

Инновационные идеи создания материалов на основе купратов и манганитов

Третьяков Ю.Д.
Гудилин Е.А.

Химический факультет МГУ

Тел. 939-47-29

Факс 939-09-98

goodilin@inorg.chem.msu.ru

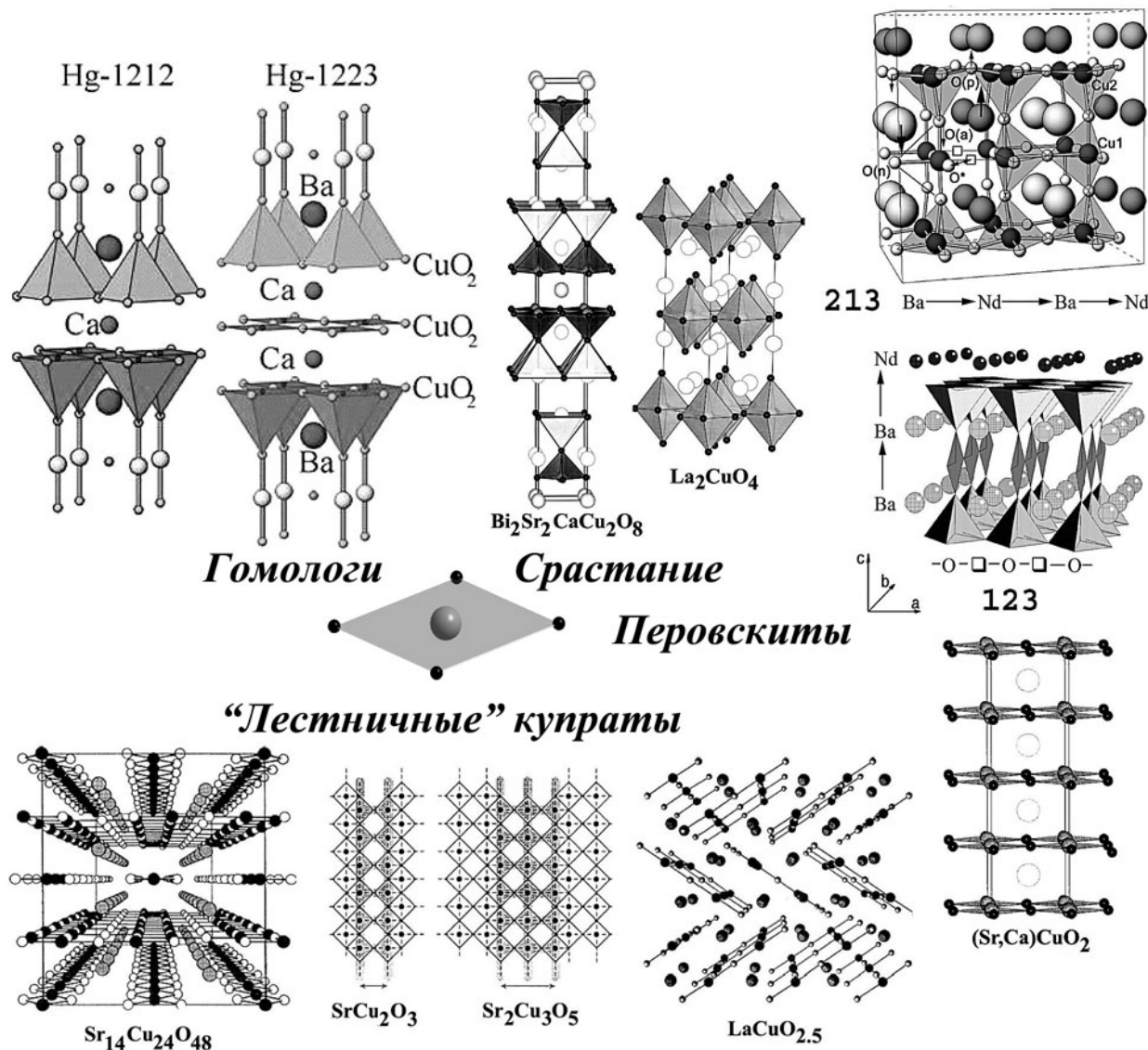
yudt@inorg.chem.msu.ru

РФФИ 01-03-32828

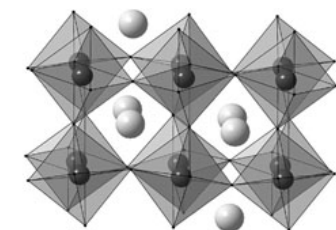
SRL/ISTEC (Токио, Япония), ACCESS e.V. (Аахен, Германия)



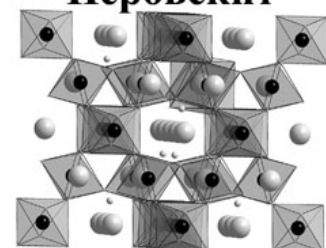
Структуры ВТСП-фаз



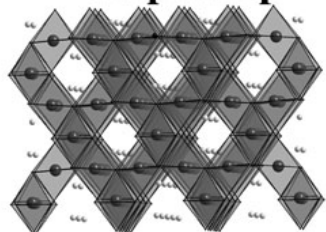
Структуры манганитов



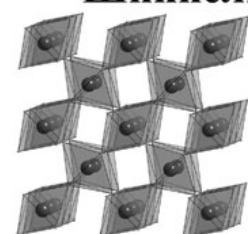
Перовскит



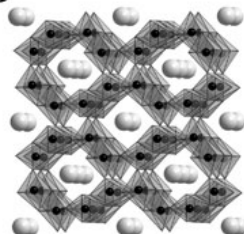
Пирохлор



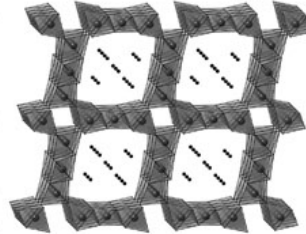
Шпинель



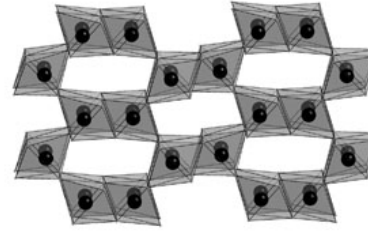
Пиролюзит
1x1



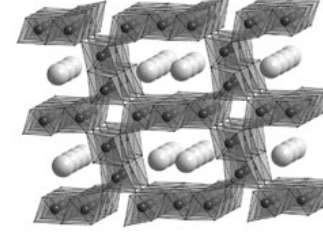
Голландит
2x2



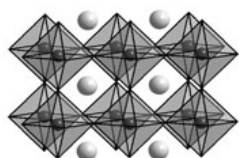
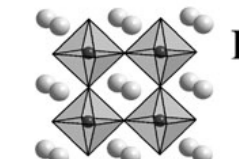
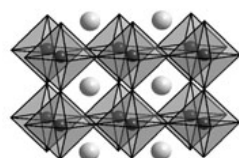
Тодоракит
3x3



Рамсделит
1x2



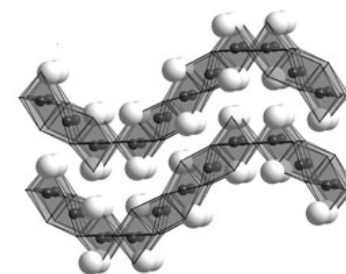
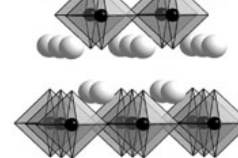
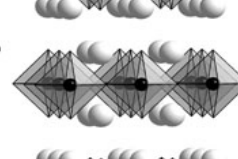
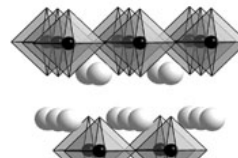
Романекит
2x3



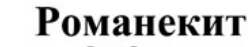
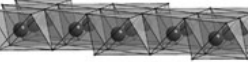
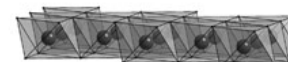
**Раддлесдена-
Поппера**

n=2

n=1



Ba₆Mn₅O₁₆

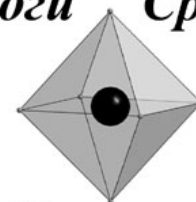


Каркасы

Гомологи

Срастание

Слои



Туннели

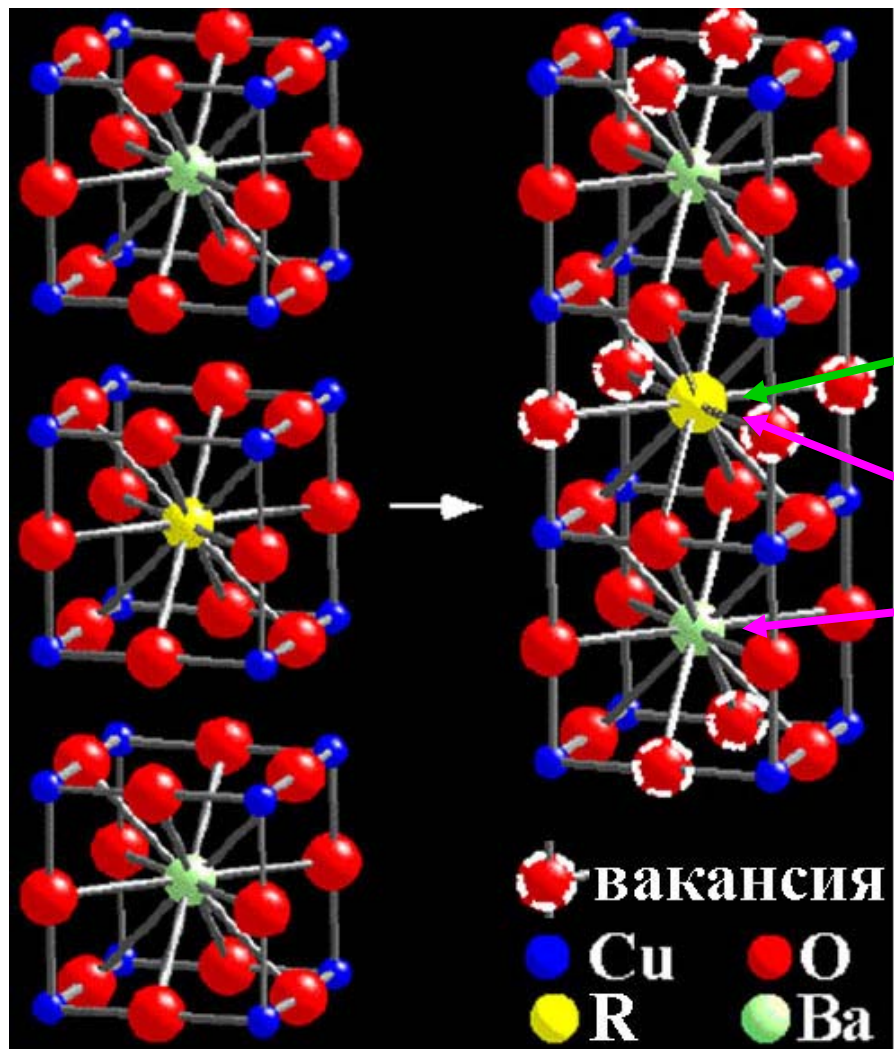


Купратные сверхпроводники.

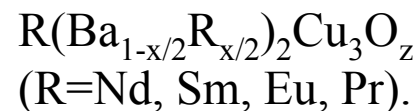
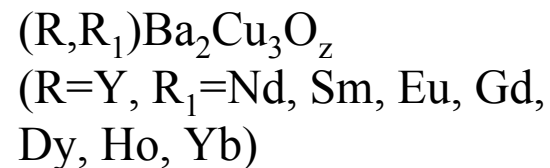
Антиструктурные дефекты и
формирование центров пиннинга.



Объекты исследования

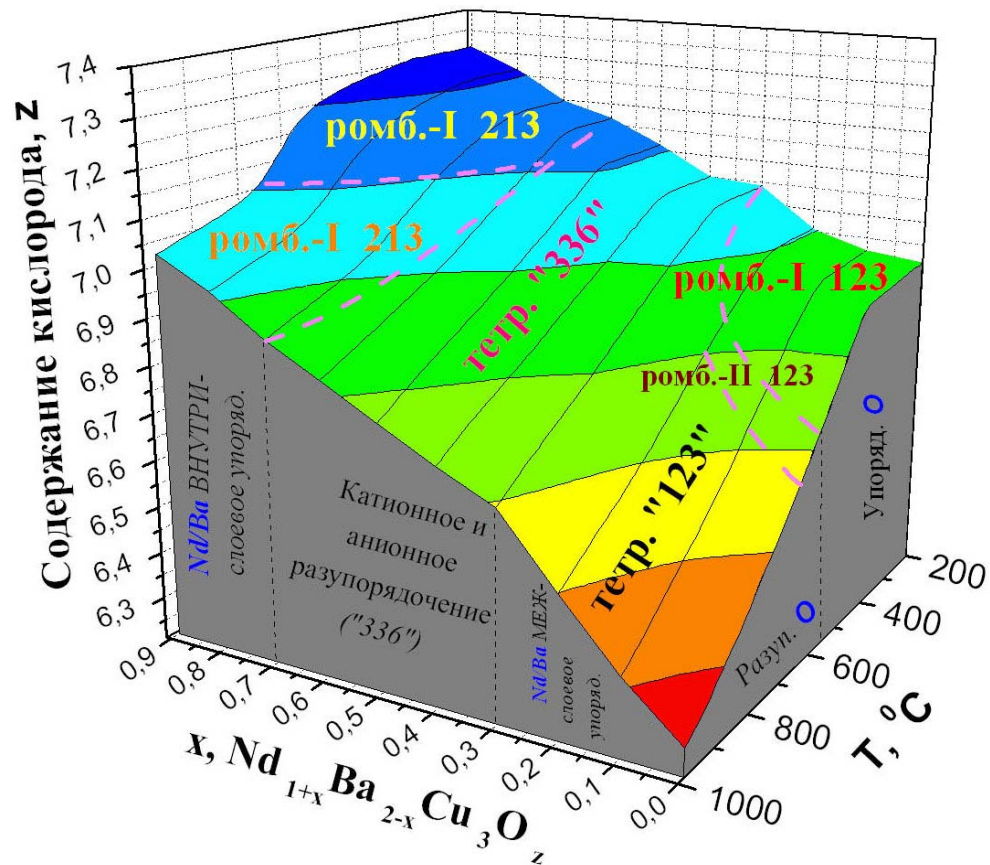


РЗЭ-бариевые купраты:

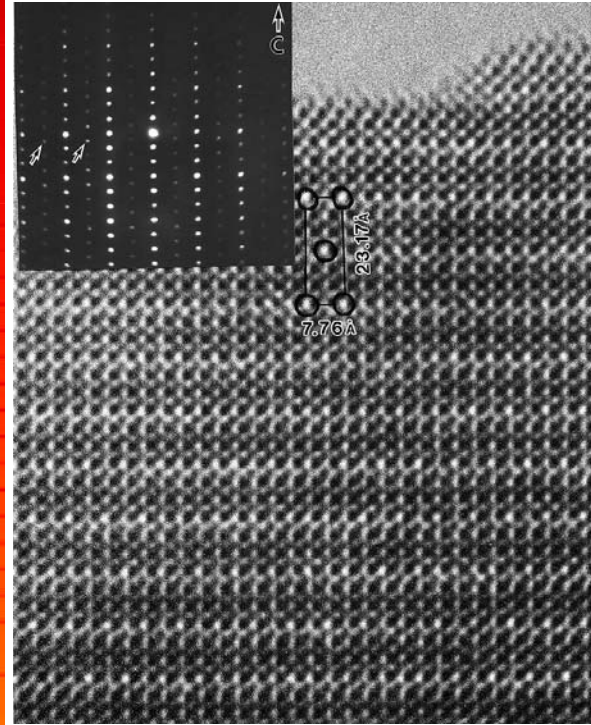
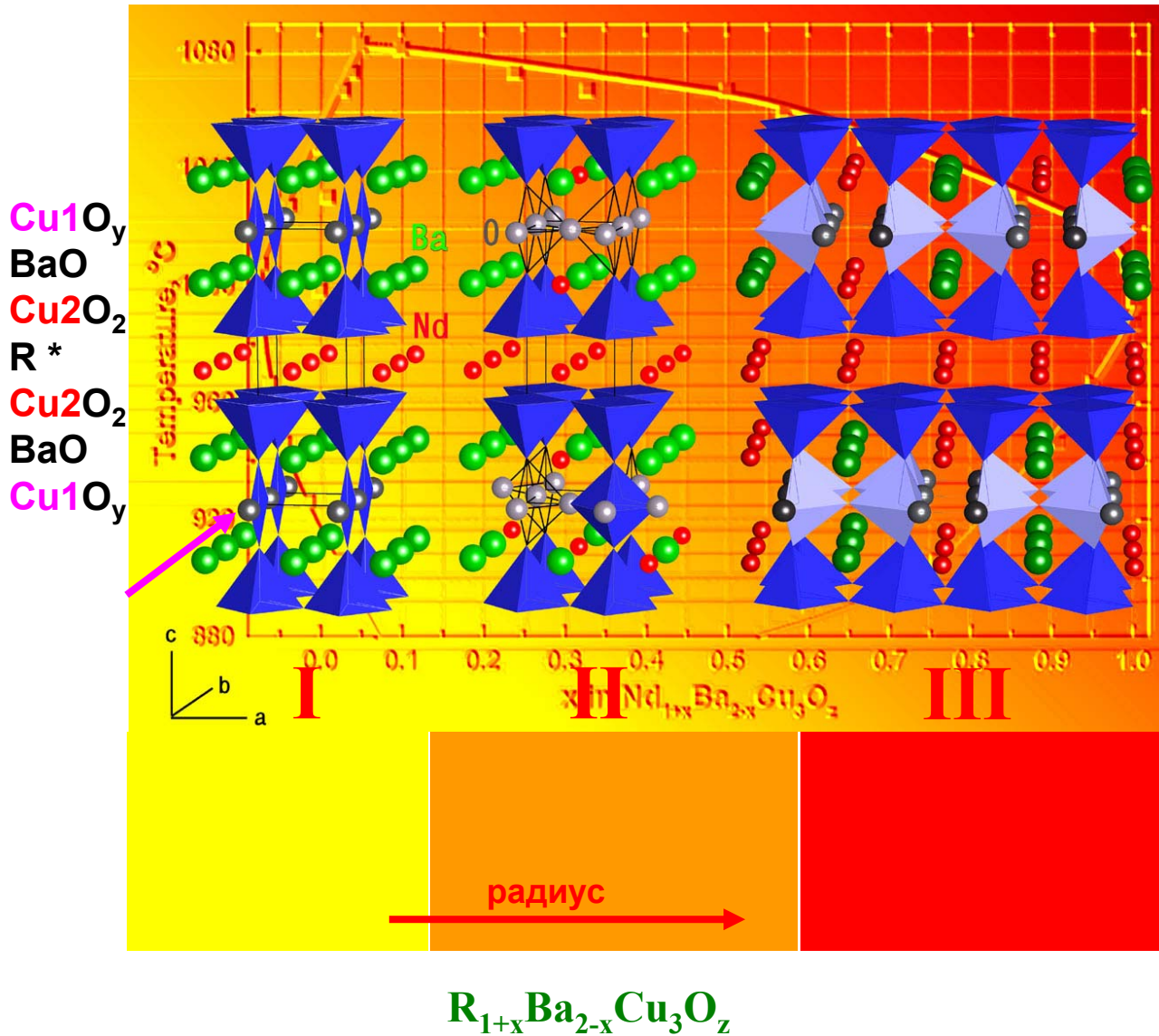


Кислород-дефицитные
перовскитоподобные фазы
с широкими областями
катионной и анионной
гомогенности и структурно-
чувствительными свойствами



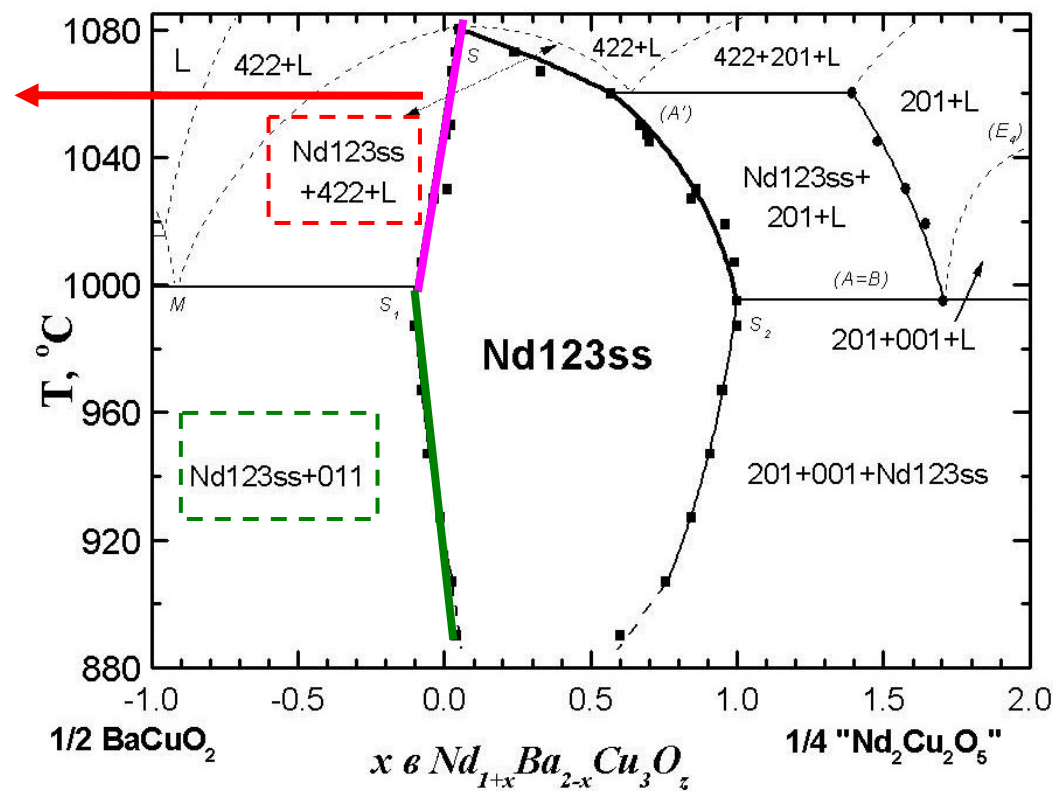
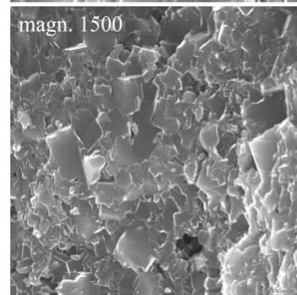
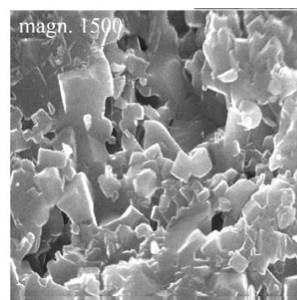
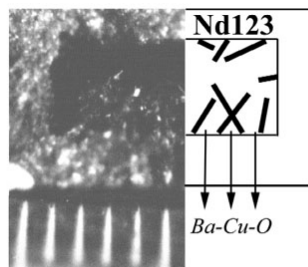
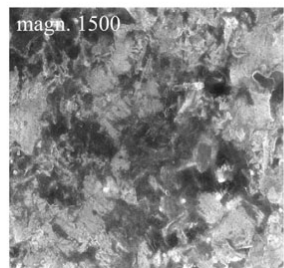


