УДК 538.945

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ВТСП YBa₂Cu₃O_{6.92} В ПРОЦЕССЕ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ-СИНТЕЗА

© 2022 г. Н. Г. Трусевич^{1,} *, А. А. Вишнёв¹, К. С. Пигальский¹, Л. Г. Мамсурова¹, Л. И. Трахтенберг^{1, 2}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия *e-mail: trousevich@gmail.com Поступила в редакцию 02.02.2022 г. После доработки 26.05.2022 г. Принята к публикации 16.06.2022 г.

Изучено влияние условий синтеза в рамках золь—гель-технологии на структурные и магнитные характеристики высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) $YBa_2Cu_3O_y$ ($y = 6.92 \pm 0.02$). Применены два варианта низкотемпературного синтеза (при $t < 800^{\circ}$ С), различающиеся последовательностью и атмосферой отжигов: аргон или кислород. В первом варианте отжиг исходной шихты проводили в атмосфере кислорода, полученная при этом несверхпроводящая тетрагональная фаза (X-фаза) подвергалась дальнейшей обработке. Во втором варианте синтез проводили в атмосфере аргона, что позволяет реализовать сверхпроводящую ромбическую фазу уже после первого отжига. Однако именно первый вариант синтеза делает возможным получение наноразмерных частиц, а также реализацию серии образцов с постепенно уменьшающейся степенью структурного разупорядочения путем проведения последовательных двухстадийных отжигов (аргон + кислород). Такой прием способствует установлению закономерностей в изменении структурных характеристик, магнитных свойств и значений сверхпроводящих параметров ВТСП $YBa_2Cu_3O_y$ в зависимости от степенно структурного разупорядочения.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), кристаллическая структура, золь–гель-синтез, газообмен, магнитная восприимчивость, намагниченность **DOI:** 10.31857/S0002337X22090135

введение

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал, касающийся особенностей физических свойств оптимально допированных высокотемпературных сверхпроводников (**ВТСП**) YBa₂Cu₃O_{6.92}, свидетельствует о том, что наномасштабное структурное разупорядочение различного вила. в том числе обусловленное наличием вакансий в цепочечной плоскости, является характерной чертой их кристаллической структуры. Это оказывает заметное влияние на физические свойства ВТСП. Если *s*-волновая сверхпроводимость почти невосприимчива к структурному беспорядку, то *d*-волновая (свойственная ВТСП) легко разрушается [1]. Поэтому неудивительно, что ВТСП-материалы, синтезированные разными способами, имеют разные характеристики, связанные с различной степенью дефектности, что особенно характерно для мелкокристаллических образцов.

Одним из наиболее часто используемых методов синтеза ВТСП с размером частиц в нанометровом диапазоне является золь—гель-процесс, который позволяет получить высокую гомогенность исходной шихты и снизить температуру синтеза [2].

Особый интерес представляет сочетание зольгель-процесса с отжигом при низком парциальном давлении кислорода. Как известно, такая атмосфера приводит к существенному снижению температуры образования конечного соединения и ускорению диффузионных процессов при синтезе YBaCuO [3]. В нашей работе взят за основу способ приготовления золь-гель-образцов, описанный ранее [4]. Он дает возможность проведения синтеза с использованием в качестве прекурсора тетрагональной несверхпроводящей *X*-фазы.

Х-фаза была получена в работе [5] при синтезе мелкокристаллических образцов путем отжига и спекания соосажденных оксалатов при температурах 780–800°С в токе кислорода. Там же был предложен способ преобразования ее в сверхпро-

водящую фазу YBa₂Cu₃O_y с помощью отжига в инертной атмосфере (N₂) при 750°C с последующим накислораживанием. (Заметим, что твердофазный синтез ВТСП указанного состава обычно проводят при t > 900°C.)

Состав и структура *X*-фазы были исследованы в работах [6, 7]. Было показано, что она является оксикарбонатом YBa₂Cu_{2.85}(CO₃)_{0.15}O_{6.73} с расположением группы CO₃ в базисной плоскости и замещением углеродом небольшой части меди в цепочечной позиции Cu1.

