учтена в расчете.

Таким образом, впервые методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии проведено исследование решеточной диффузии стронция и формирование сверхпроводящей фазы в композите $\text{La}_2\text{CuO}_4\text{--La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ на одиночных межгранульных границах.

ВЫВОДЫ

1. Диффузия стронция приводит к возникновению сверхпроводящей фазы $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ в области контакта разнородных несверхпроводящих гранул композита $\text{La}_2\text{CuO}_4\text{--La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$.
2. Оцененное значение коэффициента решеточной диффузии стронция $D = 5 \times 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$.

3. Увеличение времени отжига приводит к падению градиента концентрации стронция, что вызывает прекращение роста размеров сверхпроводящих областей. Стабилизация размеров сверхпроводящих областей подтверждает модель диффузионного фронта.

Измерения проведены на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Работы выполнены при поддержке Российского научного фонда, проект № 17-72-10067.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yoshida Y. et al.* // *Supercond. Sci. Technol.* 2017. V. 30. № 10.
2. *Logvenov G., Gozar A., and Bozovic I.* // *Science.* 2009. V. 326. № 5953. P. 699.
3. *Bykov A.A., Terent'ev K.Y., Gokhfeld D.M. et al.* // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2018. V. 31. № 12. P. 3867.
4. *Bykov A.A. et al.* // *Ibid.* 2019. V. 32. № 12. P. 3797.
5. *Plakida N.* *High-Temperature Cuprate Superconductors.* V. 166. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
6. *Chernenko L.P., Kobzev A.P., Korneev D.A., and Shirokov D.M.* // *Mikrochim. Acta.* 1994. V. 114–115. № 1. P. 239.
7. *Shaw B.J.* // *J. Appl. Phys.* 1976. V. 47. № 5. P. 2143.
8. *Pavan Kumar Naik S., Devendra Kumar N., Missak Swarup Raju P. et al.* // *Phys. C Supercond. its Appl.* 2013. V. 487. P. 72.
9. *Dzhafrov T.D.* // *Phys. Status Solidi.* 1996. V. 158. № 2. P. 335.
10. *Slinkina M.V., Volosnceva L.I., Fotiev A.A., and Hrustov V.R.* // *Supercond. physics. Chem. Tech.* 1992. V. 5. № 4. P. 706.
11. *Гохфельд Д.М.* // *Журн. технической физики.* 2019. Т. 45. № 2. P. 3.