Структура твердого раствора

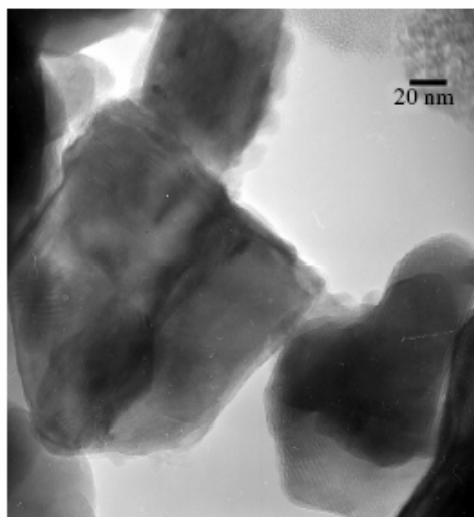
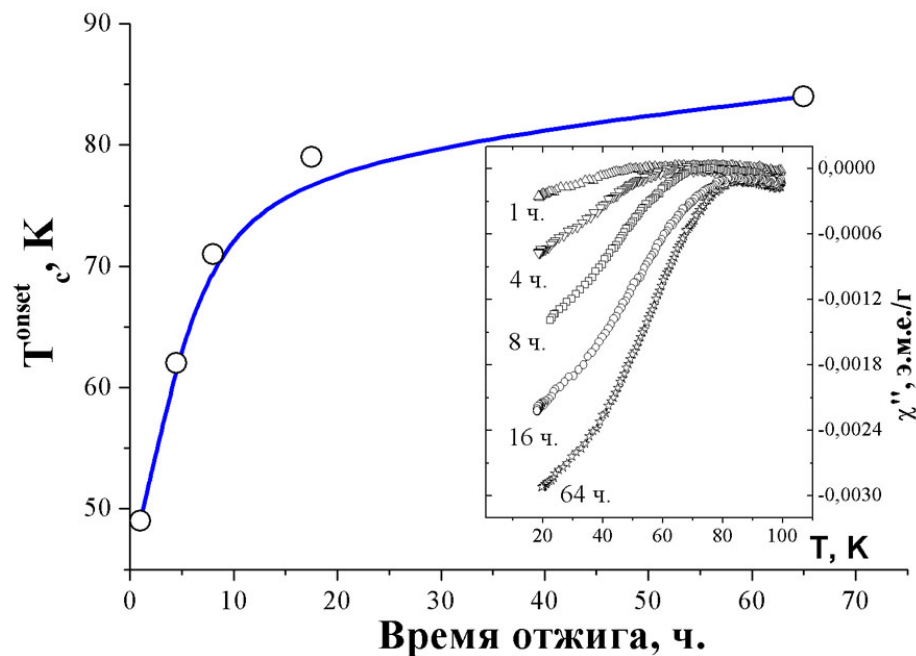
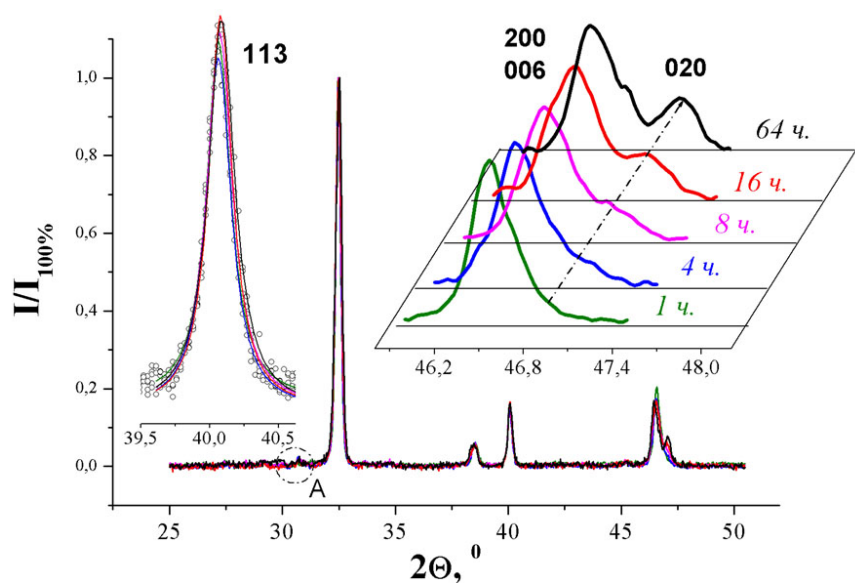


Разупорядочение $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$

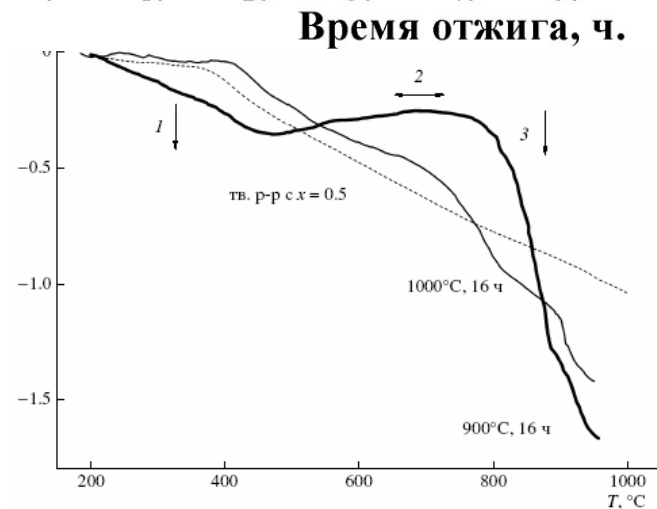
R=Nd



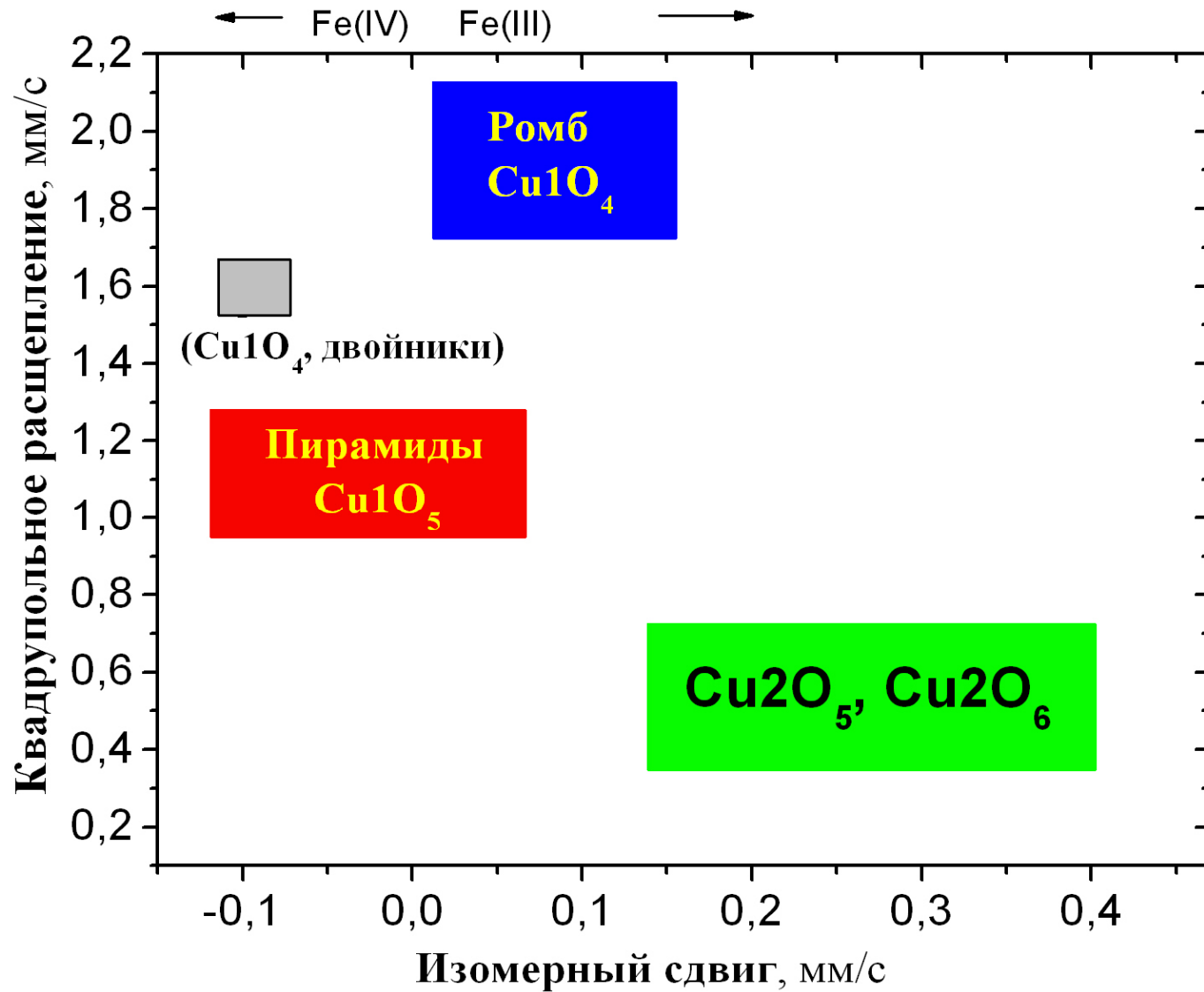
Нарушение закона Пруста



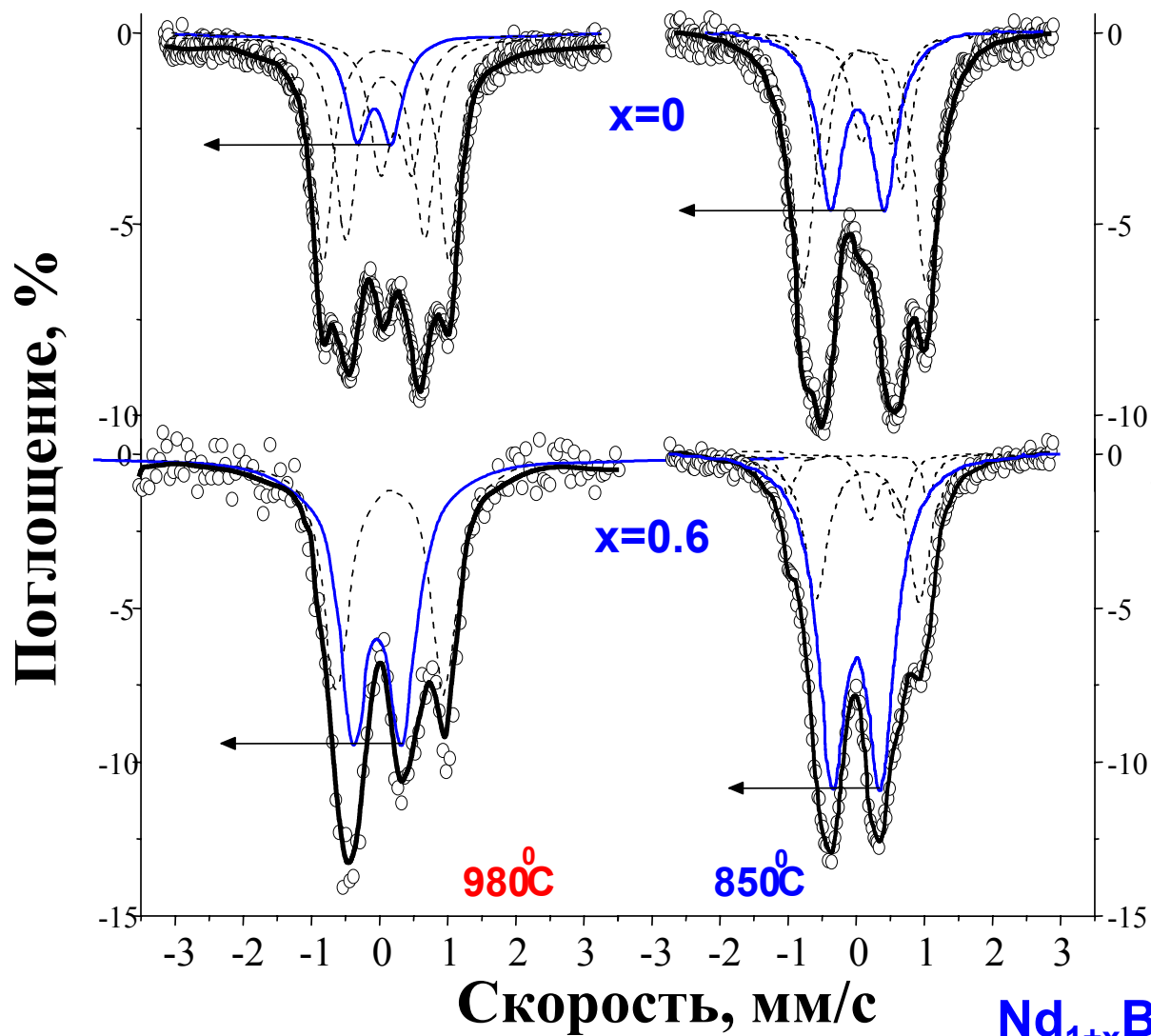
Один и
тот же
состав
 $NdBa_2Cu_3O_{6.9}$



Мессбауэровская спектроскопия ВТСП



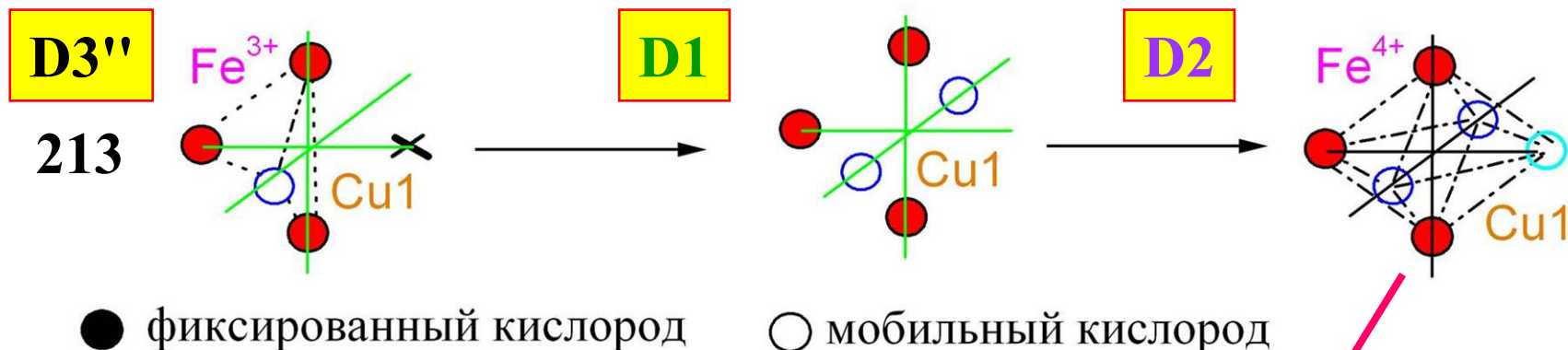
Влияние температуры синтеза



$x=0$	<u>a, Å</u>	<u>b, Å</u>	<u>c, Å</u>
980°C	3.901(1)	3.901(1)	11.716(1)
850°C	3.906(1)	3.902(1)	11.698(2)
$x=0.6$	<u>a, Å</u>	<u>b, Å</u>	<u>c, Å</u>
980°C	3.887(1)	3.879(2)	11.594(3)
850°C	3.883(1)	3.869(2)	11.583(2)

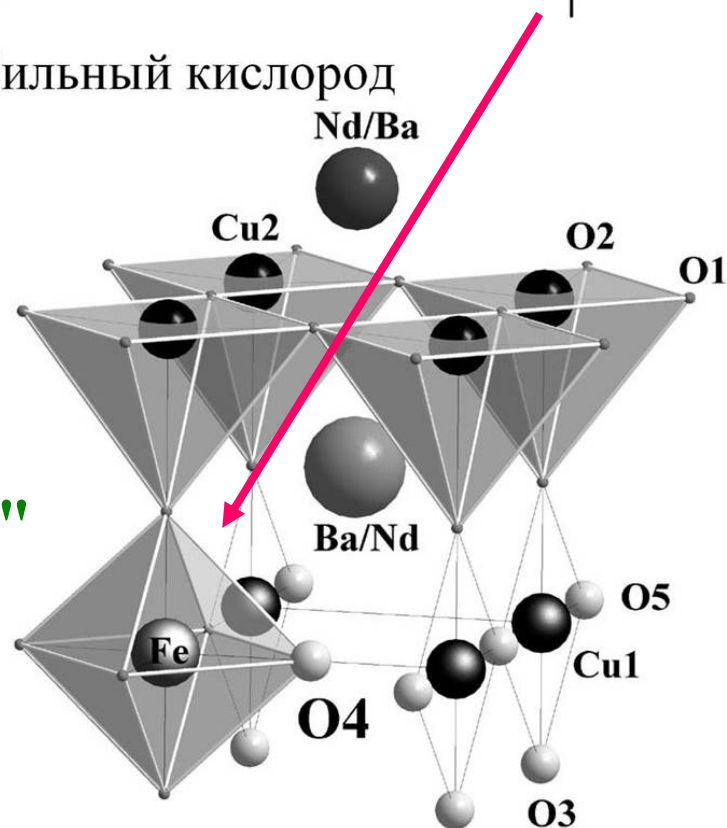
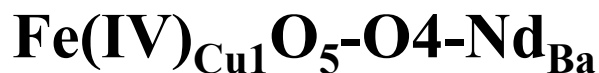


Полиэдры

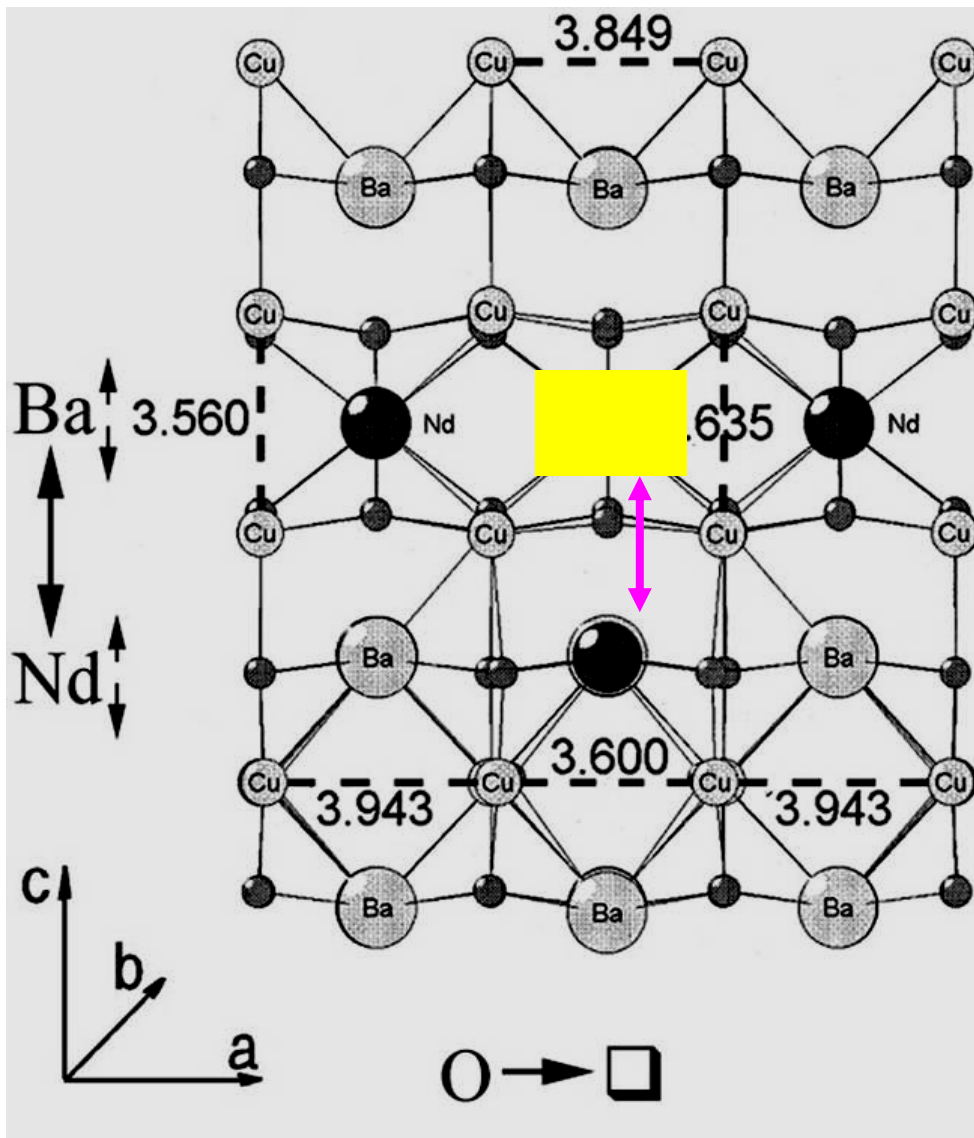


Присутствие D2 в тв. р-ре:

- октаэдрическая конфигурация
- искажения за счет Nd_{Ba} / Ba_{Ba}
- локализация дырки в "цепочках"



Антиструктурные дефекты



тетр.-ромб. «123» (1 тип)
тетр.-тетр. «336» (2 тип)
ромб.-ромб. «213» (3 тип)

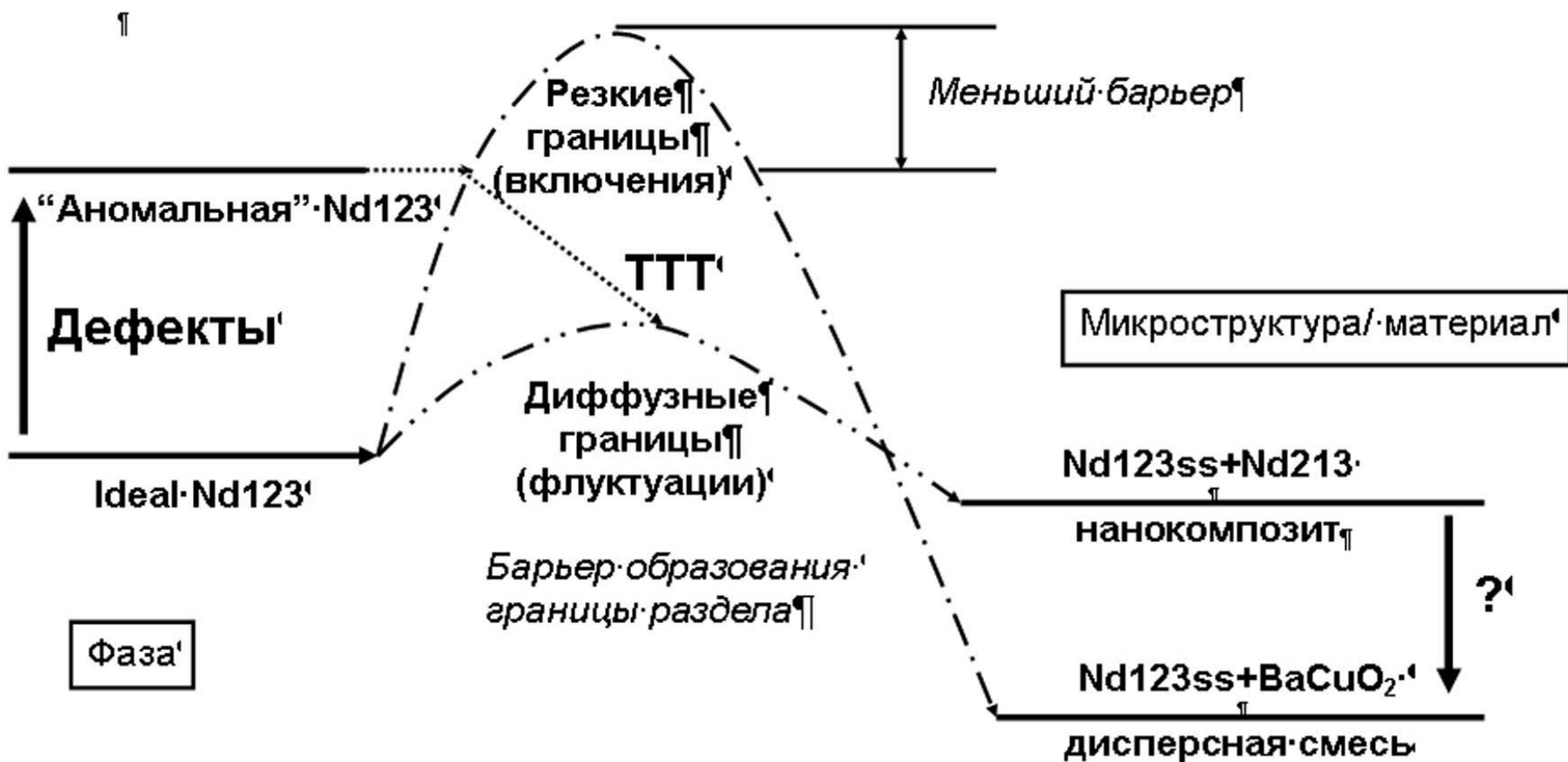
псевдокуб. «123» (4 тип)

Моделирование,
РСА, СКР, ТСЩ,

Антистр. ~ 1.93 eV,
 $\text{Nd} \rightarrow \text{Ba}$
“компенсирует”
 $\text{Ba} \rightarrow \text{Nd}$



Контроль свойств



Создание эффективных центров пиннинга



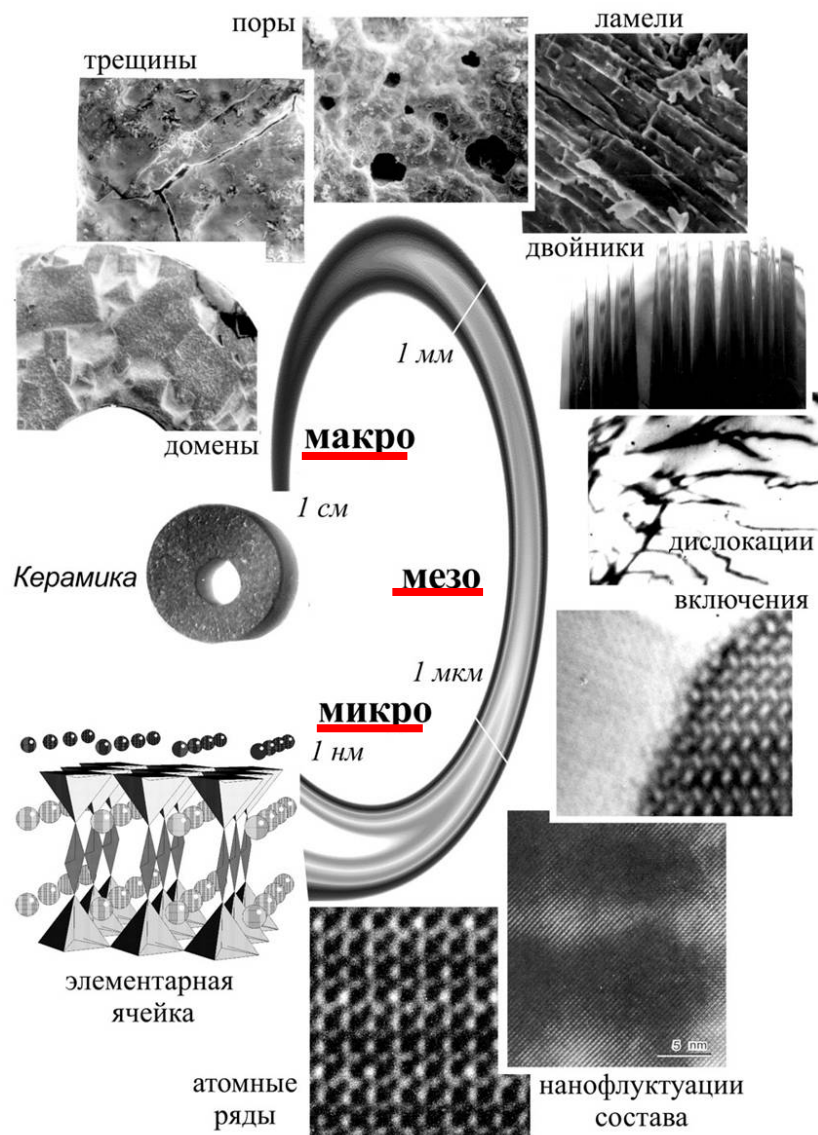
Купратные сверхпроводники.