Методика преобразования тетрагональной *X*-фазы в ромбическую сверхпроводящую с использованием нескольких двухстадийных процедур термообработки (отжиг в атмосфере аргона при 750°C с последующим насыщением кислородом путем медленного охлаждения в токе кислорода и выдержке при 400°C) была опробована нами ранее [8], также проведено сравнение магнитных свойств полученных образцов и образцов, синтезированных с использованием приемов механохимии.

В настоящей работе, рассматривая X-фазу как сильно дефектный прообраз требуемой ромбической структуры, данную двухстадийную термообработку (в дальнейшем обозначаемую как отжиг (Ar + O₂)) последовательно применили для получения двух серий образцов мелкокристаллических ВТСП YBa₂Cu₃O_y с различной степенью структурного разупорядочения. Исследована эволюция структурных и магнитных характеристик в зависимости от количества отжигов (Ar + O₂) и, как следствие, от степени дефектности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза ВТСП состава YBa2Cu3O6.92 была использована высокогомогенная смесь CuO, Y2O3 и ВаСО₃, полученная по нитратно-цитратному варианту золь-гель-технологии [4]. В результате отжига в атмосфере кислорода при t = 790°C была синтезирована тетрагональная несверхпроводящая Х-фаза. Преобразование Х-фазы в сверхпроводящую с ромбической структурой происходило в процессе дальнейших последовательных отжигов: выдержка при $t_{\text{отж}} = 750^{\circ}\text{C}$ в атмосфере аргона в течение 24 ч, замена аргоновой атмосферы на кислородную и последующее медленное охлаждение в течение 24 ч до 400°С с выдержкой в течение 4 ч. Таким образом была получена серия сверхпроводящих оптимально допированных кислородом образцов YBa₂Cu₃O_{6.92} с малым средним размером кристаллитов $\langle D \rangle = 200$ нм и с различающимися деталями микроструктуры.

Отметим, что в отличие от порошковой технологии использовавшейся в работе [4], мы стремились к синтезу образцов в таблетированном виде, более приемлемом для изучения магнитных

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 9 2022

свойств, а также для практического использования. Однако процесс выделения углекислого газа в случае отжига шихты в таблетированном виде оказался затруднен, что значительно снижало скорость вступления BaCO₃ во взаимодействие с другими компонентами.

Учитывая важность процессов газообмена, были приготовлены две серии образцов. Первая серия – образец 1.0 (исходная Х-фаза), а также образцы 1.1. 1.2, 1.3 и 1.4 (после 1-, 2-, 3- и 4-го отжигов соответственно) — включала в себя получение Х-фазы и проведение ряда последующих отжигов (Ar + O₂) в таблетированном состоянии. Затем осуществляли перепрессовку и спекание в кислороде при $t = 790^{\circ}$ С. Вторая серия — образцы 2.0 (исходная Х-фаза), 2.1, 2.2, 2.3 и 2.3t (после 1-, 2- и 3-го отжигов соответственно) – состояла из образцов, полученных, как и в работе [4], в порошковом состоянии начиная с синтеза Х-фазы. При этом последний отжиг (Ar + O₂) проводили одновременно на двух образцах: в виде порошка (образец 2.3) и в виде спрессованной таблетки (образец 2.3*t*).

Кроме этого для сравнения был синтезирован образец 3.1 непосредственно в аргоновой атмосфере (без промежуточной *X*-фазы) при $t_{\text{оттк}} = 790^{\circ}$ С в течение 72 ч с последующим, как и для остальных образцов, охлаждением в атмосфере кислорода в течение 24 ч и выдержкой при 400°С в течение 4 ч. Средний размер кристаллитов составлял 1 мкм. Одностадийный аргоновый синтез позволяет получать образцы, которые практически не содержат примесных фаз, имеют орторомбическую структуру и высокую температуру перехода в сверхпроводящее состояние ($T_c \approx 92$ K).

Структура синтезированных образцов была исследована рентгеновским методом на дифрактометре Rigaku SmartLab с помощью прилагаемого программного обеспечения. Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss SU-PRA 40 FE-SEM.

Содержание кислорода определяли методом йодометрического титрования в соответствии с методикой [9]. Поскольку йодометрическое титрование, проведенное на образцах с заметным количеством медьсодержащих примесей, дает заведомо некорректный результат, количество кислорода определяли только для конечных, практически однофазных образцов (1.4, 2.3*t*, 3.1). Для этих образцов YBa₂Cu₃O₄ было получено значение $y = 6.92 \pm 0.02$.

Измерения действительной части комплексной магнитной восприимчивости χ_{ac} выполнены на автоматизированной установке в диапазоне температур 70–95 К при амплитудах переменного магнитного поля в диапазоне h = 1-6 Э (f = 980 Гц). Намагниченность в постоянных маг-



Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов с различным числом отжигов (Ar + O₂) в таблетированном (серия 1) (a) и порошковом (серия 2) (б) состояниях: $1 - BaCO_3$ (9013804), 2 - CuO (9016326), $3 - Y_2Cu_2O_5$ (1006084), $4 - BaCuO_2$ (2002177), $5 - Ba_2Cu_{2.89}O_{6-\nu}$ (1521868) (в скобках указаны номера карточек в Crystallography Open Database (COD)).

нитных полях до 6 кЭ измеряли методом Фарадея на установке Oxford Instruments.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные характеристики. На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы синтезированных через *X*-фазу образцов после каждой стадии отжига (Ar + O₂). Наблюдается последовательное преобразование структуры *X*-фазы в виде постепенного увеличения степени ромбического искажения (см. пики в области $2\theta = 47^{\circ}$ и 58°) и переход к стандартной ромбической структуре соединения YBa₂Cu₃O_{6.92}.

На рис 16 приведена также дифрактограмма образца 3.1, синтезированного в аргоновой атмосфере при $t_{\text{отж}} = 790^{\circ}$ С. Видно, что она соответствует стандартной для образца YBa₂Cu₃O_{6.92} с достаточно крупными кристаллитами. Рассчитанные параметры решетки (a = 3.824 Å, b = 3.886 Å, c/3 = 3.892 Å) близки к значениям, характерным для равновесных образцов.

Образцы, подвергавшиеся термообработке в таблетированном виде, содержат значительное количество непрореагировавшего карбоната бария $BaCO_3$ как на стадии формирования X-фазы, так и после первых отжигов ($Ar + O_2$). Это связано с замедленным удалением углекислого газа из объема таблетки. Образцы, отжигавшиеся в виде порошка, когда газообмен значительно усилен, не содержат карбонат бария уже на стадии формирования X-фазы. Важно, что при увеличении числа отжигов наблюдается постепенное уменьшение количества основных сопутствующих фаз – Ba- CO_3 и BaCuO₂.

Состав примесей в образце, содержащем Х-фазу, также зависит от того, подвергалась ли исходная шихта первоначальному отжигу в таблетированном виде или в виде порошка. Х-фаза первой серии (после отжига в виде таблеток), помимо карбоната бария, содержит У₂Си₂О₅ и СиО. Х-фаза второй серии в качестве примесей содержит CuO, незначительное количество BaCO₃; пики при $2\theta =$ = 28.8° и 31.3°, по-видимому, принадлежат фазе состава Ва₂Си_{2 89}О_{6-v} (СОD: 1521868). Такое различие указывает на разные пути формирования Х-фазы. В случае медленного разложения карбоната бария и вступления его в реакцию с другими компонентами смеси формирование Х-фазы происходит через образование соединений в системе Y₂O₃-CuO. Когда затруднения с разложением карбоната бария отсутствуют, первоначальные реакции протекают в системе BaO-CuO.