Твердые растворы.

Кристаллы для гомоэпитаксии.



Крупнокристаллическая керамика



Кристалл: состав+бездефектность (T_c)

Керамика: форма+дефекты (J_c , $J_c(B)$)

- Сверхпроводник 2 рода (пиннинг),
- Длина когерентности ~ 0.2 нм (слабые связи)
- Анизотропия (ориентация)

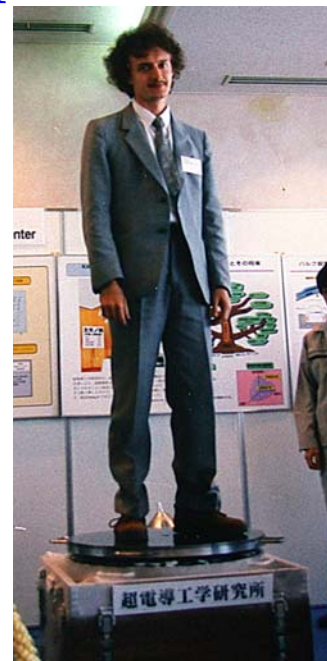
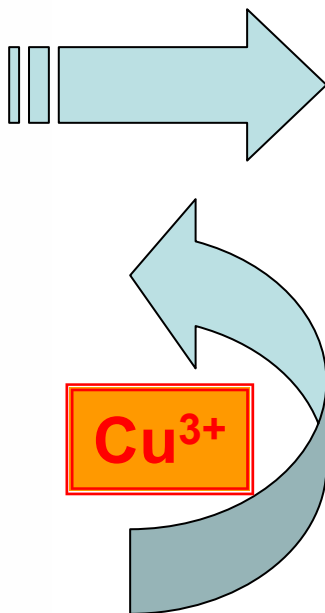
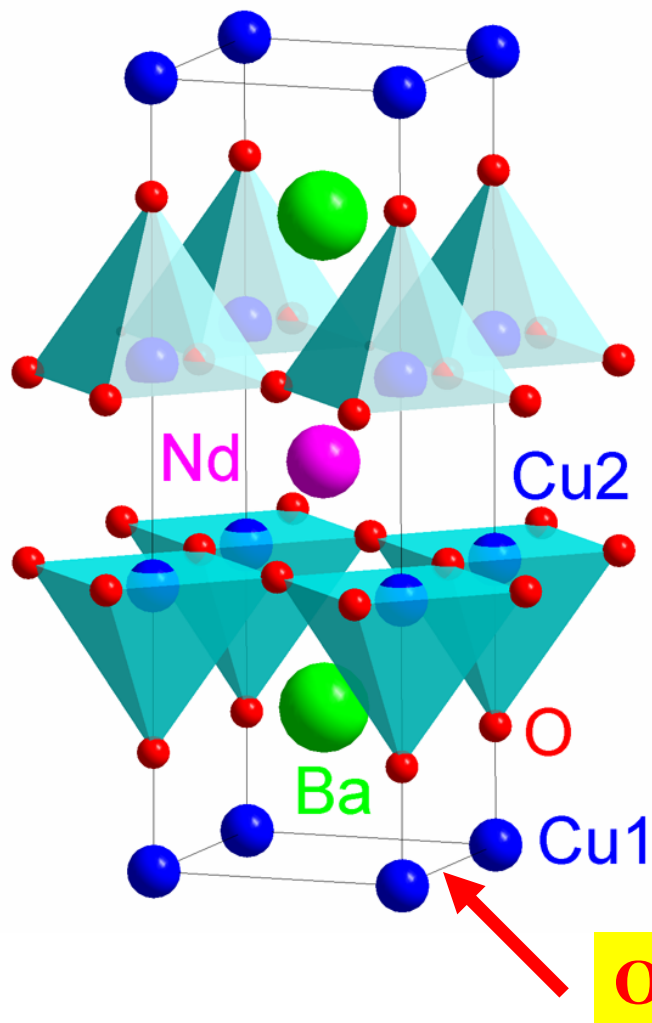
✓ Тип и концентрации дефектов в матрице ВТСП (несв. фазы, дислокации, микро-трещины, нанофлуктуации состава)

✓ «Чистые» межзеренные границы

✓ Взаимная ориентация зерен (двуосное текстурирование)

Проблемы: $L+S$, $L+S_1$, $L+O_2$

РЗЭ-бариевые купраты



Магнитная левитация (ISTEC)



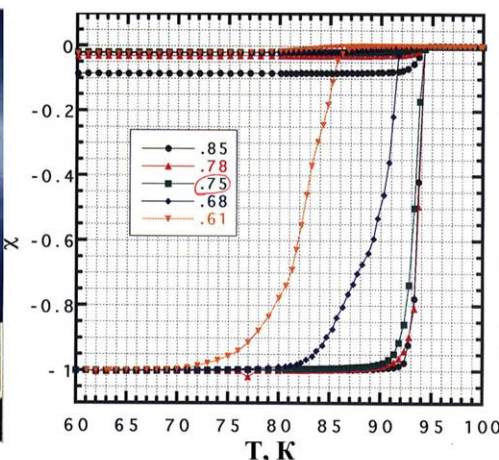
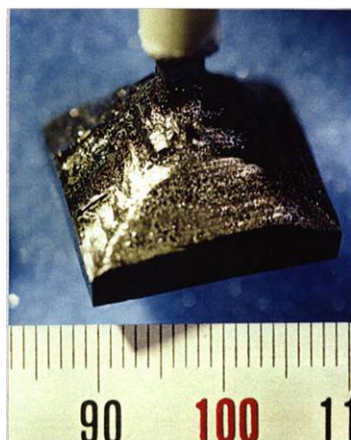
$$\mathbf{R}=\mathbf{N}\mathbf{d}$$


состав кристаллов ↔ состав жидкой фазы

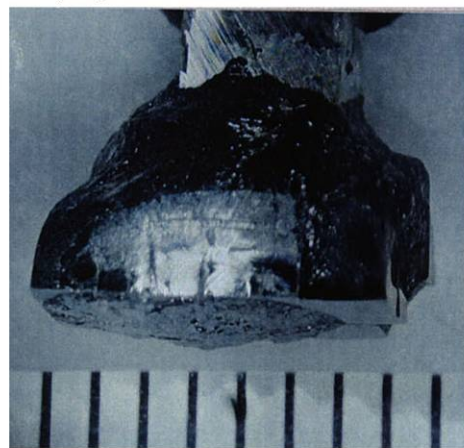
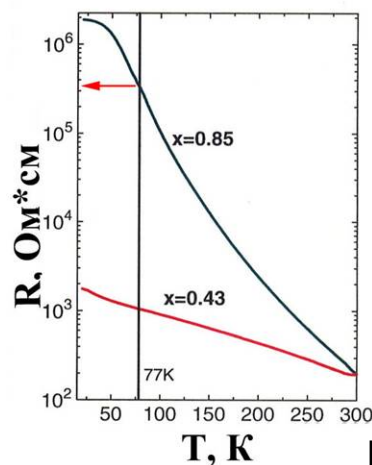


Рост кристаллов

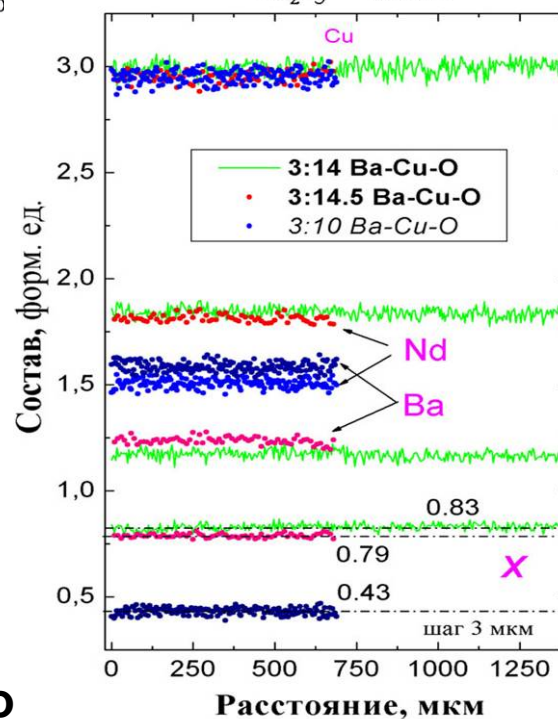
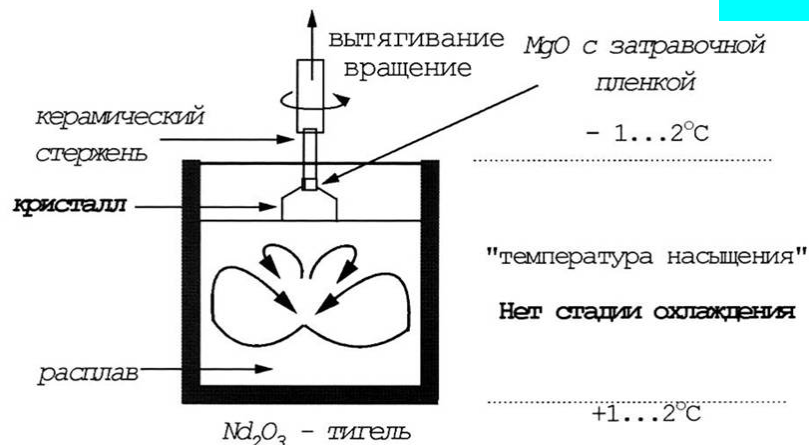
R=Nd



$x=0.0$ ("123") $Nd123ss$ $x=0.85$ ("213")
 $0.6-0.75$ $Ba:Cu$ (L) $0.17-0.18$



метод Чохральского



-Стационарные условия роста

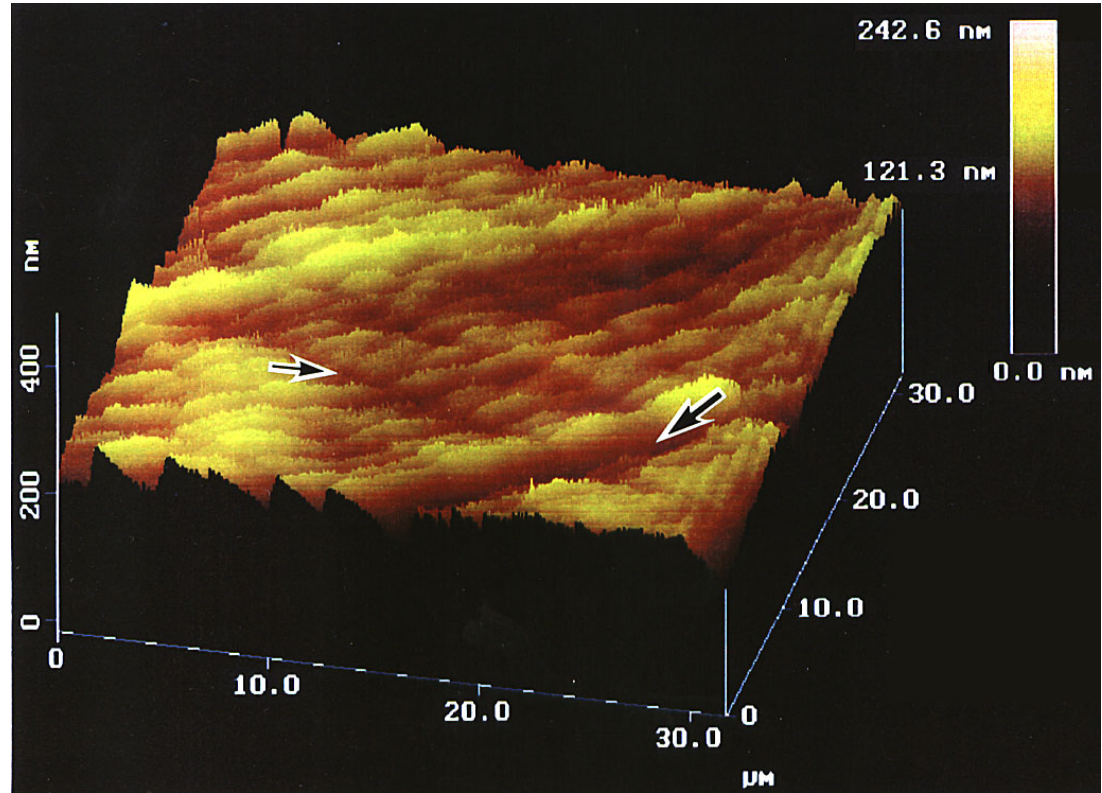
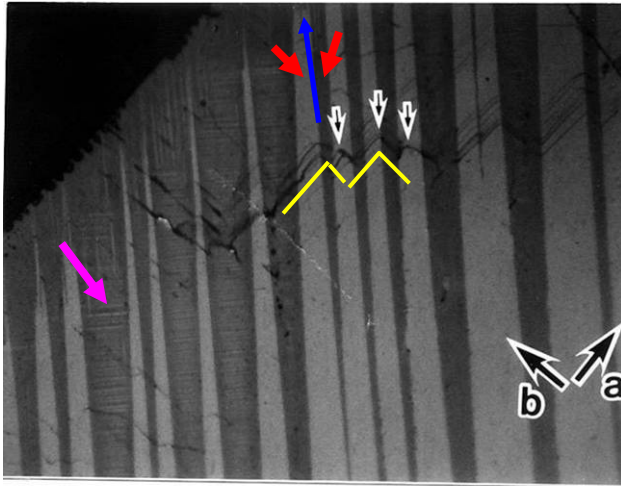
-Соответствие состава ф.д.

-Однородность

($pO_2=0.21$ атм.)



Ростовая морфология



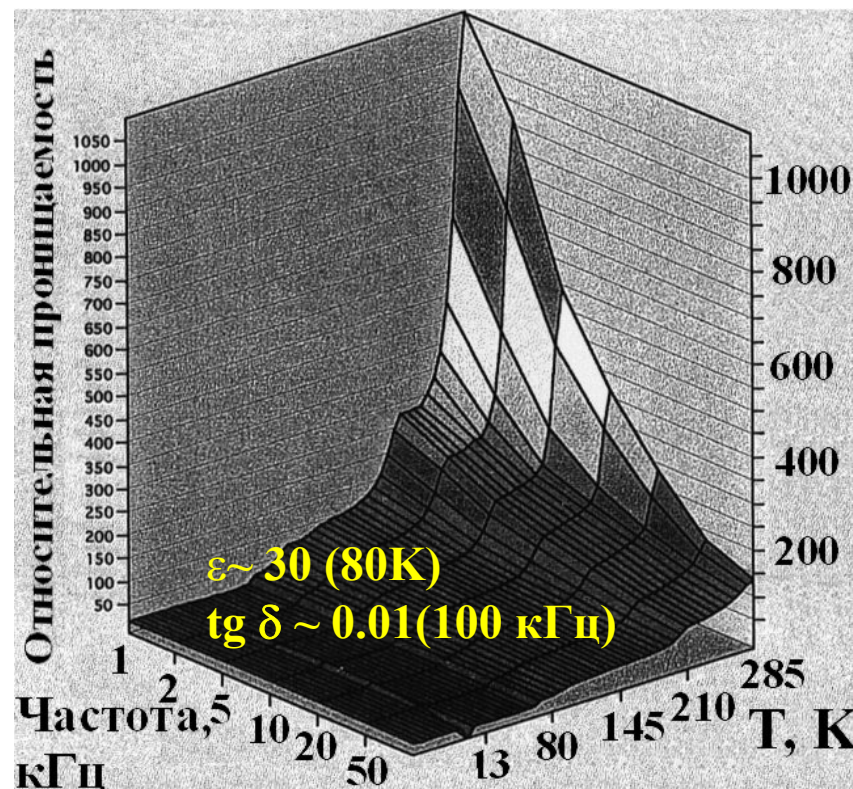
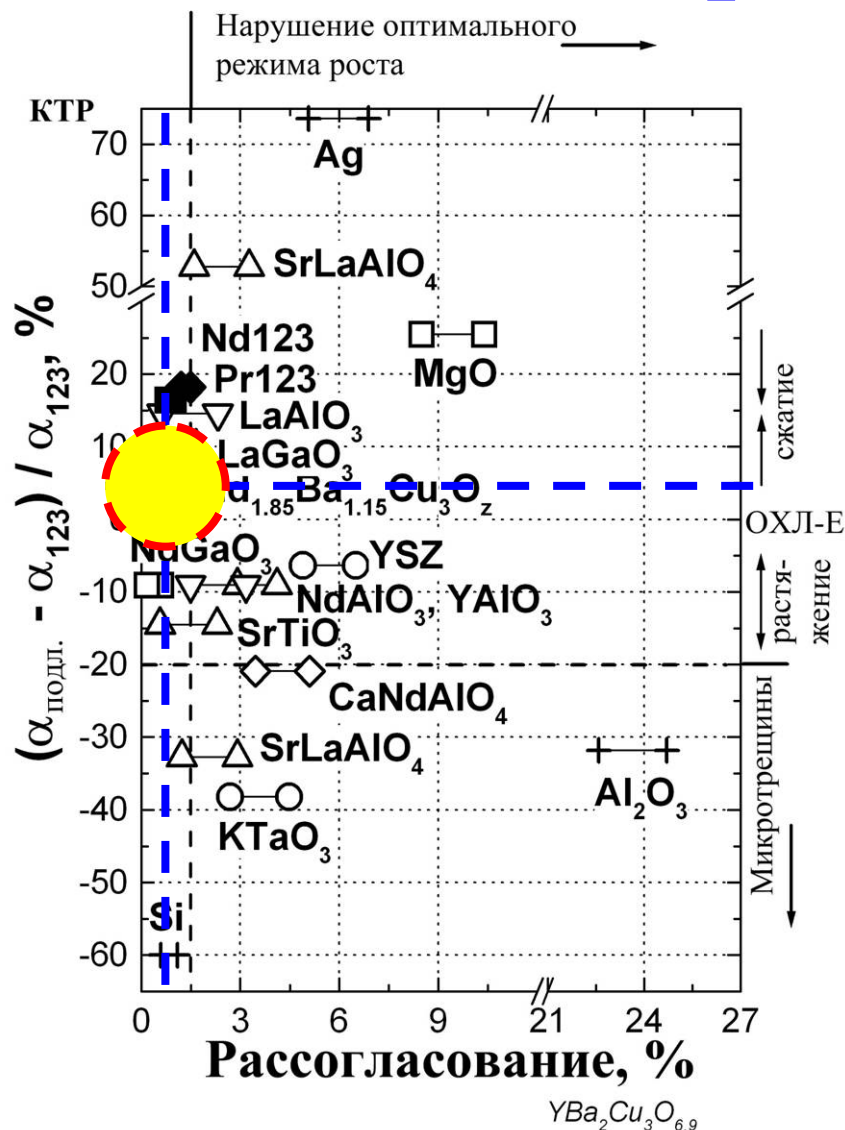
+Лауэграмма (ab)
+BTOM (900°C, Ar)

**Nd213: (TPRE) –
ренуклеация
на дефектах типа
двугранного угла**



Применение

R=Nd



123, ВТСП-пленка
213, подложка

Подложка:

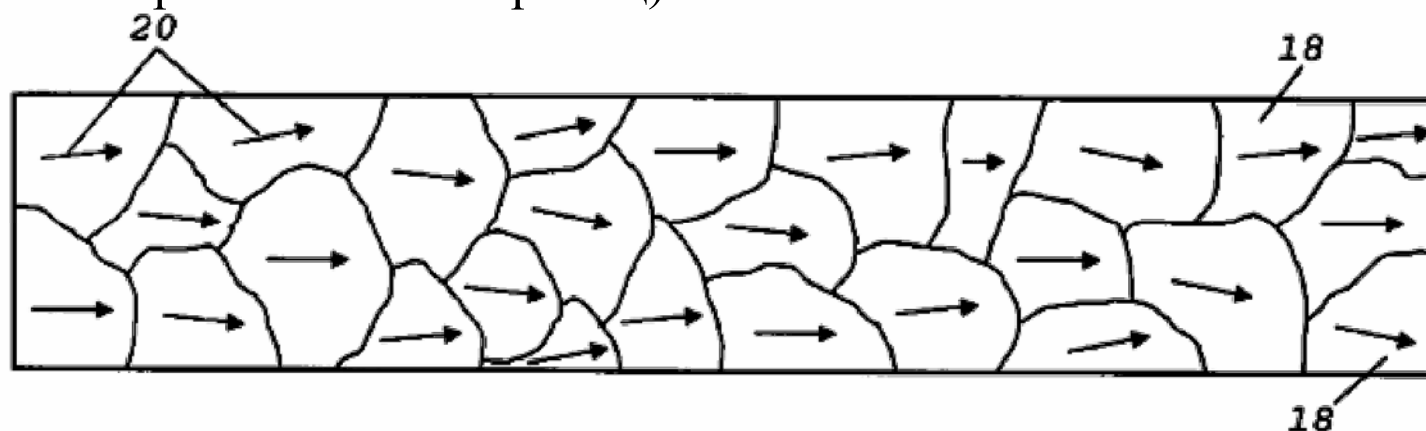
- малое рассогласование параметров,
- близкие КТП,
- ромбичность, низкая кисл.нестех.



Новые приемы текстурирования. Графотекстурирование.



-взаимная ориентация ансамбля кристаллитов в поликристаллическом функциональном материале
(максимум интегрированных свойств, баланс внутрикристаллитных свойств и межкристаллитных границ)



ВТСП
КМС (ТМС)



Текстура

Пластичные металлы:

- прокатка
- экструзия

Интерметаллиды (НТСП):

-многократная горячая прокатка

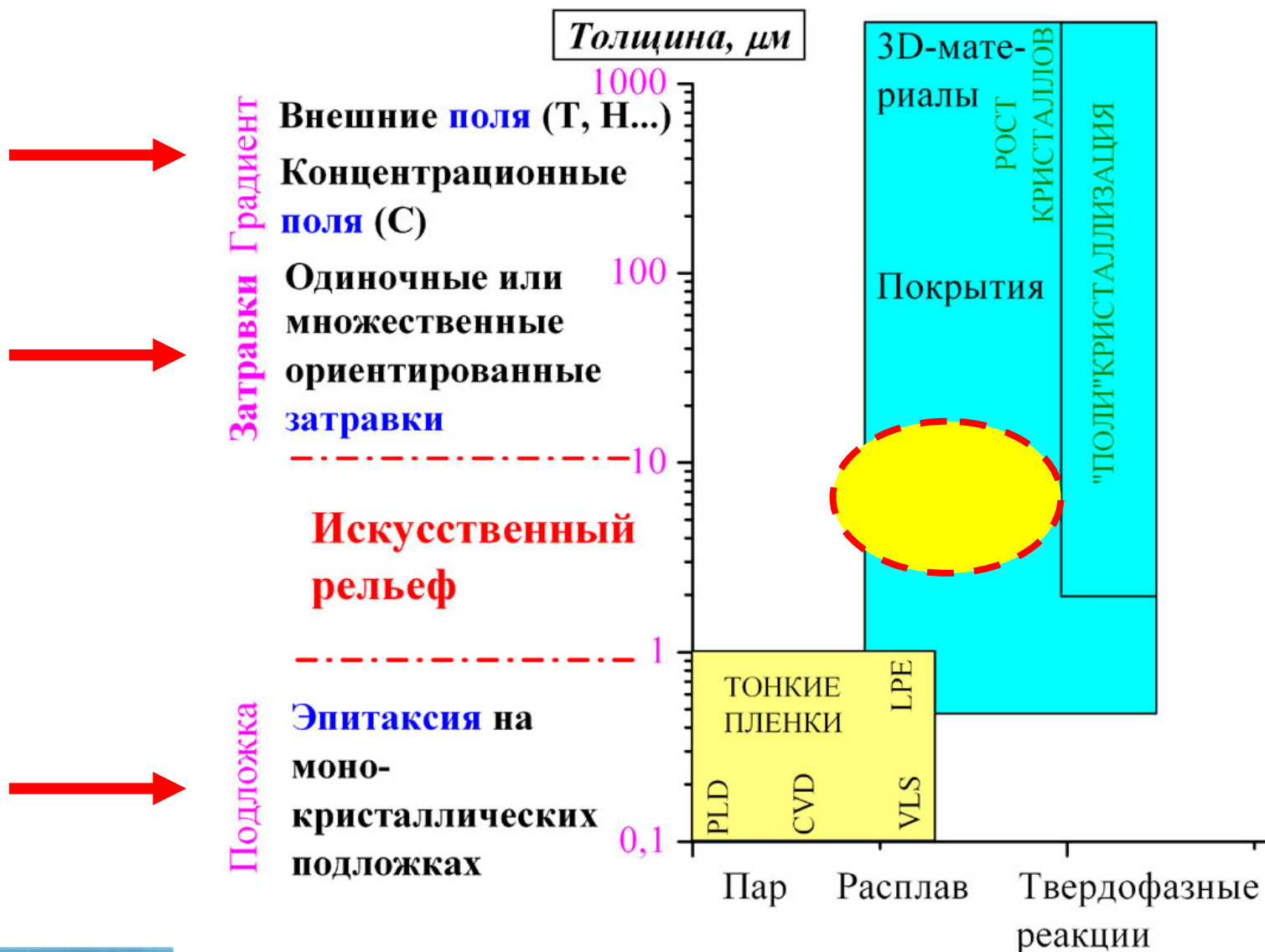
Оксидные функциональные материалы:

- хрупкость**
- кристаллографическая анизотропия**
- сложность состава**
- КОМПОЗИТЫ**
- заданные геометрические размеры**

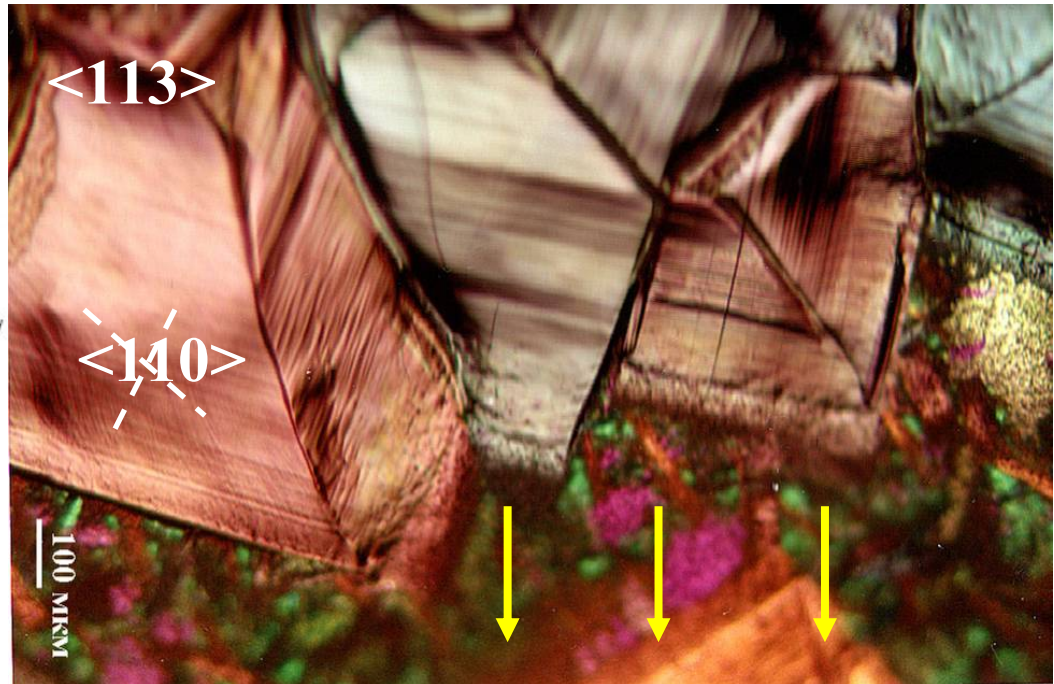
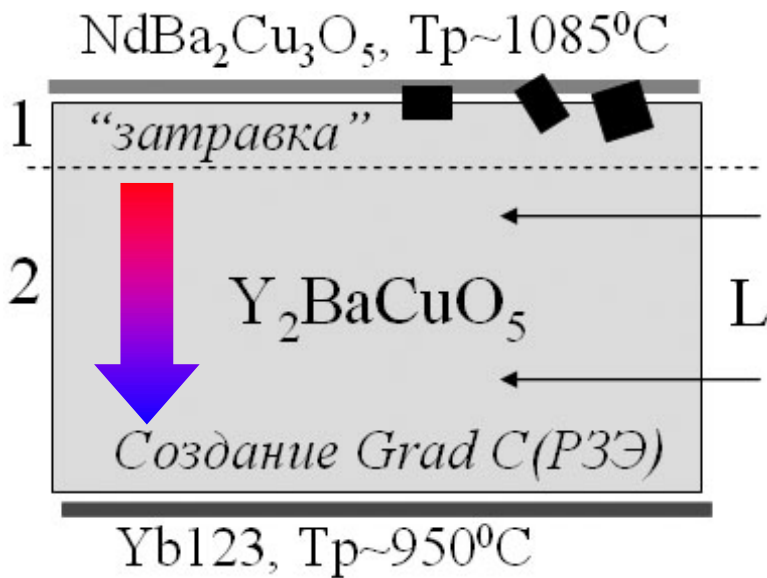
★ управление ориентацией кристаллитов во время роста



Методы текстурирования



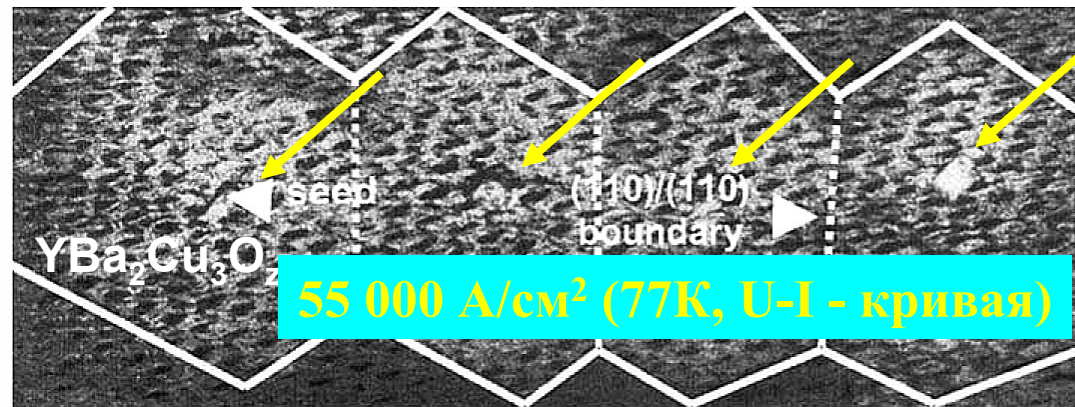
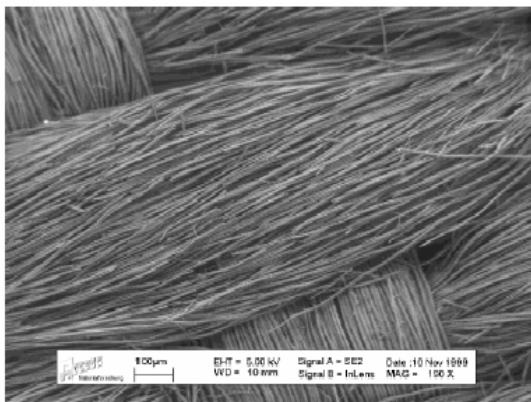
Толстые пленки (концентрационный градиент)



**Направленный рост кристаллитов
на всем протяжении ленты**

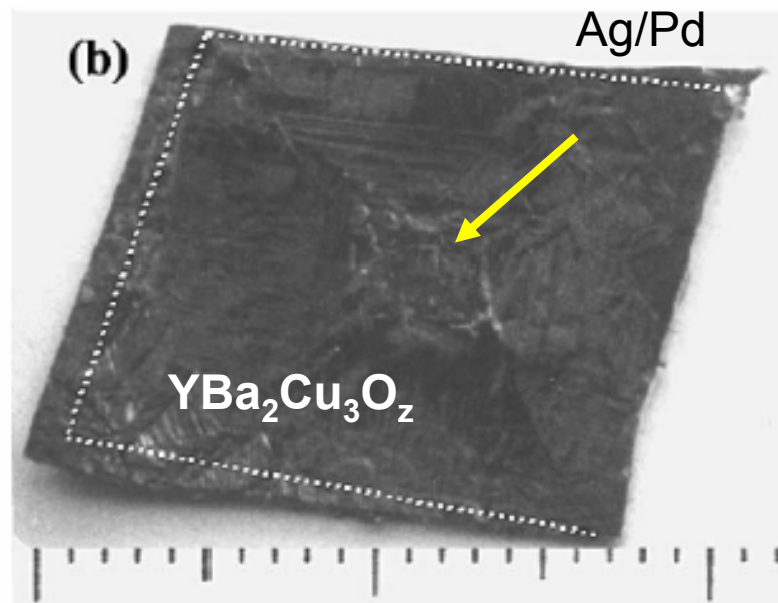


Образцы с тканевой структурой



Y_2O_3 -ткань ↑

аэрозольное напыление Y_2BaCuO_5 ↓



Пористая керамика (3D)



Пенополиуретан
(пре-форма)

Y_2BaCuO_5
(«зеленая фаза»),
3-5 % ПВС

ограничители
предельно
допустимого
тока:

- $-\Omega_{j < \text{lim}} = 0$
- $-\Omega_{j > \text{lim}}$ велико
- $-\tau \rightarrow 0$
- $-E / N_2$ (ж)

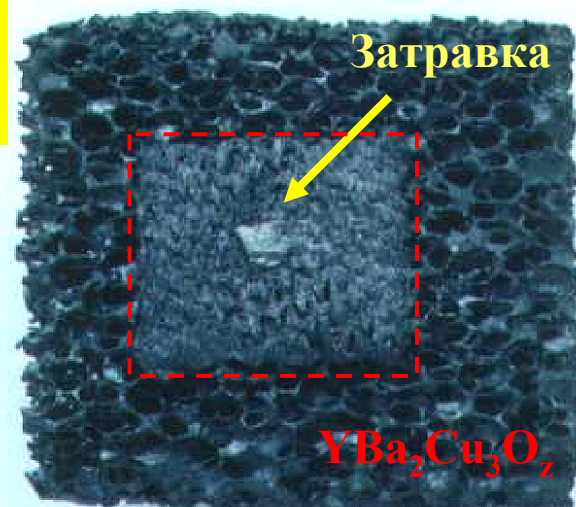
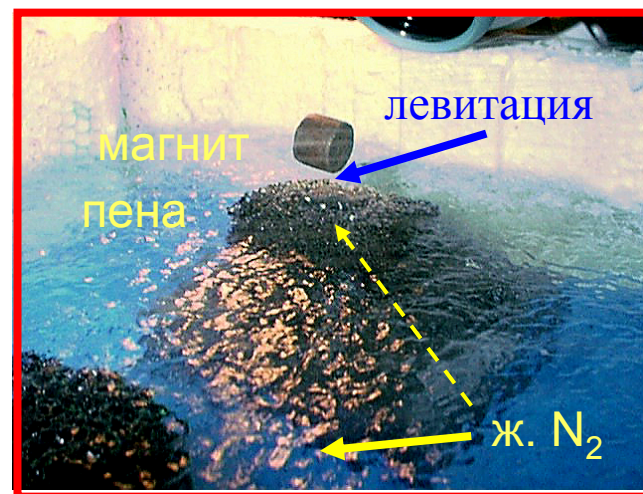
$\sim 500^\circ\text{C}$,

выжигание орг.в-в

Пропитка расплавом

Ba-Cu-O-F-Ag

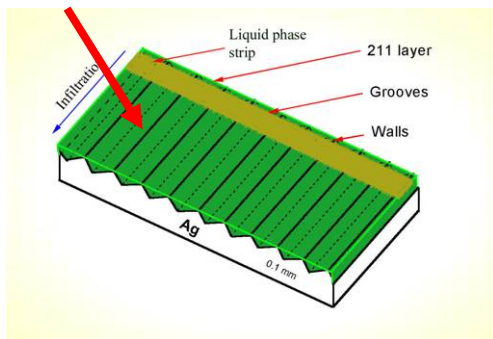
$\sim 950^\circ\text{C} < T_p$,
охлаждение



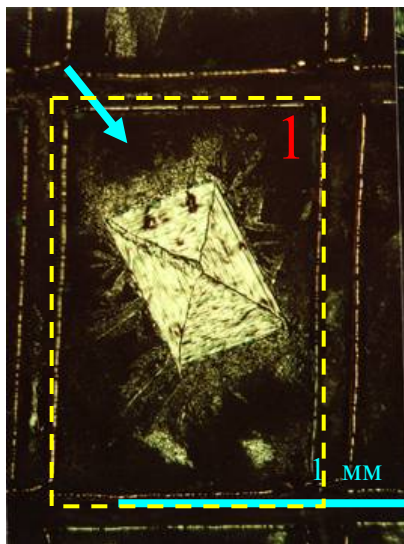
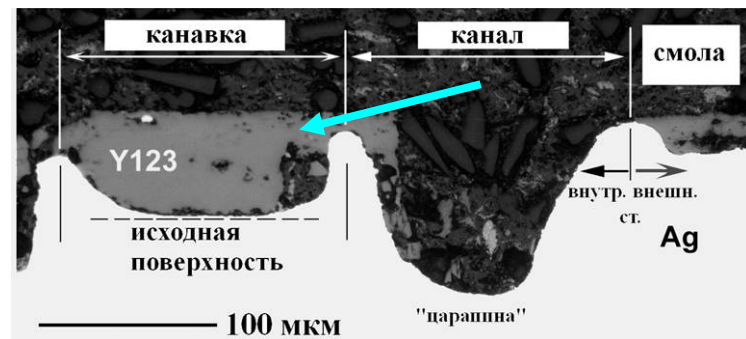
5 mm



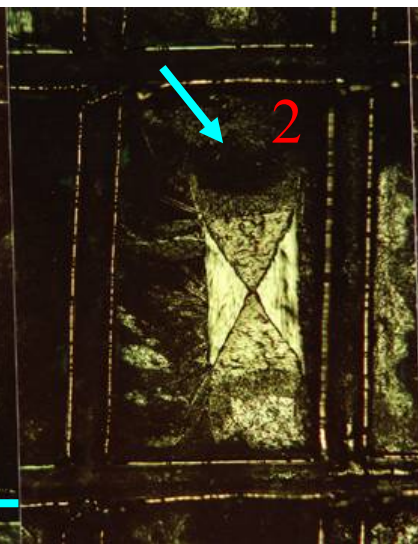
Роль искусственного рельефа



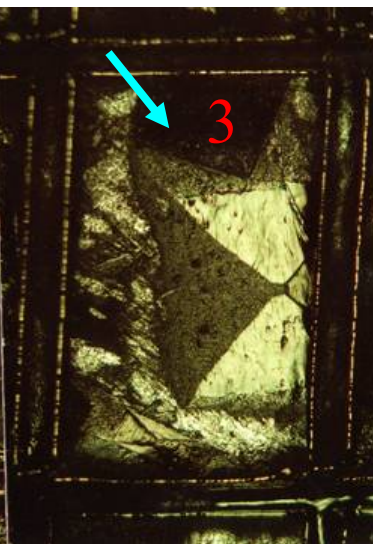
Пропитка расплавом,
+ подложка с рельефом



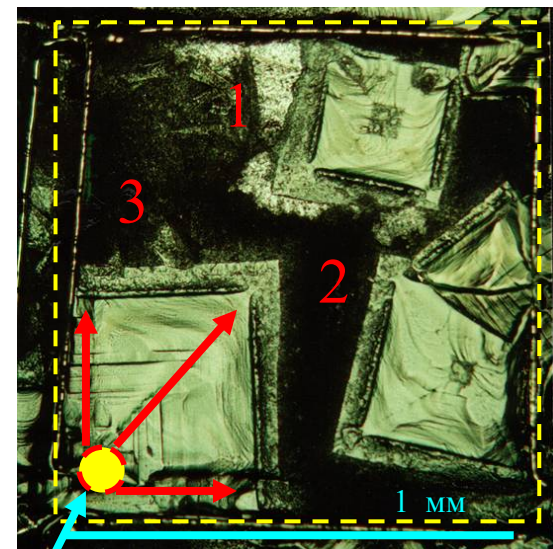
В ячейке,
разориентация



Близко
к стенке



На стенке,
ориентация

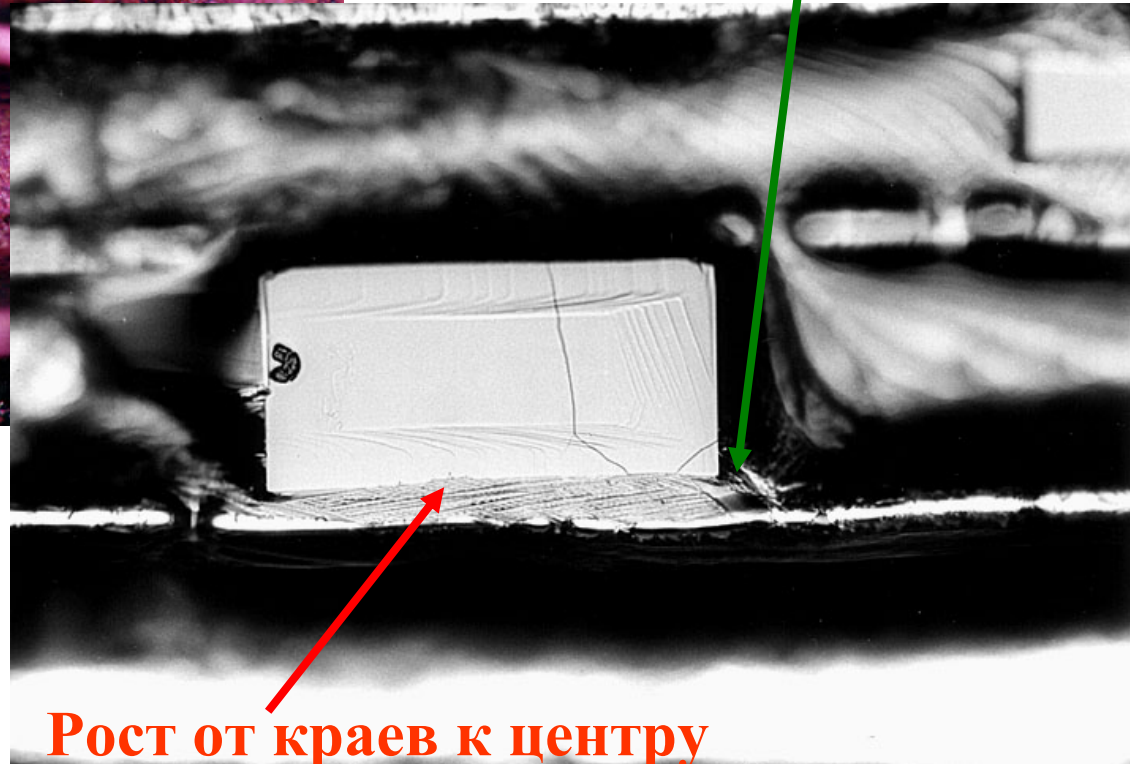
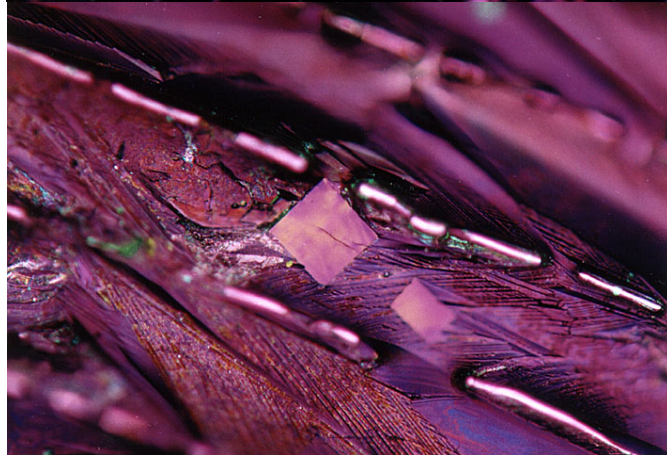
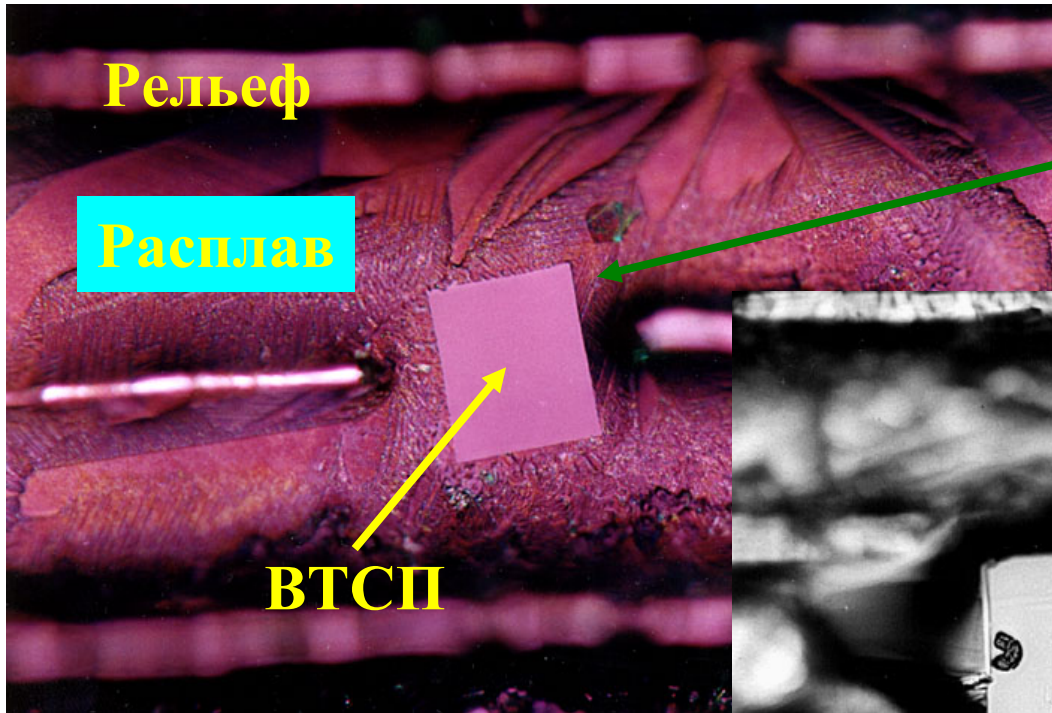