Еще одним следствием наличия непрореагировавшего карбоната бария является затрудненное преобразование *X*-фазы в $YBa_2Cu_3O_{6.92}$ с ромбической структурой в процессе последующих отжигов (Ar + O₂), так как это преобразование подразумевает выделение углекислого газа согласно уравнению

$$YBa2Cu2.85(CO3)0.15O6.73 + 0.15CuO →→ YBa2Cu3Ox + 0.15CO2.$$

Увеличение парциального давления углекислого газа затрудняет протекание процесса в нужном направлении, поэтому наличие в смеси карбоната бария (который, разлагаясь сам, также является источником углекислого газа) препятствует переходу *X*-фазы в YBa₂Cu₃O_{6.92}. Вследствие этого



Рис. 2. Параметры элементарной ячейки образцов серии 2 в зависимости от числа отжигов (Ar + O₂); пунктир – данные [10].



Рис. 3. Величины ОКР образцов серии 2, рассчитанные по рефлексам 113 (1), 200 (2) и 005 (3).

дифрактограммы образцов серии 1 после первых двух отжигов (Ar + O₂) почти не отличаются от дифрактограммы исходной *X*-фазы.

Можно заметить также, что образцы, которые подвергались отжигу в виде порошка, содержат примесную фазу BaCuO₂, образующуюся после первого отжига (Ar + O₂) одновременно с началом преобразовании *X*-фазы в YBa₂Cu₃O_x. Ее количество постепенно уменьшается по мере дальнейших отжигов (Ar + O₂), однако даже после третьего отжига остается заметным. Данная фаза исчезает в образце, спрессованном перед последним

отжигом. Очевидно, что скорость взаимодействия компонентов системы, в том числе и промежуточных соединений, сильно зависит от скорости диффузии, которая весьма мала в порошках и существенно возрастает в таблетированных образцах за счет увеличения площади контактов между отдельными зернами.

Исчезновение сопутствующих фаз в процессе последовательных отжигов (Ar + O_2) отражает уменьшение степени дефектности структуры исходной X-фазы и ее эволюцию к структуре YBa₂Cu₃O_{6.92} с малым количеством дефектов. При этом из рентгеновских данных видно, что степень ромбического искажения, сопутствующего появлению сверхпроводимости, увеличивается.

Полученные на основе рентгеновских дифрактограмм параметры кристаллической решетки образцов серии 2 приведены на рис. 2 в зависимости от числа отжигов (Ar + O₂). При увеличении числа отжигов происходит последовательное изменение параметров решетки и приближение их значений к значениям, характерным для равновесных образцов (на рис. 2 изображены пунктиром по данным [10]).

На рис. З представлены величины областей когерентного рассеяния (**OKP**) образцов серии 2 в зависимости от числа отжигов (Ar + O₂). Эти данные получены из анализа пиков 005, 200 и 113 с использованием формулы Шерера. Существенный рост OKP в направлении оси *c* при почти неизменной величине вдоль оси *a* наблюдается уже после второго отжига (Ar + O₂). Рост OKP свидетельствует об уменьшении степени дефектности структуры образцов.

На рис. 4 представлены данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для образцов серии 2. Микрофотографии образцов серии 1 аналогичны приведенным. Видно, что размеры кристаллитов ~200 нм реализуются на стадии синтеза X-фазы и практически не зависят от числа последующих отжигов (Ar + O₂), от длительности аргоновой стадии, а также от того, в порошковом или в таблетированном состоянии происходил синтез X-фазы. При этом образец 2.3t, проходивший последний отжиг в спрессованном состоянии, имеет несколько больший размер кристаллитов.

По данным СЭМ, размеры кристаллитов в образцах, синтезированных через *X*-фазу, составляли $\langle D \rangle = 200$ нм, при этом размеры кристаллитов образца 3.1, синтезированного прямым отжигом в аргоне, оказались порядка 1 мкм.

Свойства образцов в переменном магнитном поле. Измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости χ_{ac} (рис. 5) в слабом низкочастотном переменном магнитном поле позволили получить информацию о температурах перехода в сверхпроводящее состояние (T_c), а также



Рис. 4. Микрофотографии образцов серии 2.