Две
перпендикулярные
стенки

Расположение / рост кристаллов около элементов рельефа



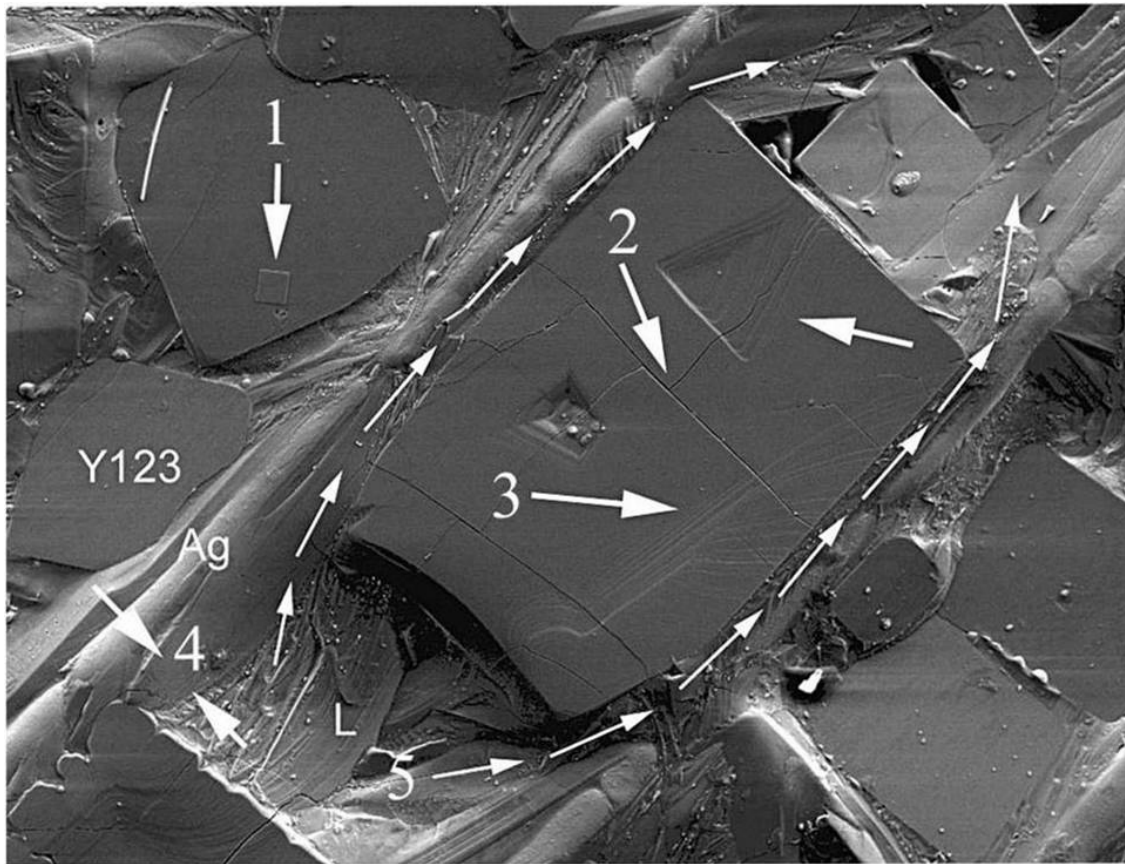
Подвижная среда



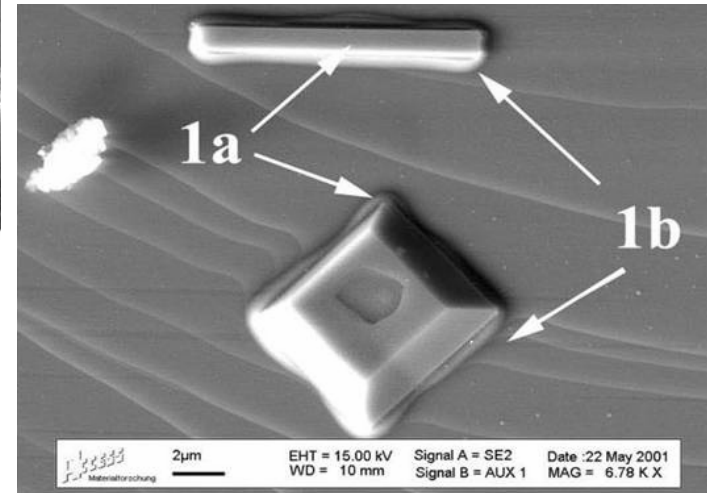
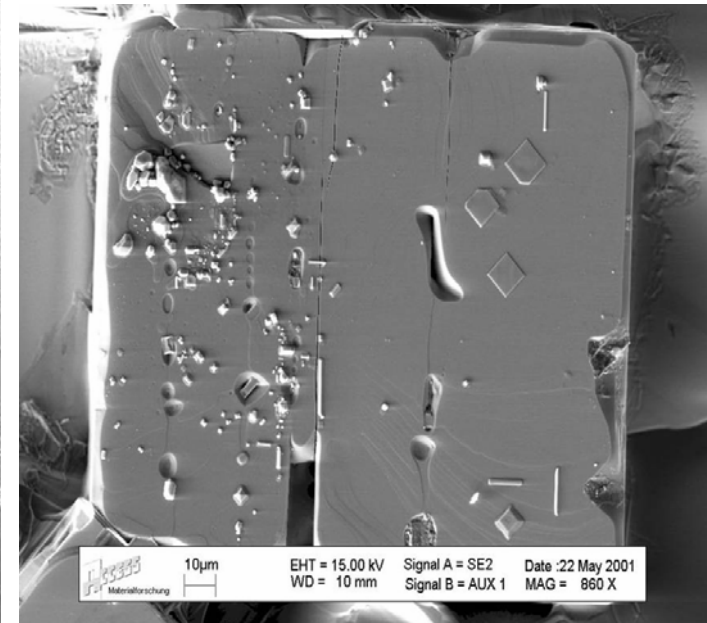
Рост от краев к центру
за счет террас/слоев



Микроструктура



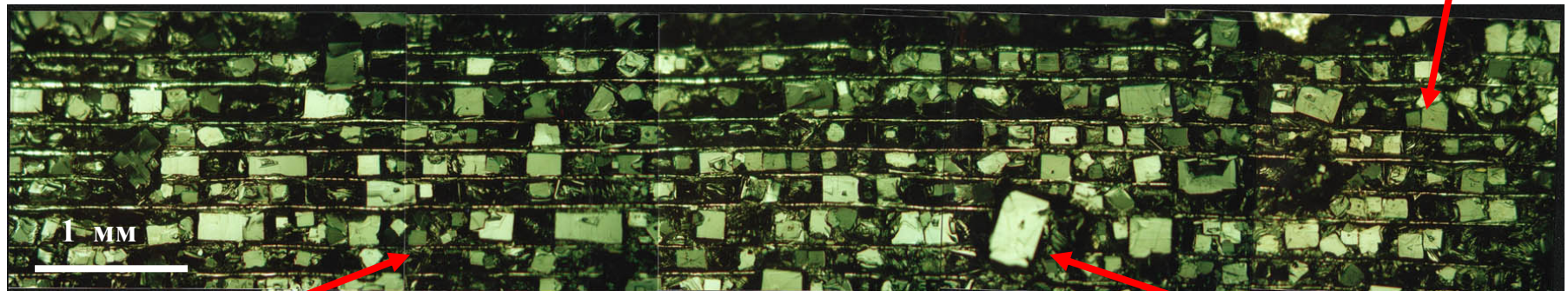
1 - BaCuO_2 , 2 - трещины, 3 – послойный рост, 4 - мениск, “Y123” – кристаллиты в широкой канавке



Ориентация кристаллитов

~100 экспериментов (15 типов рельефа): до 90% ориентации

«Кристалл-кристалл»

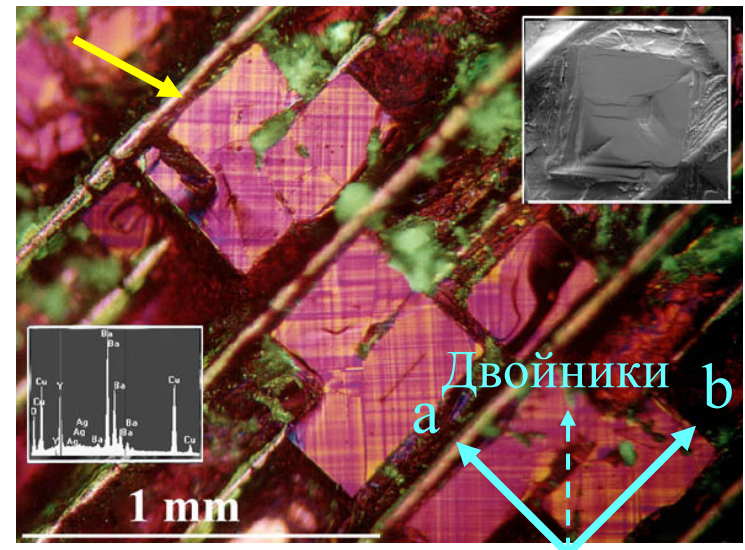


Параллельные
внутренние стенки
канавок

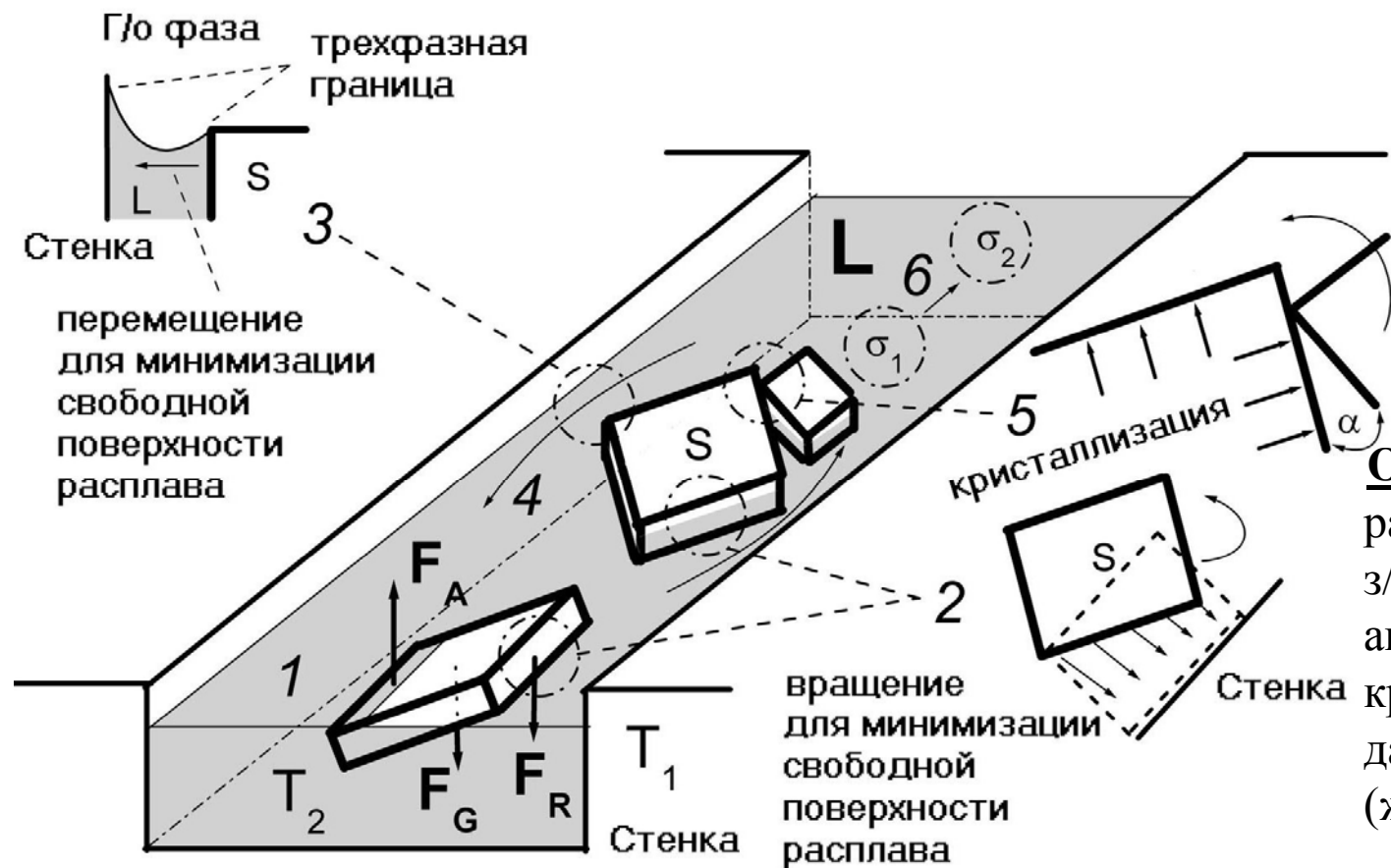
75% из 220 кристаллов
полностью ориентированы
на площади 8-9 мм²

Неориентированный
кристалл на поверхности

- ✓ Соответствующий по симметрии рельеф (ось второго порядка, пластинки),
- ✓ Соответствие размеров кристаллов и элементов рельефа (около 100 мкм),
- ✓ Геометрические ограничения роста (две параллельные стенки),
- ✓ Контроль зародышеобразования (вблизи элементов рельефа)



Эффект графотекстурирования



Основные факторы:

размер, форма крист.,
з/о, мениск, «кучность»
ансамбля кристаллитов,
кристаллизационное
давление, подвижность
(ж.ф.),...

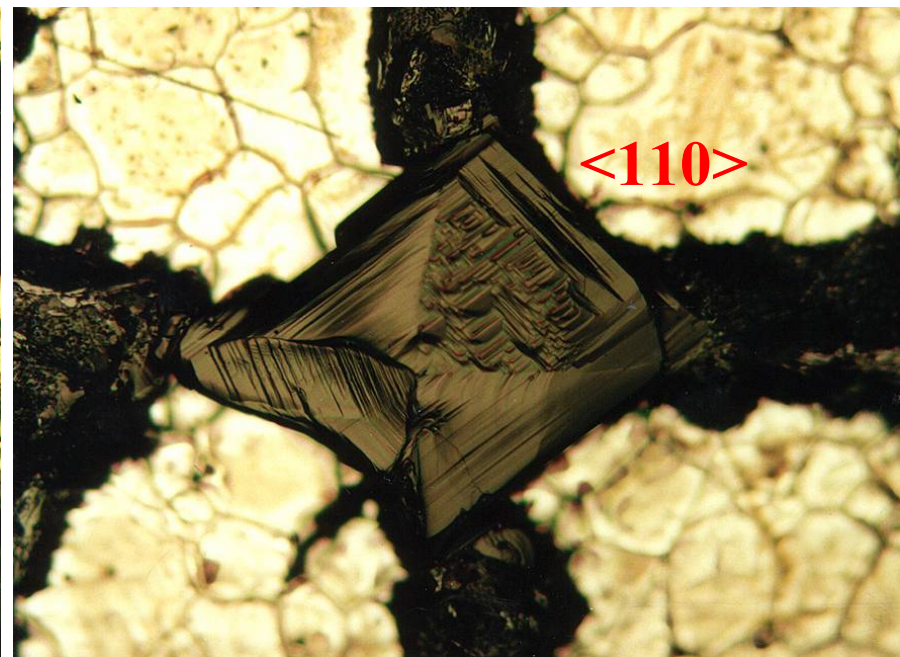
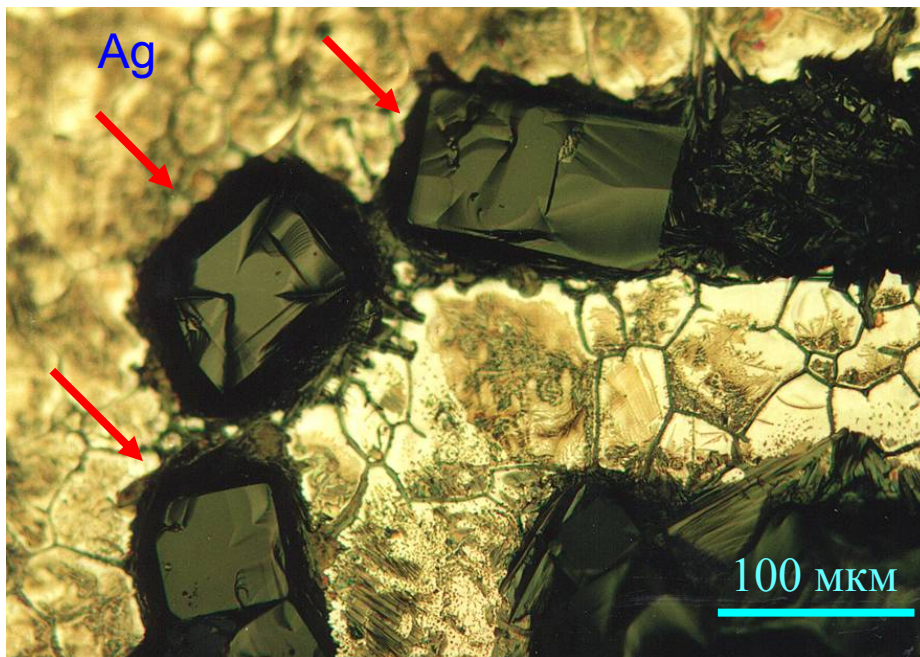
T_3 Канавка

Подложка с рельефом

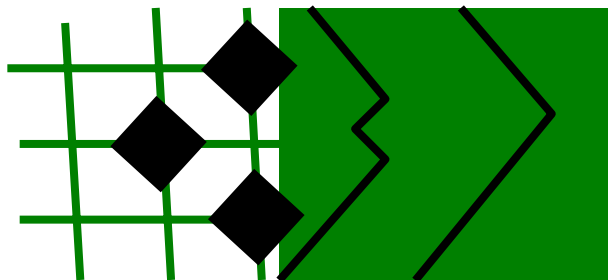
Любой участок ленты ориентирует ВТСП-одинаково → можно кристаллизовать ленты ЛЮБОЙ длины и образцы сложной формы в однородном температурном поле за один цикл



«Умные» затравки



Пропитка расплавом структуры, полученной на поверхности серебра методом трафаретной печати



$T \downarrow$ - образование центров кристаллизации и рост «затравок» в **требуемой** ориентации

$T \downarrow \downarrow$ - развитие фронта кристаллизации в основном поле в той же ориентации



Прототип
ВТСП-
катушки

Ag-ванна с
расплавом
ВТСП

1 см

«распределяющие»
канавки

5

«засасывающие»
канавки

100 мкм

2

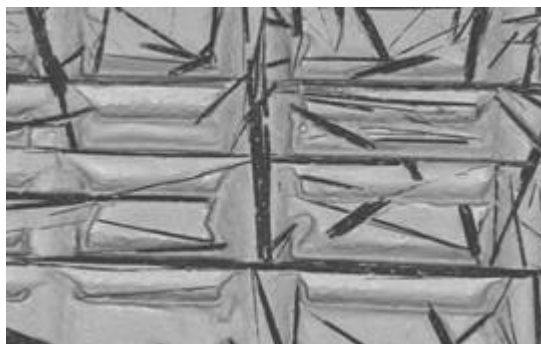
3

4

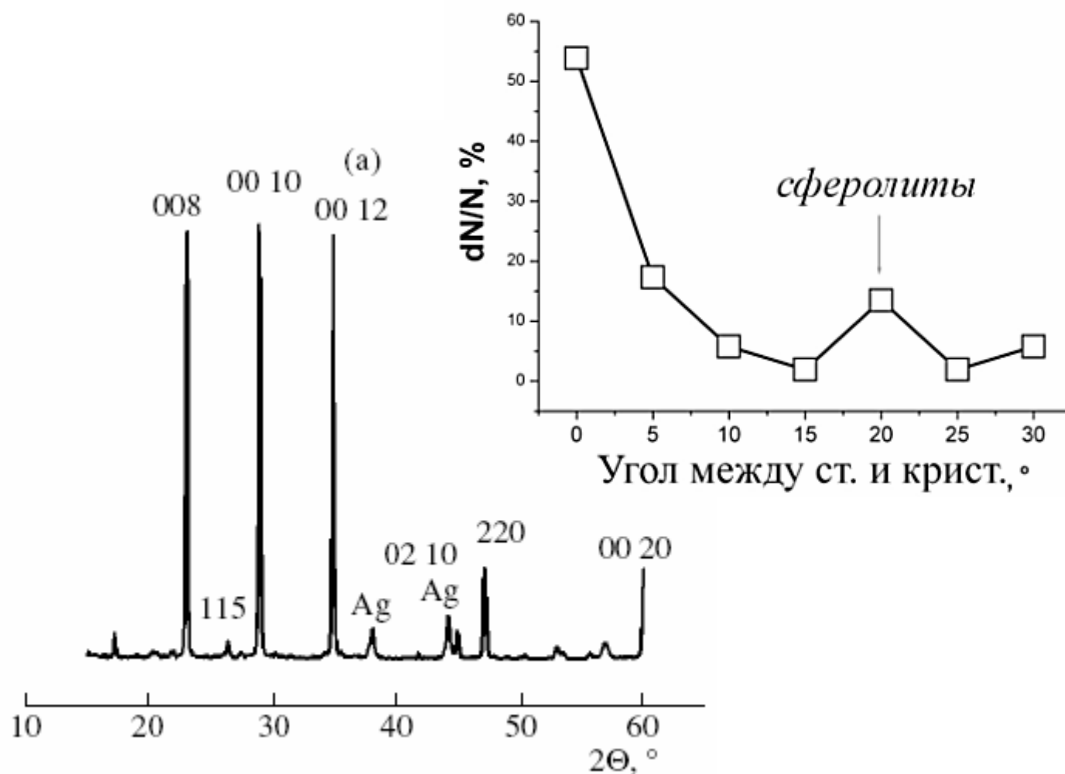
1 мм

6

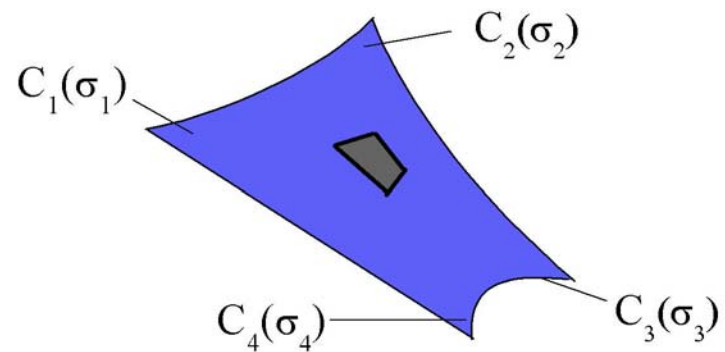
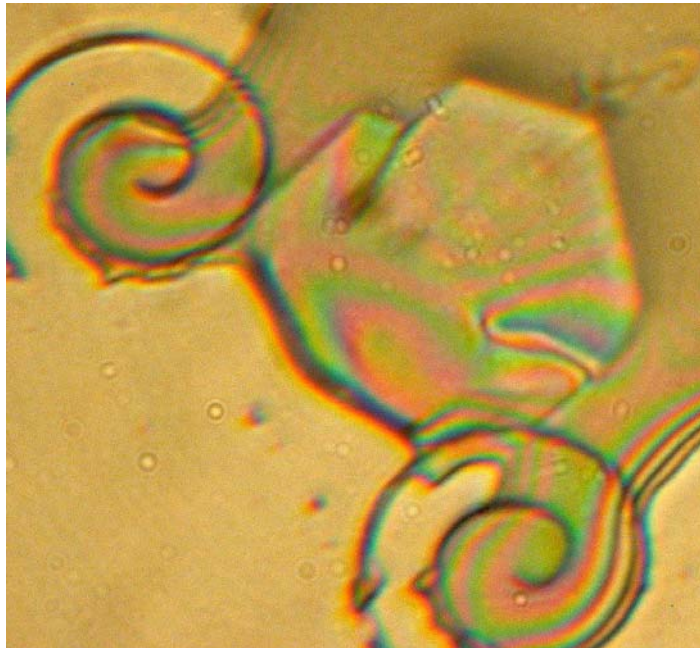
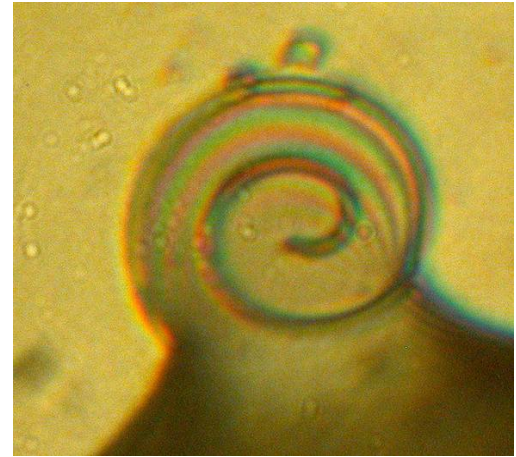
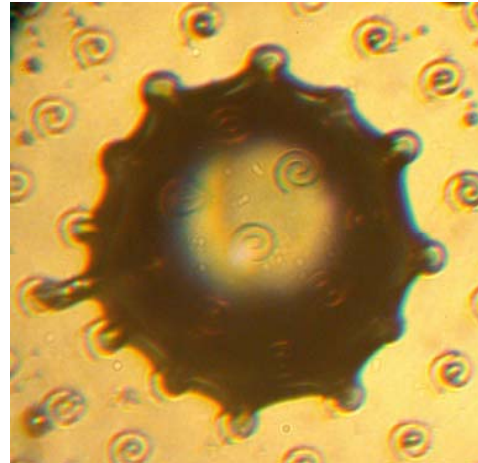
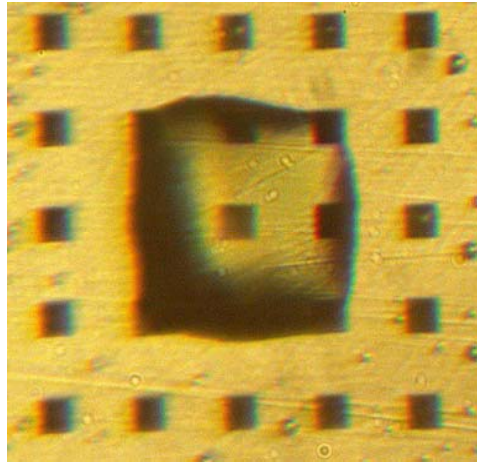
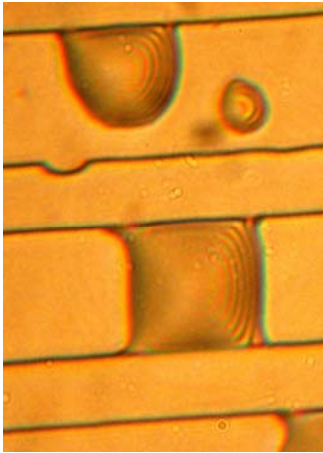
“Самотекстурирование”



AEC+CF+melt =
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$,
Ag, 920-880 °C,
охлаждение
~1-3 °C/ч, воздух



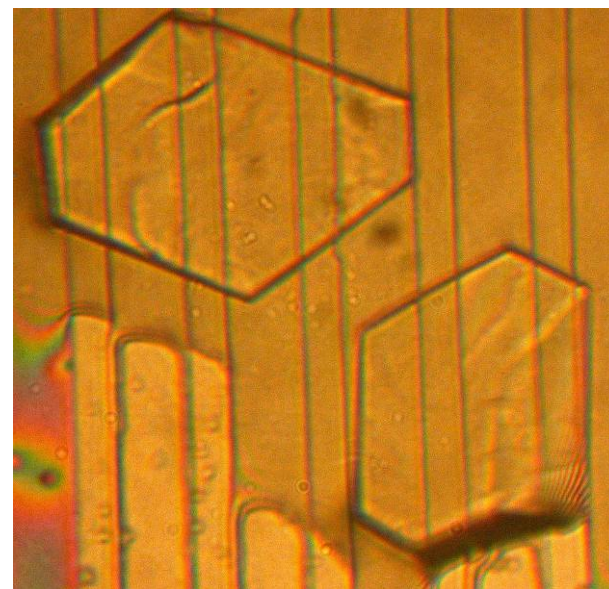
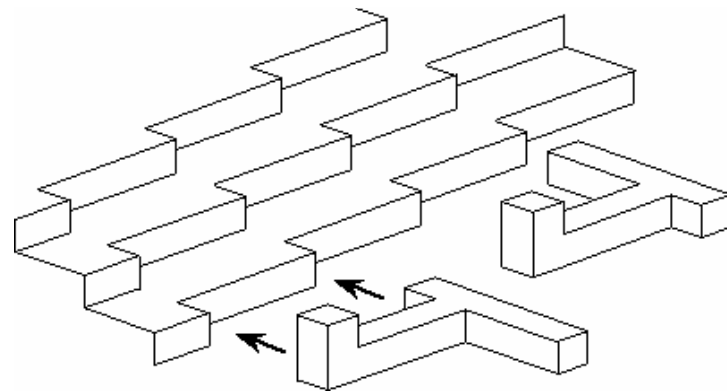
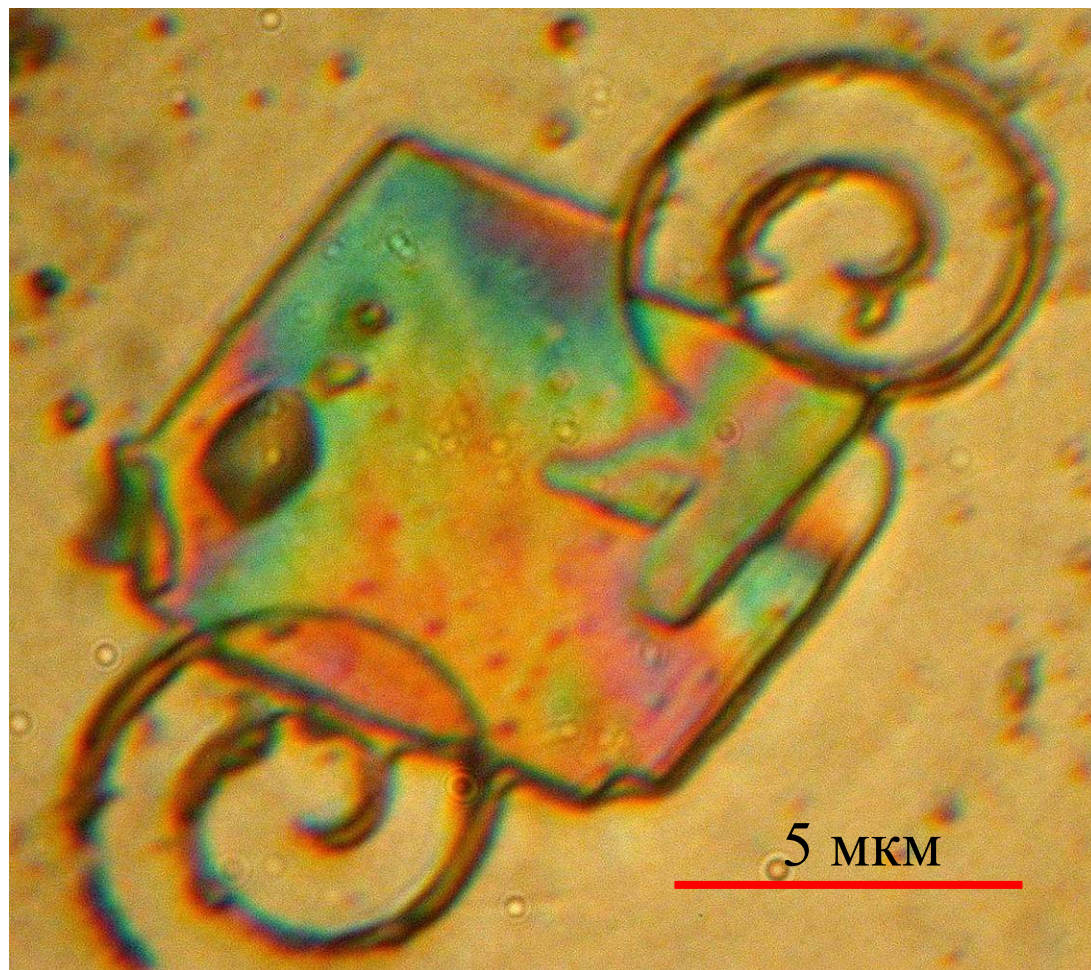
Анизотропное смачивание



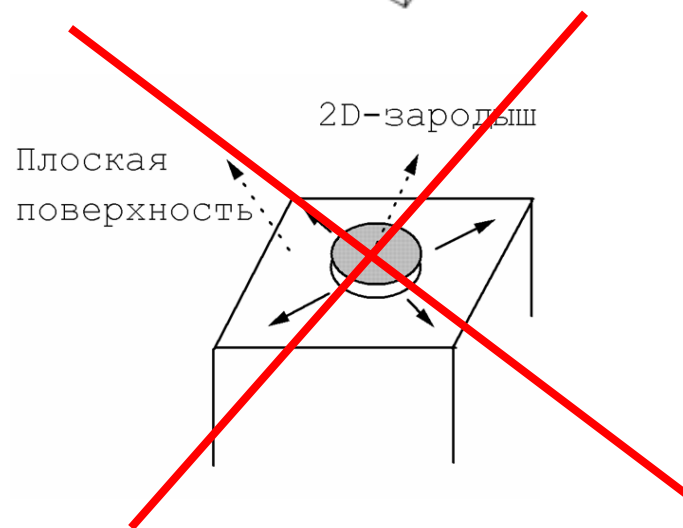
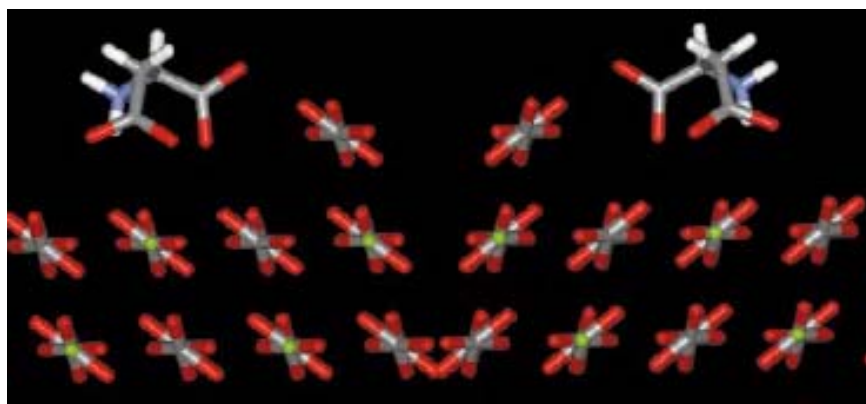
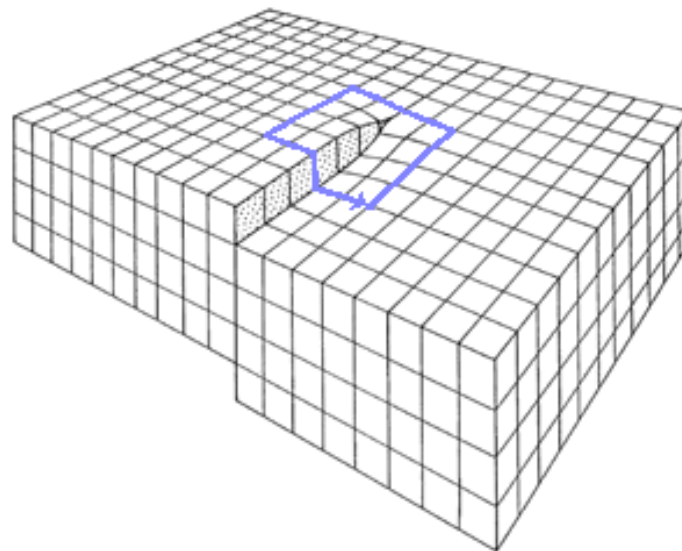
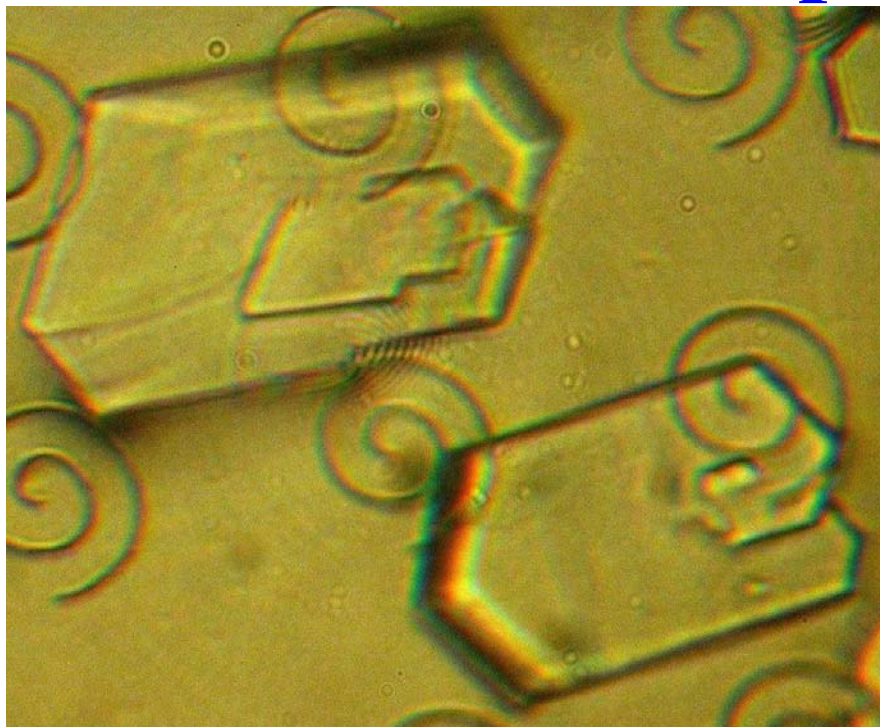
Созданный на поверхности искусственный рельеф изменяет характер смачиваемости. Капли анизотропной формы, сформировавшиеся на поверхности кремния в процессе высыхания раствора. Рельеф нанесен фотолитографическим методом. Размер спиралей и полос - 5 микрон.



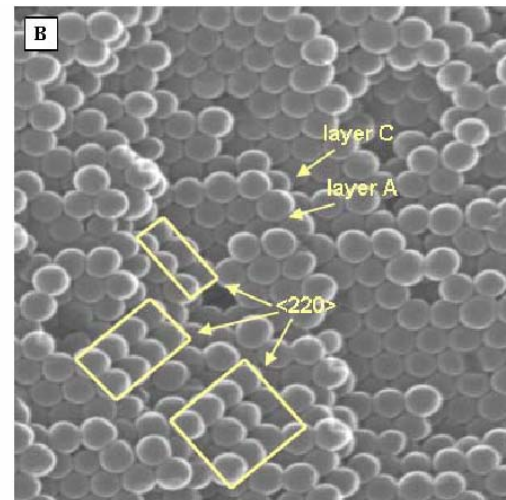
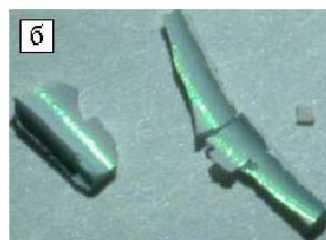
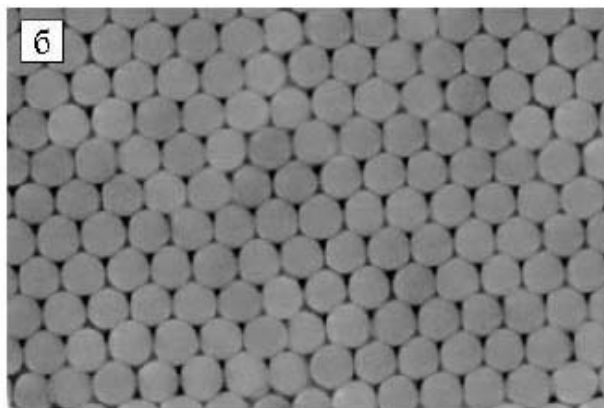
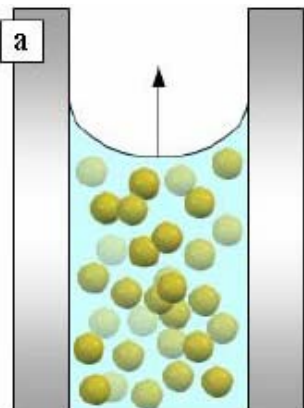
Биокристаллизация



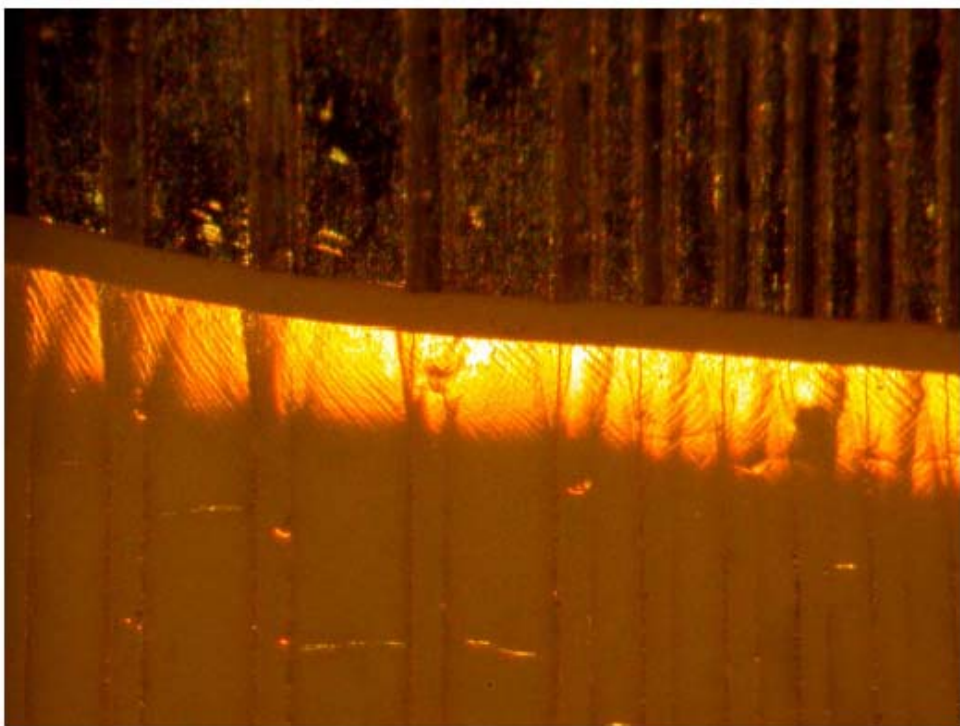
Механизм Франка-Кабрера



Фотонные кристаллы



Микросферы SiO_2

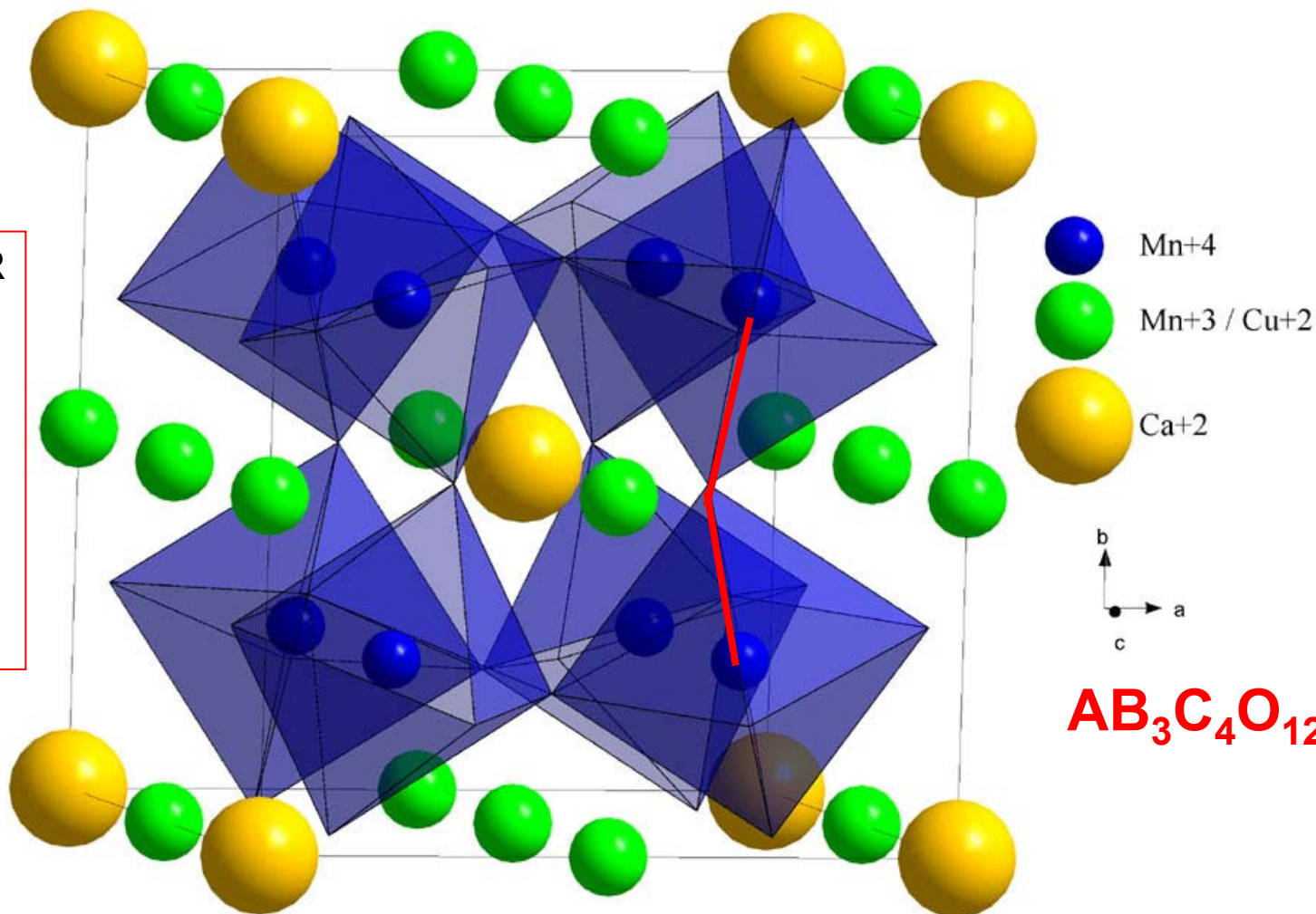


Манганиты с колоссальным магнетосопротивлением. Микроструктура и свойства.

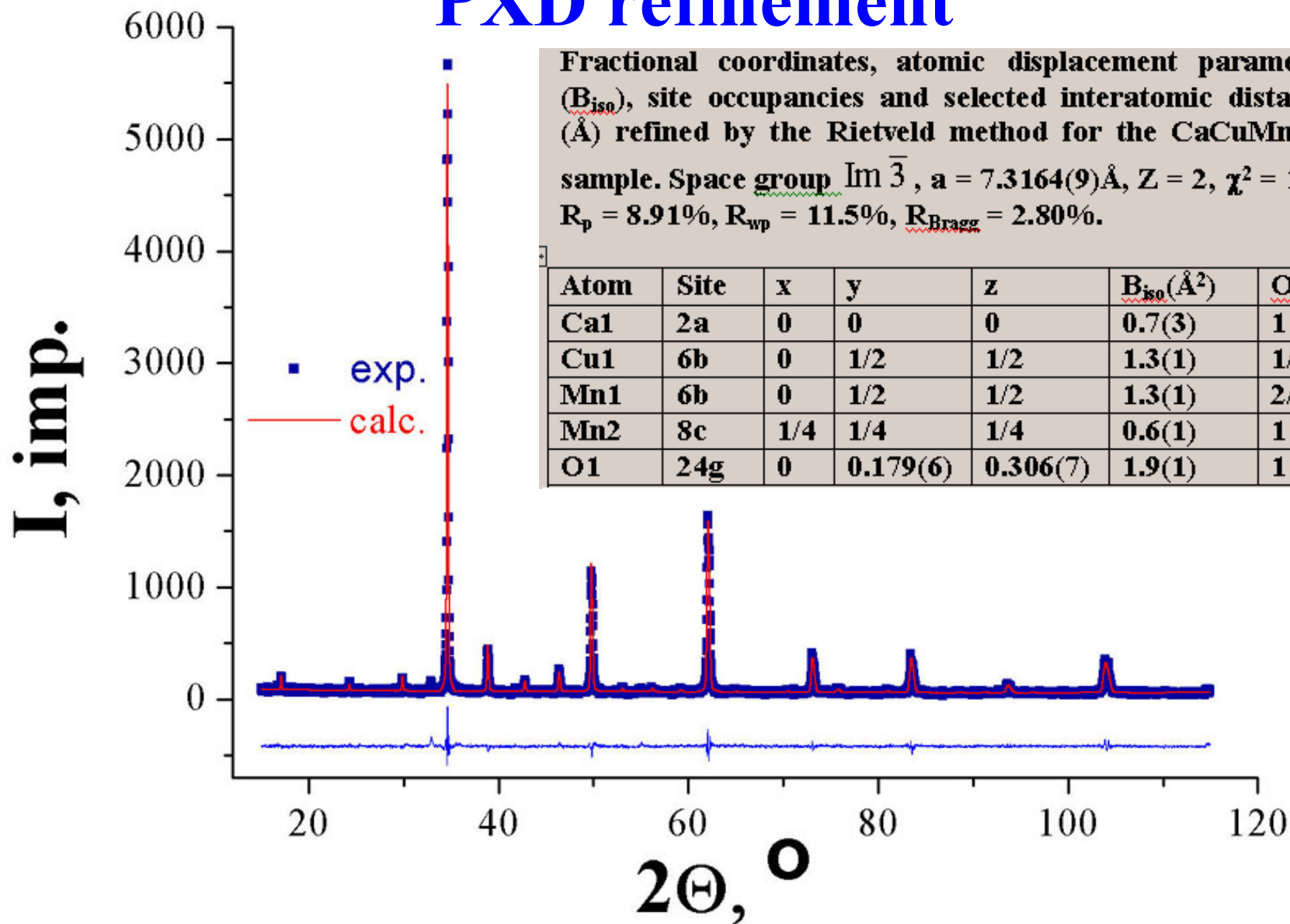


Структура купроманганитов

- TMR, low-field MR
- Mn^{4+} , Mn-O-Mn $< 180^\circ$, no double-exchange
- Several magnetic sublattices
- Solid solution, tuning physical properties