оценить величины важнейшего параметра сверхпроводящего состояния: лондоновской глубины проникновения магнитного поля λ (см. табл. 1).

Для всех образцов реализовались температуры сверхпроводящего перехода, близкие как между собой ($T_c = 90-92$ K), так и к максимально достижимому значению $T_c \approx 94$ K для данного соединения с оптимальным кислородным допированием (рис. 5). Для сравнения приведены данные для образца 3.1 с $\langle D \rangle \approx 1$ мкм, полученного в рамках аргонового метода синтеза. Важно отметить, что для всех образцов χ_{ac} не зависит от амплитуды переменного поля в диапазоне h = 1-6 Э. Этот результат указывает на отсутствие сверхпроводящей связи между кристаллитами в исследованном температурном диапазоне, а величина χ_{ac} полностью определяется токами, протекающими по поверхности кристаллитов.

Обращает на себя внимание положительная кривизна кривых в диапазоне нескольких градусов ниже температуры начала перехода T_c , которая свидетельствует о существовании фаз с несколько пониженными T_c . Это особенно заметно для образцов первой серии (1.3 и 1.4), что свидетельствует об их повышенной степени неоднородности. При этом зависимость $\chi_{ac}(T)$ для образца 3.1 указывает на более однородный резкий переход в сверхпроводящее состояние. Видно также, что значения χ_{ac} для остальных образцов заметно различаются и более чем на порядок меньше χ_{ac} образца 3.1. При этом для всех образцов реализовались протяженные интервалы температур, в которых зависимости $\chi_{ac}(T)$ близки к линейным.

Как было показано ранее [11], такое поведение $\chi_{ac}(T)$ является проявлением размерного эффекта, возникающего при соизмеримости размеров кристаллитов и лондоновской глубины проникновения магнитного поля. В работе [11] получено выражение, связывающее χ_{ac} с параметрами образцов: средним (эффективным) размером кристаллитов D_{eff} , λ_{ab} (лондоновской глубиной проникновения магнитного поля в кристаллографической *ab*-плоскости) и параметром магнитной

анизотропии ү. Используя подходы, развитые в [11], получаем

$$\lambda_{ab} = \frac{D_{eff}}{2} \left[\frac{A(2/\gamma + 1)}{24 \times 4\pi |\chi_{ac}|} \right]^{\frac{1}{2}}.$$
 (1)

В этой формуле в отличие от формулы, приведенной в [11], введен параметр *A*, который учитывает распределение кристаллитов по размерам и равен 2.4 для частного случая близких значений среднего размера и дисперсии. При расчетах по формуле (1) использовали величину $D_{eff} = 0.2$ мкм в соответствии с данными СЭМ. Параметр анизотропии γ принимали равным 5 (типичное значение для данного соединения).

Данные табл. 1 демонстрируют корреляцию между лондоновской глубиной проникновения λ_{ab} и качеством образца: видно, что с увеличением числа отжигов (Ar + O₂) величина λ_{ae} уменьшается.



Рис. 5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ_{ac} в переменном магнитном поле (амплитуда 6 Э) для образцов 1.3 и 1.4 (серия 1), 2.3*t* (серия 2), а также образца 3.1.

Таблица 1. Значения магнитной восприимчивости χ_{ac} в переменном магнитном поле и лондоновской глубины проникновения магнитного поля λ_{ab} при T = 82 К

Образец	$ \chi_{ac} \times 10^2$	λ_{ab} , мкм
1.3	0.21	0.75
1.4	0.92	0.36
2.3 <i>t</i>	2.70	0.21

Свойства образцов в постоянном магнитном поле. На рис. 6 представлены зависимости намагниченности исследованных образцов от магнитного поля при T = 82 К. Видно характерное для мелкокристаллических образцов смещение положения максимума в область высоких полей [12]. Максимум намагниченности образца 3.1, имеющего больший размер кристаллитов, чем в образцах первой и второй серий, существенно более острый и наблюдается при меньших магнитных полях (см. вставку на рис. 6).

Видно, что величины намагниченности (как при вводе, так и при выводе магнитного поля), начальные наклоны кривых, а также ширины магнитных гистерезисов существенно различаются для образцов, принадлежащих двум разным (таблетированной и порошковой) сериям.

Важно отметить, что существует несколько причин возникновения гистерезиса на полевых зависимостях намагниченности: краевой барьер, поверхностный барьер для входа и выхода вихрей, эффекты пиннинга. Данные рис. 6 показывают, что в зависимости от дефектности кристаллитов изменяются соотношения между вкладами в необратимость. Так, для образцов первой серии (1.1, 1.2, 1.3) гистерезис M(H) отсутствует. Таким образом, в этих образцах как поверхностный барьер, так и пиннинг полностью подавлены. С увеличением структурного упорядочения возникает гистерезис, однако равновесная расчетная кривая близка к экспериментальной зависимости при вводе поля (образцы 1.4 и 2.1). Результаты [13] показывают, что такое поведение означает проявление поверхностного барьера только для выхода вихрей. При дальнейшем увеличении степени структурного упорядочения (образцы 2.2, 2.3, 2.3t и 3.1) реализуются все механизмы гистерезиса вследствие улучшения качества поверхности кристаллитов и увеличения энергии конденсации при уменьшении λ_{ab}.

Как известно, средние линии магнитных гистерезисов M(H), которые близки к равновесным значениям намагниченности, являются функциями глубины проникновения магнитного поля λ_{ab} и длины когерентности ξ .

Расчеты обратимой намагниченности, выполненные с учетом соизмеримости размеров кристаллитов и лондоновской глубины проникновения (см. [14] и приведенные там ссылки), дали значения λ_{ab} и к (к – параметр Гинзбурга–Ландау), приведенные в табл. 2. Для образцов серии 2, а также образца 3.1 в качестве D_{eff} принимались значения из данных СЭМ. Для образцов серии 1, обладающих более высокой степенью дефектности, для получения удовлетворительного согласия расчетных и экспериментальных кривых параметр D_{eff} считался подгоночным. Полученные



Рис. 6. Зависимости намагниченности образцов серий 1 (а) и 2 (б) от магнитного поля *H* при *T* = 82 К: точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет обратимой намагниченности, стрелки – направление изменения поля; на вставке – данные для образца 3.1.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 9 2022

таким образом значения D_{eff} несколько меньше, чем расчитанные по данным СЭМ (табл. 2).

Таким образом, каждая стадия отжига (Ar + O_2) золь—гель-образцов приводит к уменьшению параметра λ_{ab} , что соответствует увеличению плотности сверхпроводящих носителей, т.е. улучшению сверхпроводящих свойств.

Небольшая абсолютная величина намагниченности в области высоких (~0.6 Тл) полей, а также малая величина начального наклона кривых M(H), свидетельствуют о большой величине глубины проникновения λ_{ab} , что является следствием значительной дефектности в образцах после третьего и четвертого отжигов. Видно, что с ростом числа отжигов дефектность уменьшается, что сопровождается увеличением намагниченности вследствие уменьшения λ_{ab} . Отметим, что наилучшие (для сверхпроводящего состояния) значения параметров λ_{ab} и к оказались у образца 3.1, синтезированного непосредственно в аргоновой атмосфере и имеющего наибольшие по модулю значения намагниченности.

Зависимости намагниченности от магнитного поля для образцов, полученных в таблетированном состоянии (рис. 6а), иллюстрируют тот факт, что присутствие фазы $BaCO_3$ препятствует перестройке структуры X-фазы в ромбическую структуру YBa₂Cu₃O_{6.92}. После первых двух отжигов (Ar + O₂) образцы этой серии остаются практически несверхпроводящими и тетрагональными (см. рис. 1а и 6а). Только после исчезновения фазы BaCO₃ в них появляются ромбическое искажение и сверхпроводимость.

Намагниченность образцов порошковой серии 2 в отсутствие примеси $BaCO_3$ показывает наличие сверхпроводимости уже после первого отжига (Ar + O₂), при этом увеличенные значения λ_{ab} первых образцов в серии свидетельствуют об их значительной дефектности. Уменьшение дефектности и улучшение сверхпроводящих свойств (уменьшение λ_{ab}) сопровождаются уменьшением количества примесной фазы $BaCuO_2$.

На основе анализа магнитных характеристик всего комплекса исследованных образцов, с учетом того, что стадия отжига в атмосфере аргона способствует возрастанию катионной подвижности, можно предположить, что наблюдающееся структурное разупорядочение не сводится к изменению концентрации и упорядоченности кислорода в цепочечной плоскости структуры YBaCuO. По-видимому, имеет место взаимозамещение катионов, на что указывает схожесть свойств исследуемых образцов и образцов, полученных с использованием механохимии (см. [8]), разупорядочение катионов в которых было подтверждено методом дифракции нейтронов [15].

Таблица 2. Значения величин λ_{ab} , к и D_{eff} из измерений намагниченности в постоянных магнитных полях

Образец	λ_{ab} , мкм	к	$D_{e\!f\!f}$, мкм
1.2	1.65	444	0.088
1.3	0.62	167	0.104
1.4	0.424	114	0.16
2.1	0.47	126	0.2
2.2	0.43	116	0.2
2.3	0.35	94	0.2
2.3 <i>t</i>	0.31	83	0.2
3.1	0.295	75	0.8

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение двухстадийной термообработки (аргон + кислород) образцов YBa₂Cu₃O_v в порошковом состоянии оказывается эффективным методом уменьшения их степени дефектности и улучшения сверхпроводящих параметров. В свою очередь это обстоятельство демонстрирует важную роль газообмена в процессе синтеза данного типа сверхпроводников. В целом полученные результаты свидетельствуют в пользу проведения синтеза данного соединения в начальной фазе в порошковом состоянии. При этом таблетирование образцов только на последней стадии позволяет также существенно уменьшить присутствие сопутствующих фаз вследствие улучшения условий диффузии атомов и таким образом улучшить сверхпроводящие параметры и создать технологичный материал.

Исследование серии образцов с контролируемым структурным разупорядочением позволило проследить зависимость магнитных свойств и сверхпроводящих параметров при изменении степени их дефектности.

Вместе с тем показано, что в случае, когда мелкокристаллическая структура ВТСП-образцов не является необходимой, предпочтительным оказывается проведение начальных стадий синтеза непосредственно в атмосфере аргона, что позволяет существенно улучшить как магнитные, так и сверхпроводящие характеристики. Однако при этом необходимо учитывать, что средний размер кристаллитов оказывается не менее 1 мкм.

Представленный в работе материал, иллюстрирующий процесс постепенной эволюции *X*-фазы к искомой структуре YBa₂Cu₃O_{6.92}, демонстрирует важность условий диффузии атомов и газообмена при синтезе наноразмерных ВТСП данного состава.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят И.В. Божьева (Центр квантовых технологий Физического факультета МГУ) за проведе-

ние исследований методом сканирующей электронной микроскопии с использованием оборудования Учебнометодического центра литографии и микроскопии МГУ им. М.В. Ломоносова.

Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме 122040500071-0 "Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Keimer B., Kivelson S.A., Norman M.R., Uchida S., Zaanen J. From Quantum Matter to High-Temperature Superconductivity in Copper Oxides // Nature. 2015. V. 518. P. 179–186. https://doi.org/10.1038/nature14165

 Pathak L.C., Mishra S.K. A Review on the Synthesis of Y-Ba-Cu-oxide Powder // Supercond. Sci. Technol. 2005. V. 18. № 9. P. R67–R89.

https://doi.org/10.1088/0953-2048/18/9/R01

- 3. Schartman R.R., Hellstrom E.E. The Low-Temperature Synthesis of YBa₂Cu₃O_{7-δ} Under Reduced Oxygen Pressure // Physica C. 1991. V. 173. № 3–4. P. 245–250. https://doi.org/10.1016/0921-4534(91)90376-A
- Raittila J., Huhtinen H., Paturi P., Stepanov Yu.P. Preparation of Superconducting YBa₂Cu₃O_{7-δ} Nanopowder by Deoxydation in Ar before Final Oxygenation // Physica C. 2002. V. 371. № 2. P. 90–96. https://doi.org/10.1016/S0921-4534(01)01059-0
- Manthiram A., Goodenough J.B. Synthesis of the High-T_c Superconductor YBa₂Cu₃O_{7-δ} in Small Particle Size // Nature. 1987. V. 329. P. 701–703. https://doi.org/10.1038/329701a0
- Gotor F.J., Odier P., Gervais M., Choisnet J., Monod Ph. Synthesis of YBa₂Cu₃O_{7-x} by Sol-Gel Route Formation of YBaCuO Oxycarbonate Intermediate // Physica C. 1993. V. 218. № 3–4. P. 429–436. https://doi.org/10.1016/0921-4534(93)90046-S
- Karen P., Kjekshus A., Huang Q., Karen V., Mighell A.D., Santoro A. Neutron Powder Diffraction Study of the Crystal Structure of the Oxycarbonate Phase YBa₂Cu_{2.85}(CO₃)_{0.15}O_{6.73} // Physica C. 2000. V. 336. № 3-4. P. 279–286.

https://doi.org/10.1016/S0921-4534(00)00275-6

- 8. Мамсурова Л.Г., Трусевич Н.Г., Вишнёв А.А., Пигальский К.С., Трахтенберг Л.И. Сравнительное исследование физических свойств мелкокристаллических механоактивированных и золь–гель образцов высокотемпературных сверхпроводников YBa₂Cu₃O_{6.92} // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 66–69. https://doi.org/10.31857/S0207401X20120109
- Harris D.C., Hewston T.A. Determination of Cu³⁺Cu²⁺ Ratio in the Superconductor YBa₂Cu₃O_{8-x} // J. Solid State Chem. 1987. V. 69. № 1. P. 182–185. https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90025-9
- Williams A., Kwei G.H., Von Dreele R.B., Raistrick I.D., Bish D.L. Joint X-ray and Neutron Refinement of the Structure of Superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x}: Precision Structure, Anisotropic Thermal Parameters, Strain, and Cation Disorder // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 13. P. 7960–7962.

https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.7960

- Вишнёв А.А., Мамсурова Л.Г., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г. Формирование сверхпроводящего соединения YBa₂Cu₃O_x в неравновесных условиях. Особенности структуры и свойств // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 10. С. 86–96.
- 12. Красильников А.С., Мамсурова Л.Г., Пухов К.К., Трусевич Н.Г., Щербакова Л.Г. Обратимая намагниченность мелкозернистых ВТСП // ЖЭТФ. 1996. Т. 109. № 3. С. 1006–1023.
- Пигальский К.С., Мамсурова Л.Г. Динамическая магнитная проницаемость тонкой пластинки ВТСП //Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 11. С. 1943–1947.
- 14. Мамсурова Л.Г., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г., Вишнёв А.А., Рогова М.А., Гаврилкин С.Ю., Цветков Ф.Ю. Усиление псевдощелевых аномалий в ВТСП YBa₂Cu₃O_{7-x} под влиянием наномасштабной структурной неоднородности // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 102. № 10. С. 752–758. https://doi.org/10.7868/S0370274X15220063
- Балагуров А.М., Мамсурова Л.Г., Бобриков И.А., То Тхань Лоан, Помякушин В.Ю., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г., Вишнев А.А. Эффекты структурного разупорядочения в мелкокристаллических ВТСП YBa₂Cu₃O_y // ЖЭТФ. 2012. Т. 141. № 6. С. 1144–1155.