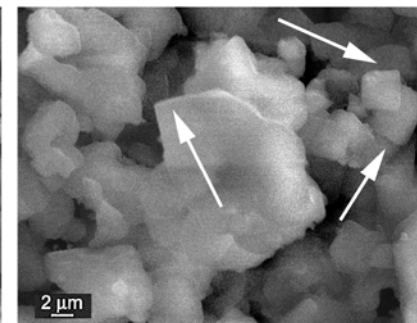
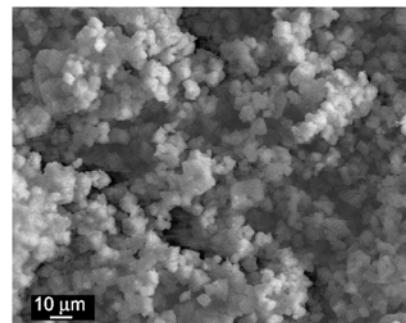
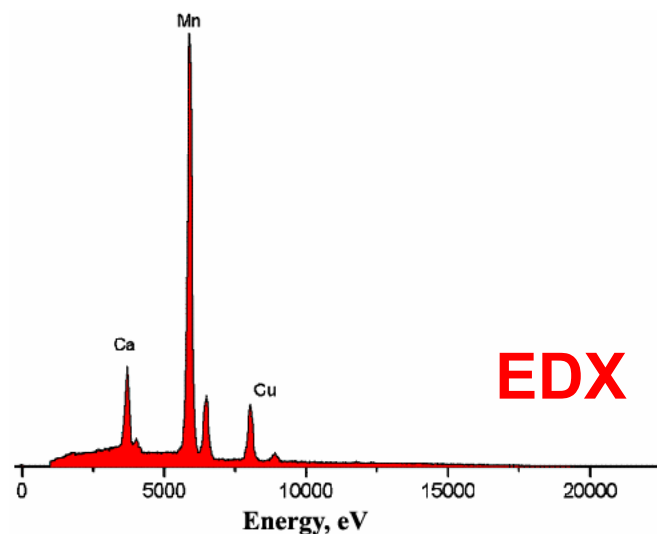
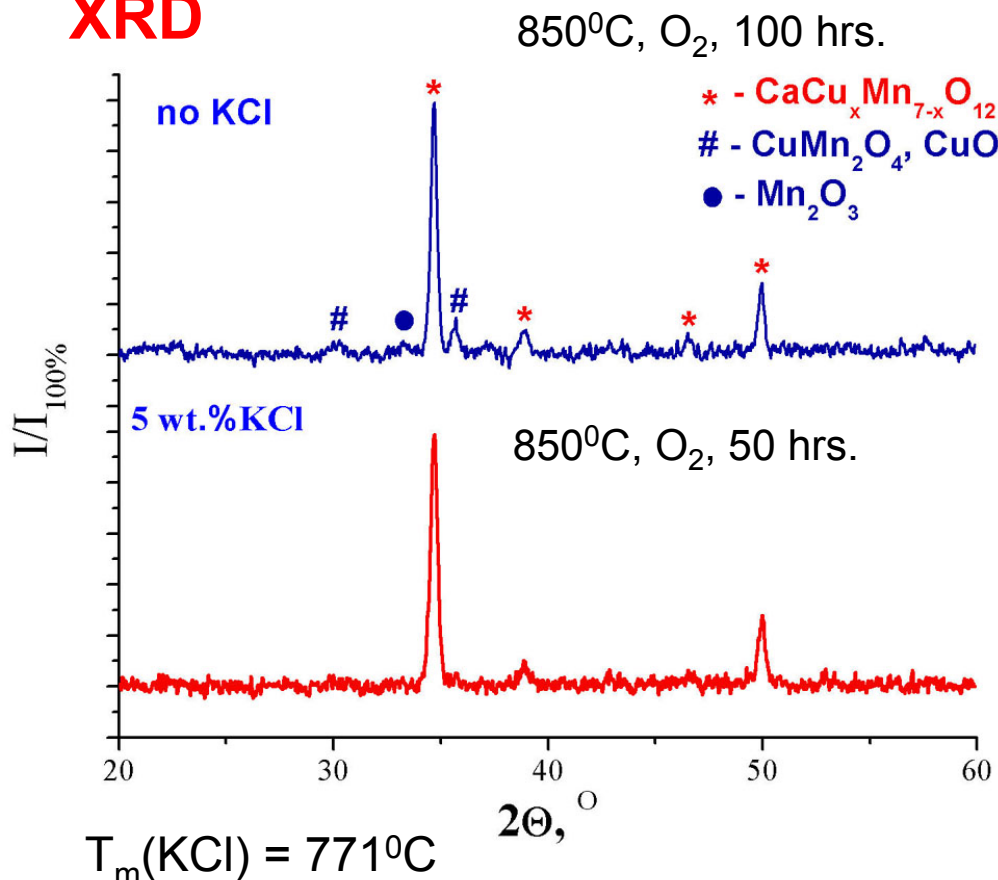


PXD refinement



Flux-assisted sintering

XRD



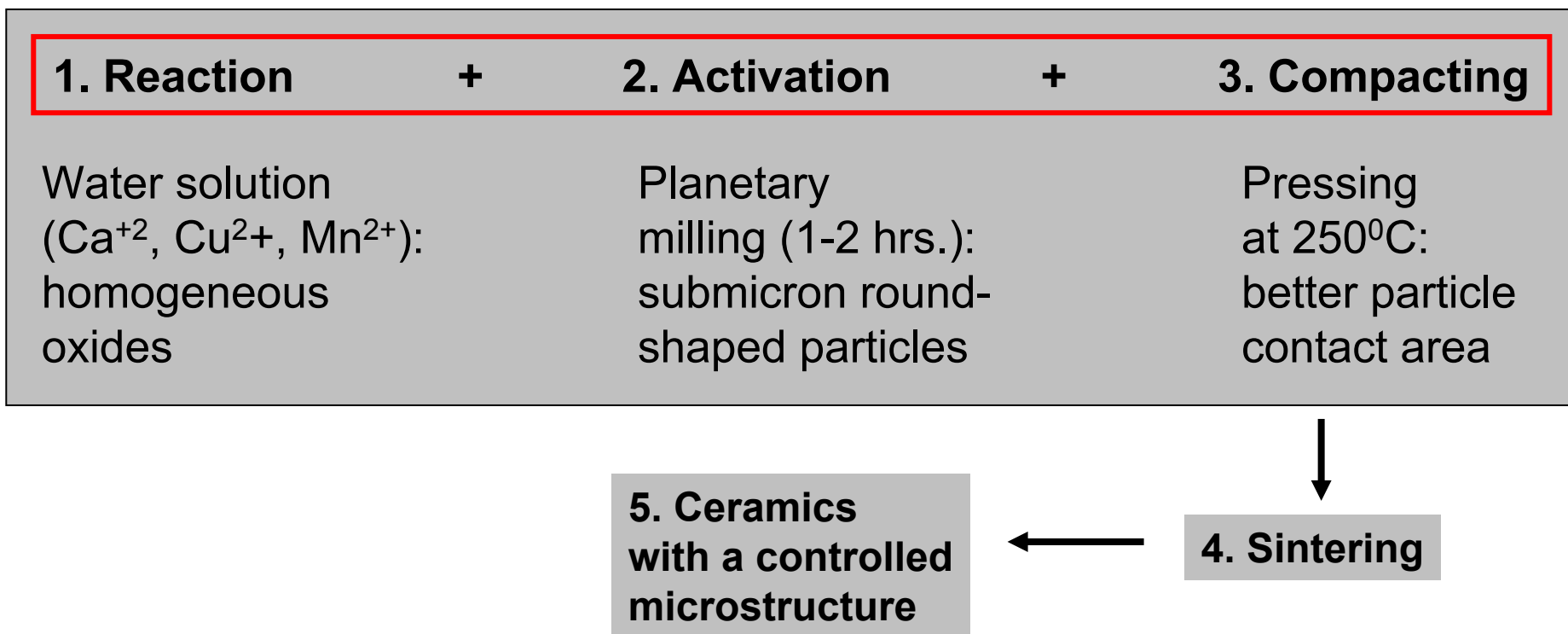
SEM

- + no chlorine or potassium from flux (EDX), fast synthesis (~ 50 hrs)
- faceted particles, small contact area
- separated particles, poor mechanical properties
- preparation temperatures ~800 – 850°C (moderate KCl evaporation)



MAD – technique. A scheme

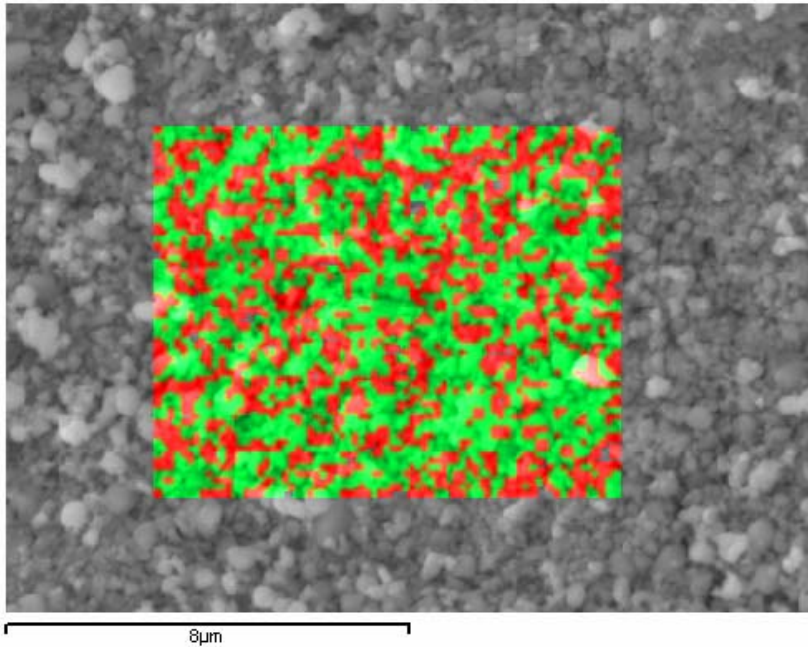
Mechanically **A**ctivated and **D**ensified oxide precursors



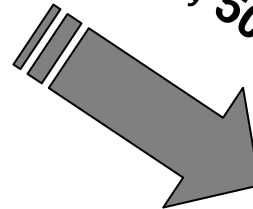
- + no silicon from mortar (EDX), fast synthesis (25 – 50 hrs.)
- + better particle contacts, better mechanical properties
- + wide range of preparation temperatures $\sim 750 - 1050^{\circ}\text{C}$



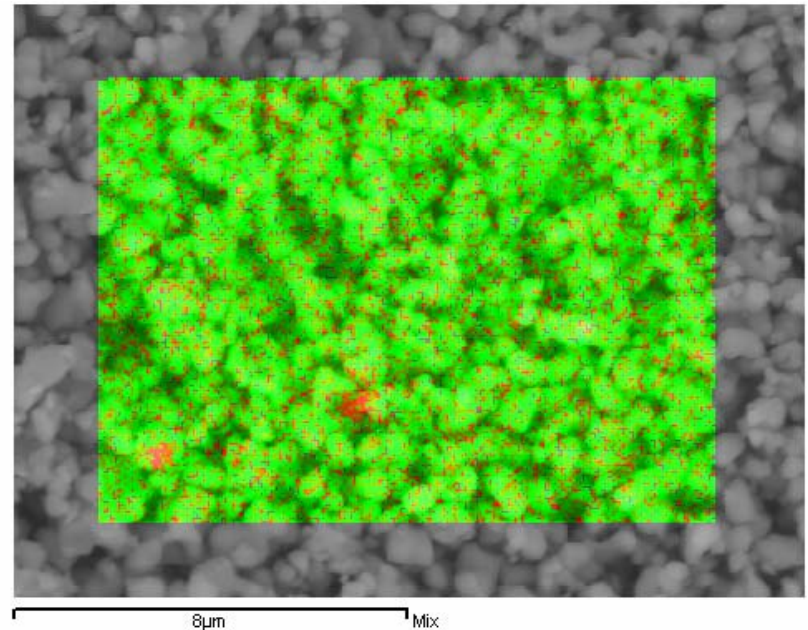
MAD – technique. An example



850°C, 50 hrs.



SEM,
compositional
mapping

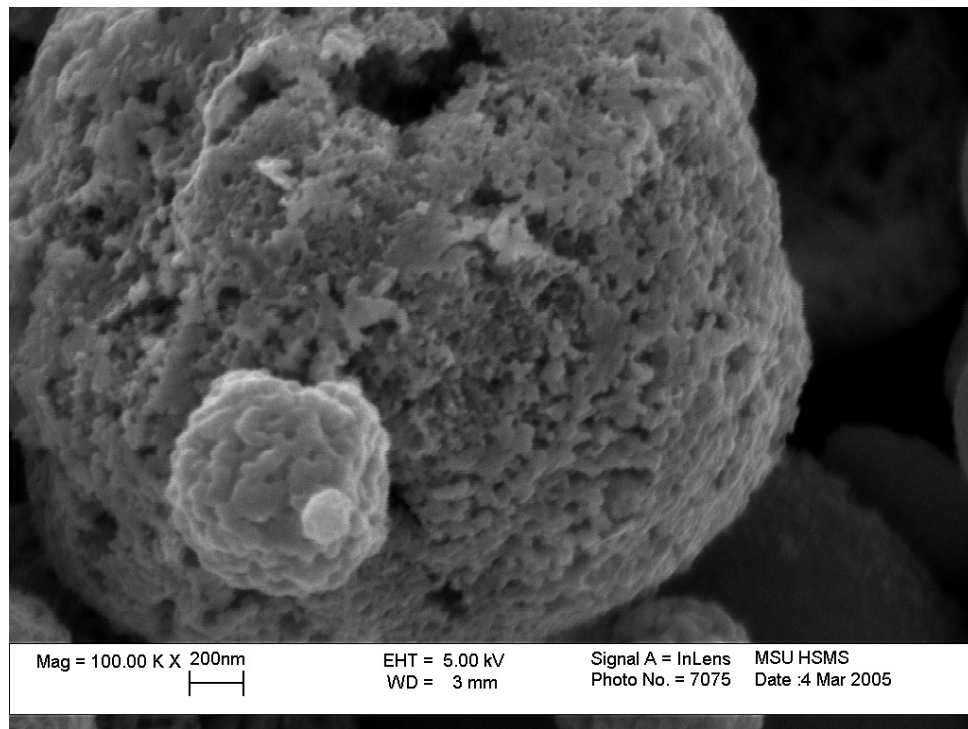


+ ... even a mixture of solid solutions
becomes uniform

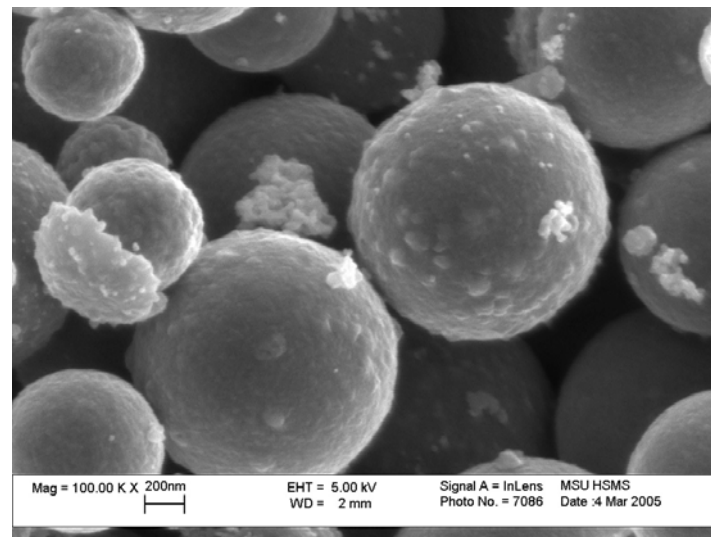


Пиролиз УЗ-аэрозоля (ASP)

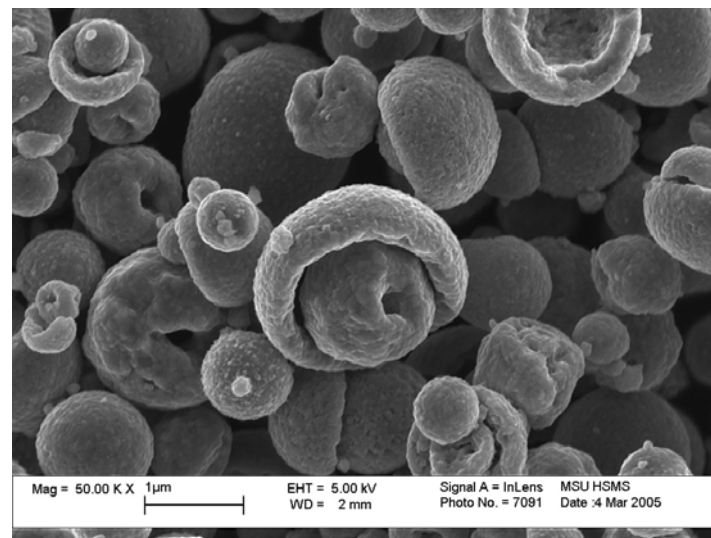
850



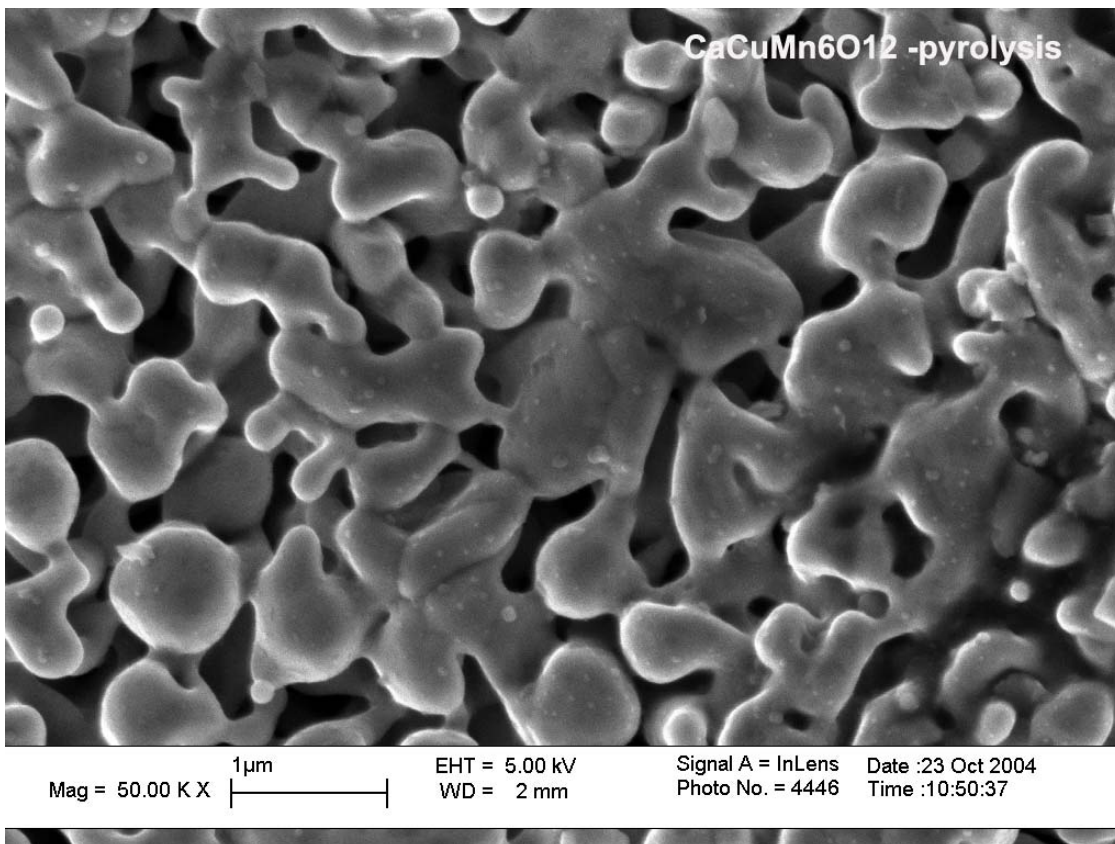
750



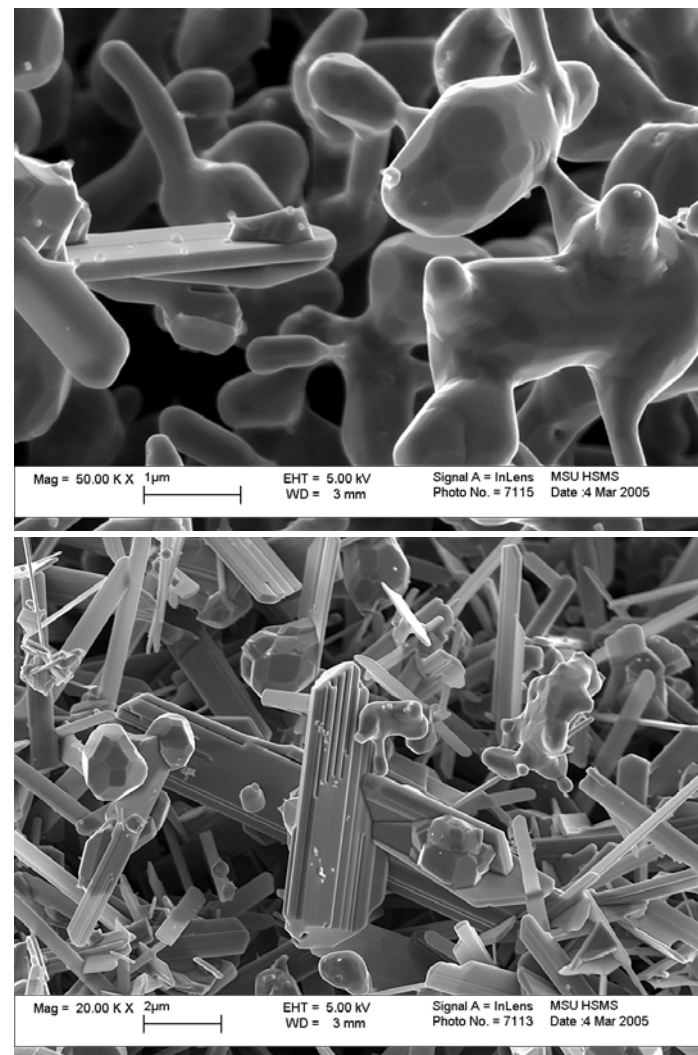
950



Керамическая структура



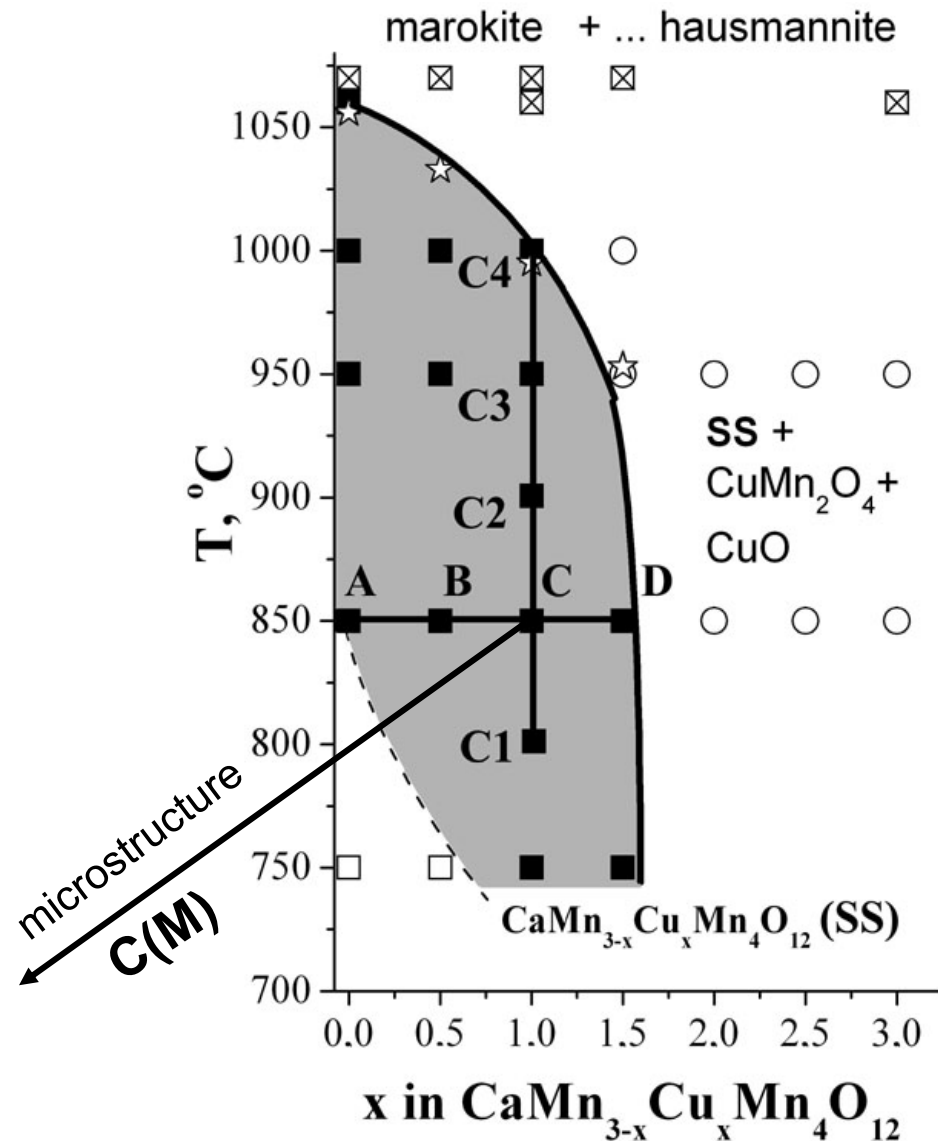
850, таблетка



750-850, порошок



Homogeneity field



Series of samples

ABCD:

same pre-treatment

$T_{\text{prep.}} = \text{const}$

variation of x

C(M):

same x

$T_{\text{prep.}} = \text{const}$

variation of microstructure

C1...C4:

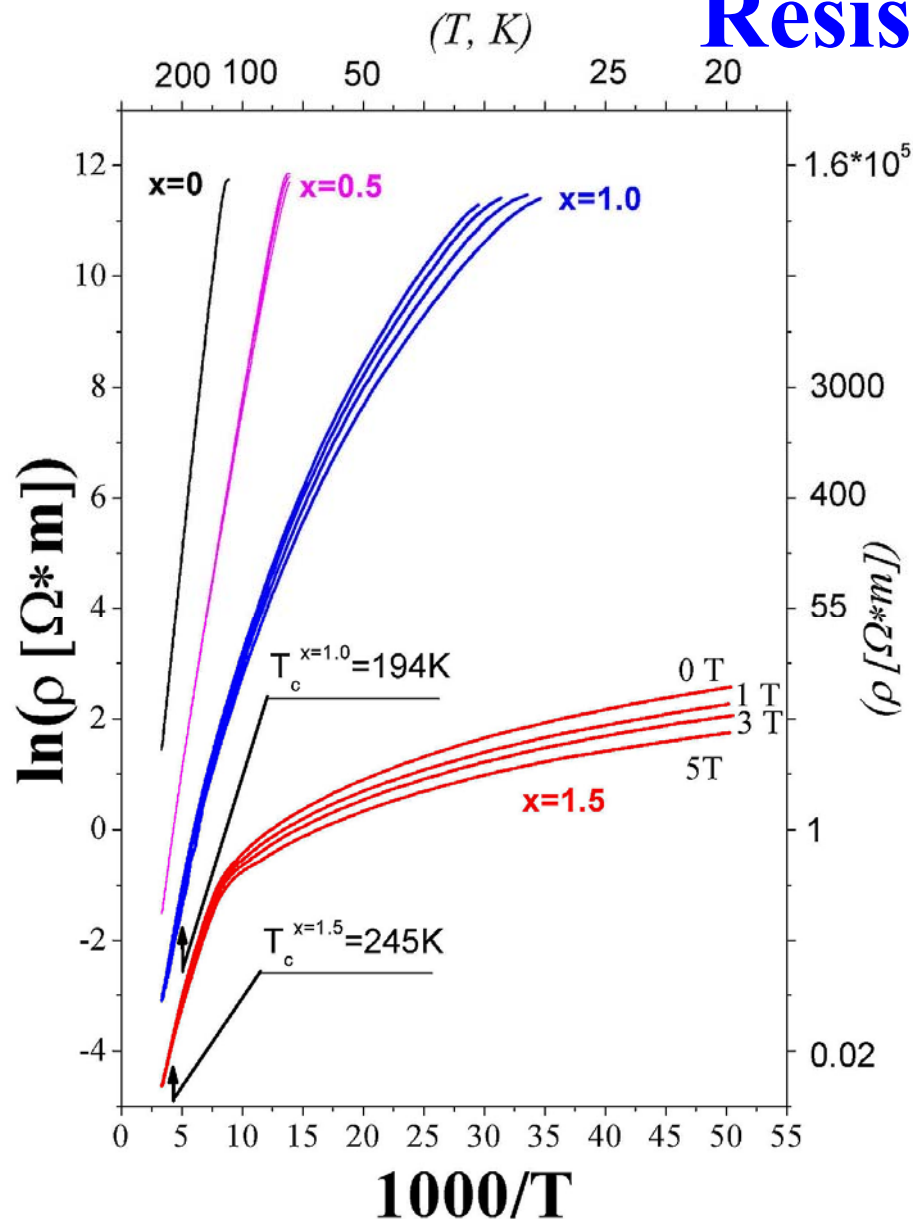
same pre-treatment

same x

variation of $T_{\text{prep.}}$



Resistance

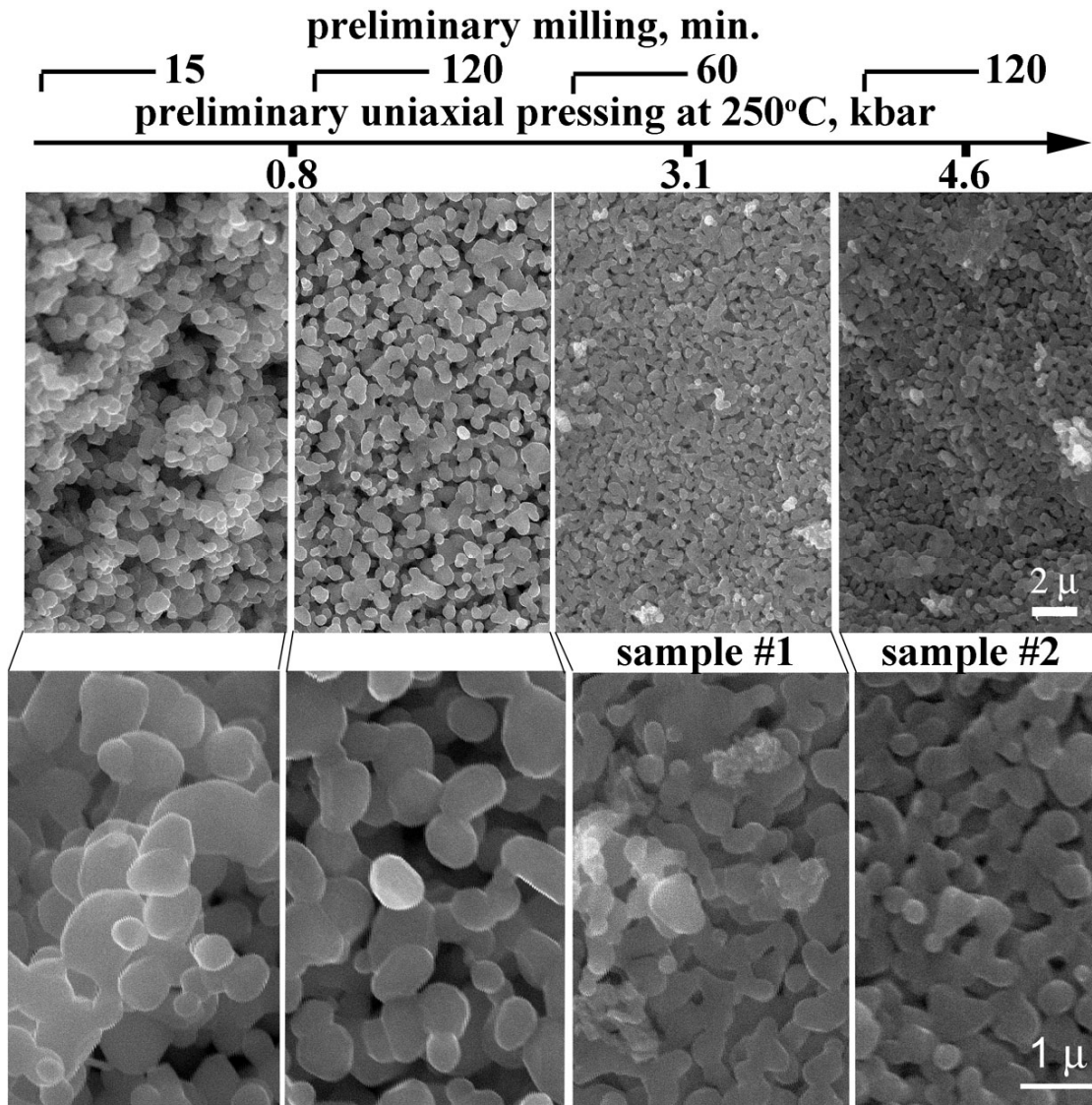


- ◆ Semiconducting behavior
- ◆ Substitution (x) increases conductivity several orders of magnitude
- ◆ No peak-like dependence of resistance on $T_{\text{crit.}}$



Microstructure

II
C(M)



SEM

Pretreatment (milling and pressing) allows to control:

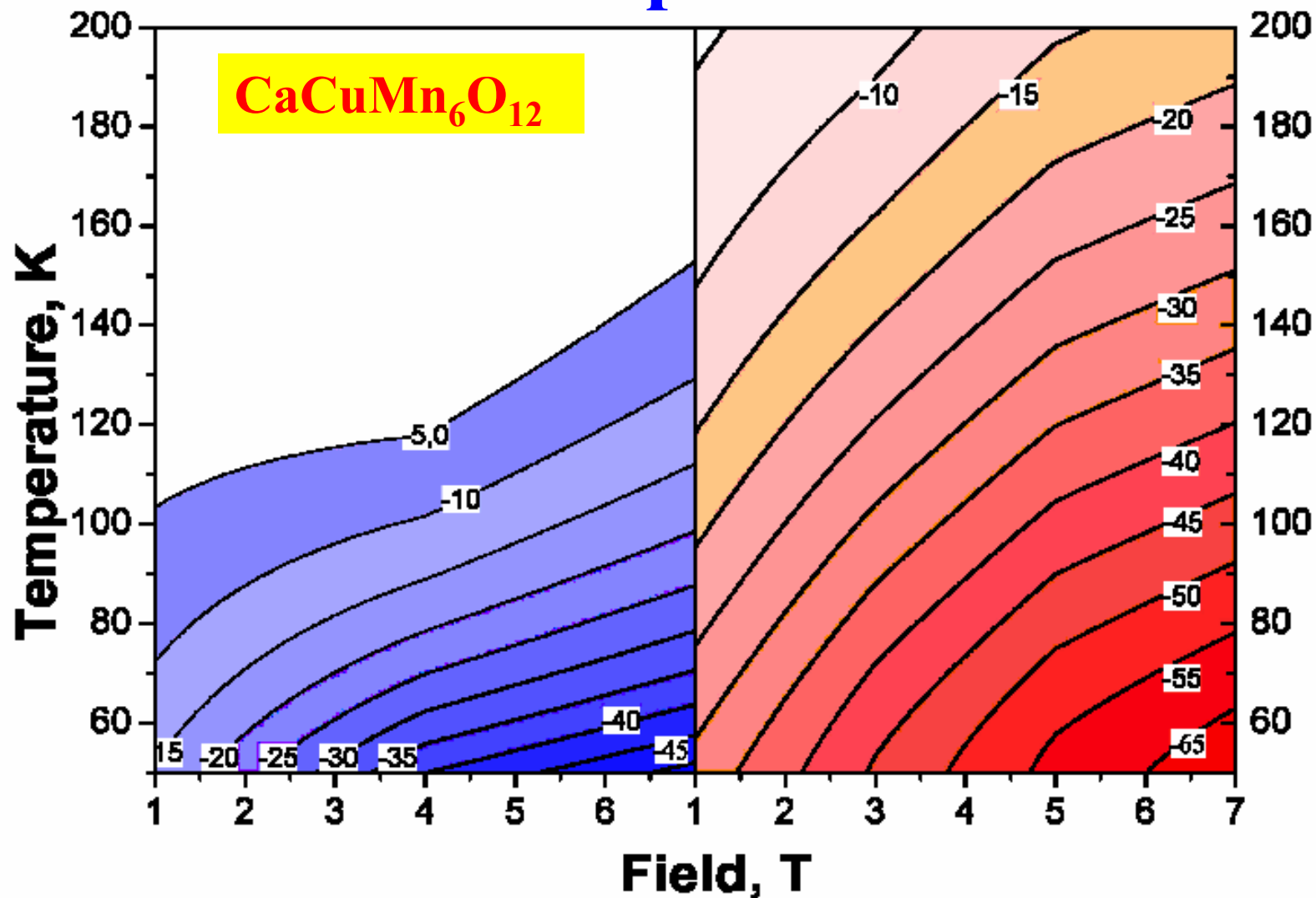
- ♦ particle size
- ♦ contact area
- ♦ porosity / density

#1 and #2 are mechanically durable

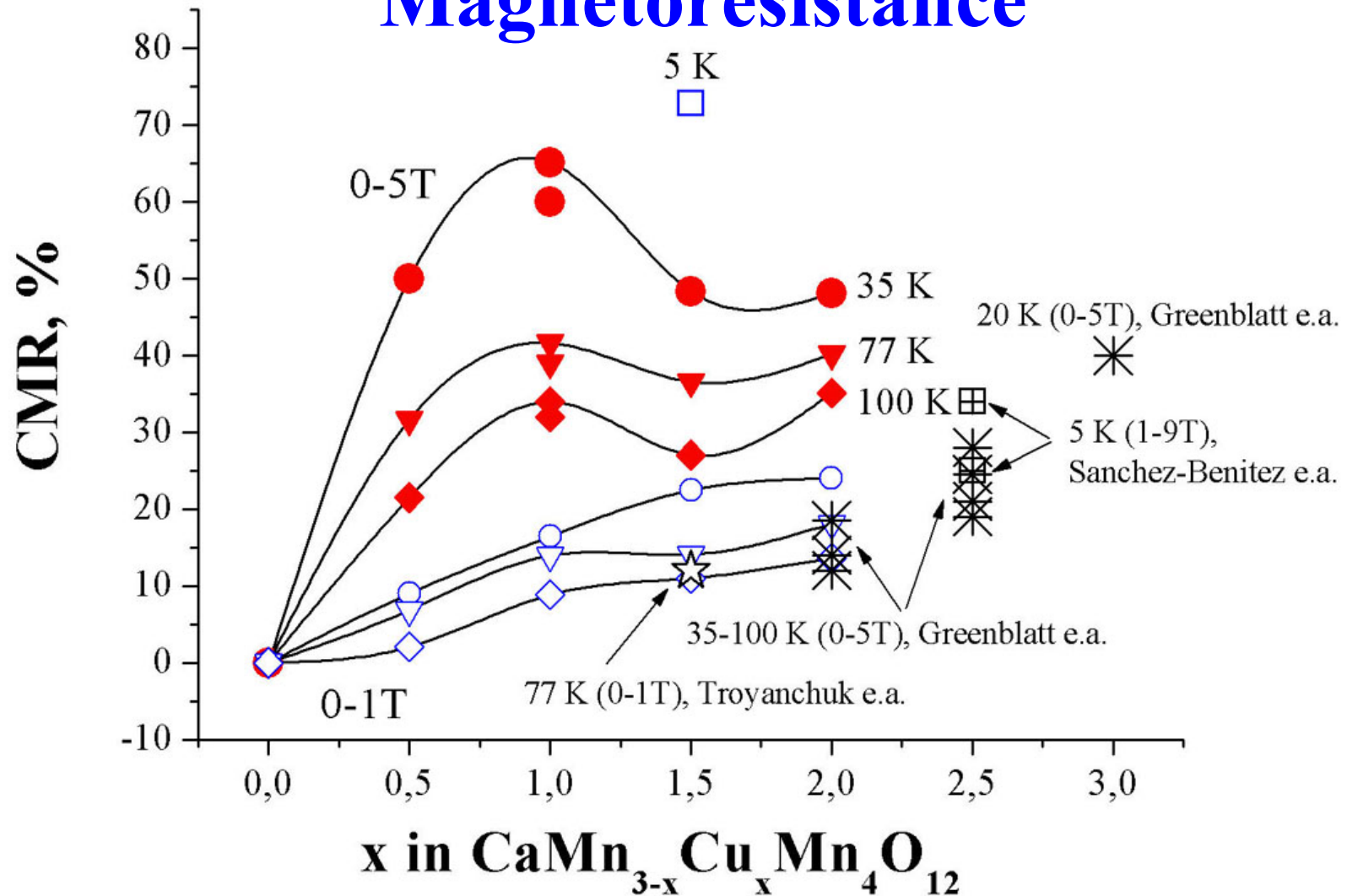
$\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$,
850°C, O₂, 50 hrs.



Микроструктура и туннельное магнетосопротивление



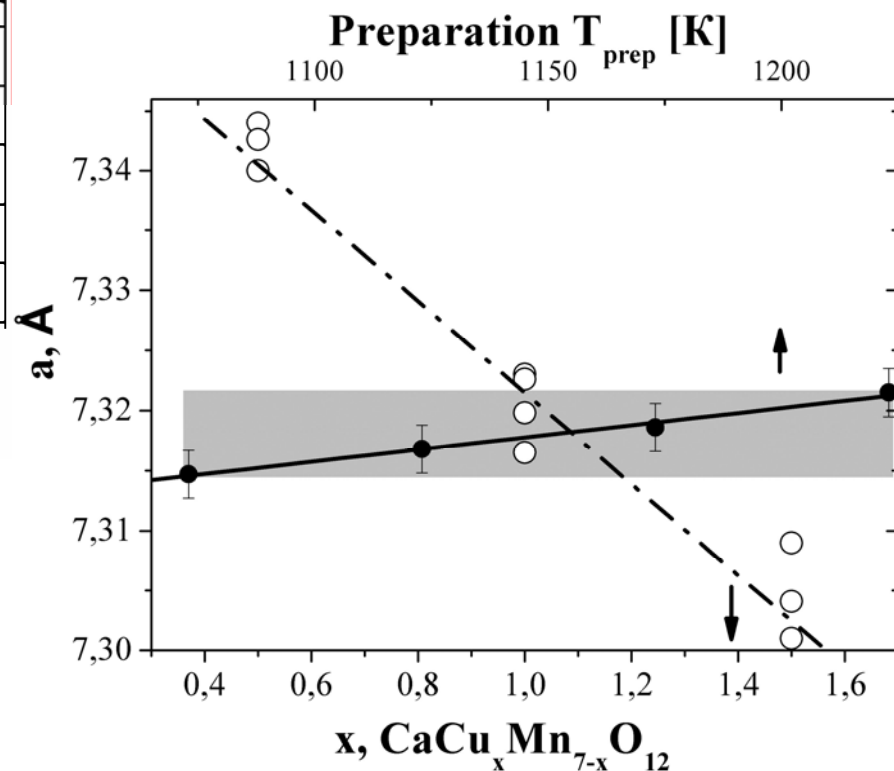
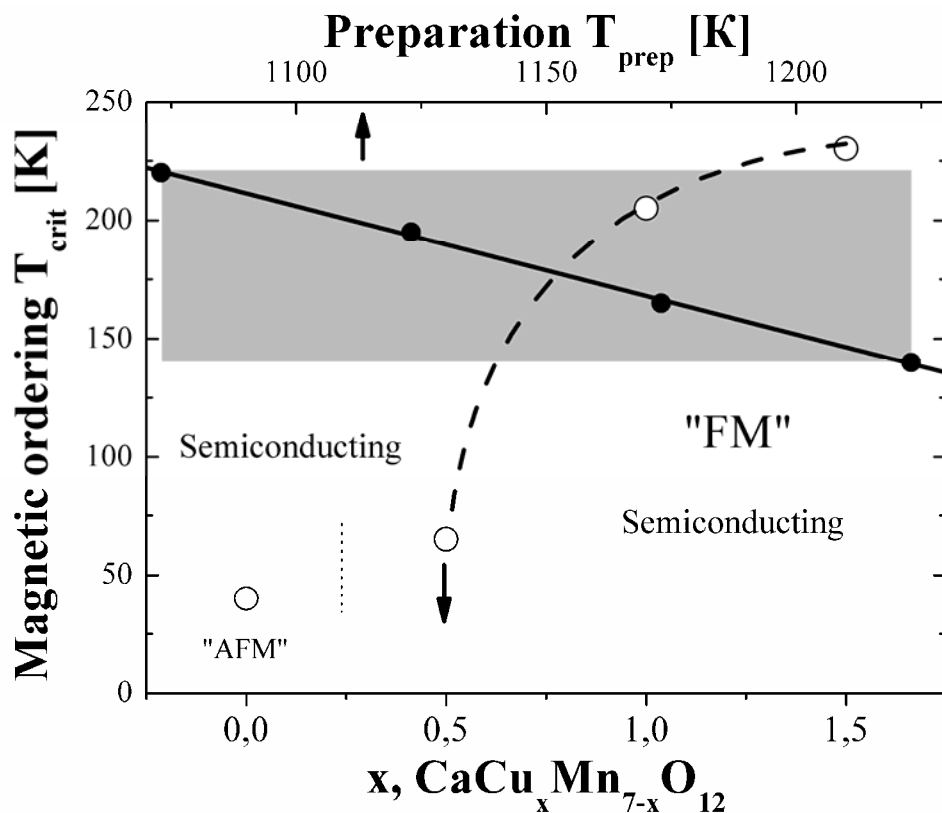
Magnetoresistance



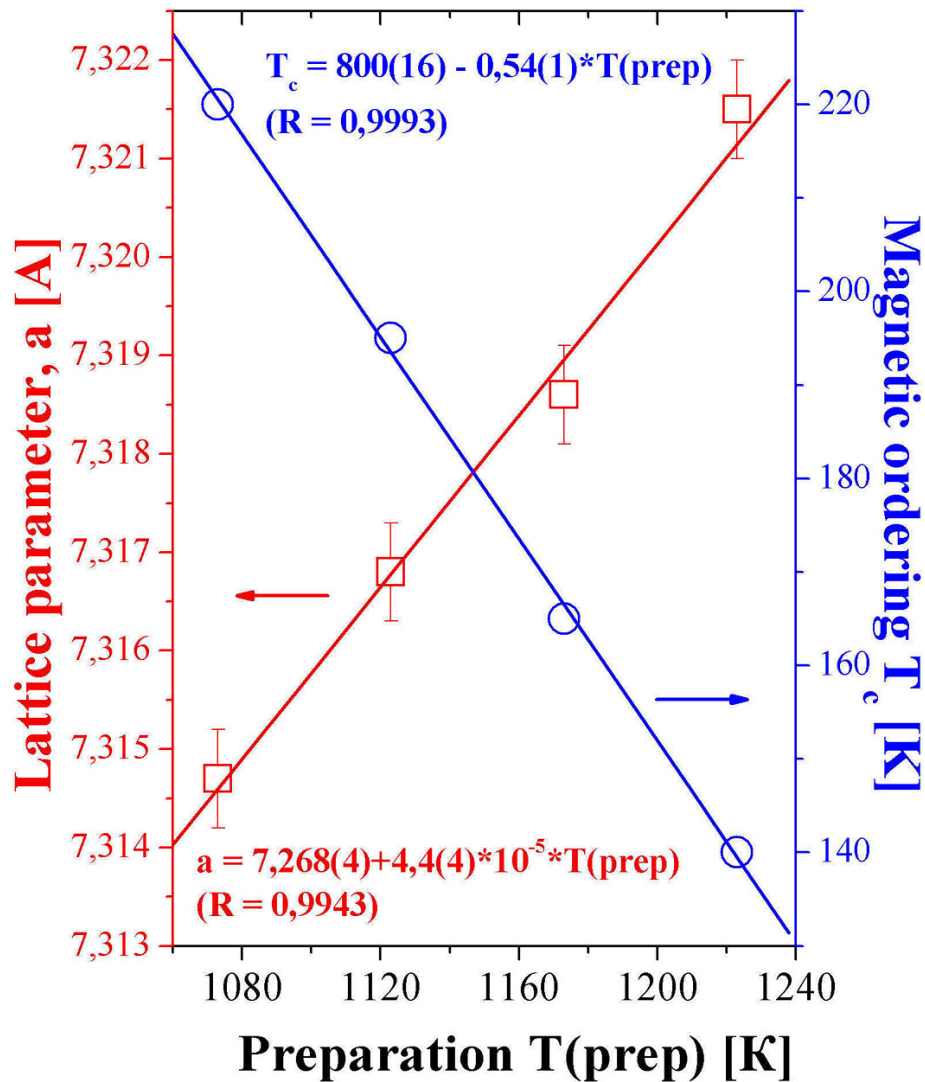
- ◆ negative MR ~70% has a maximum at $x=1.0$
- ◆ literature data are not fully consistent



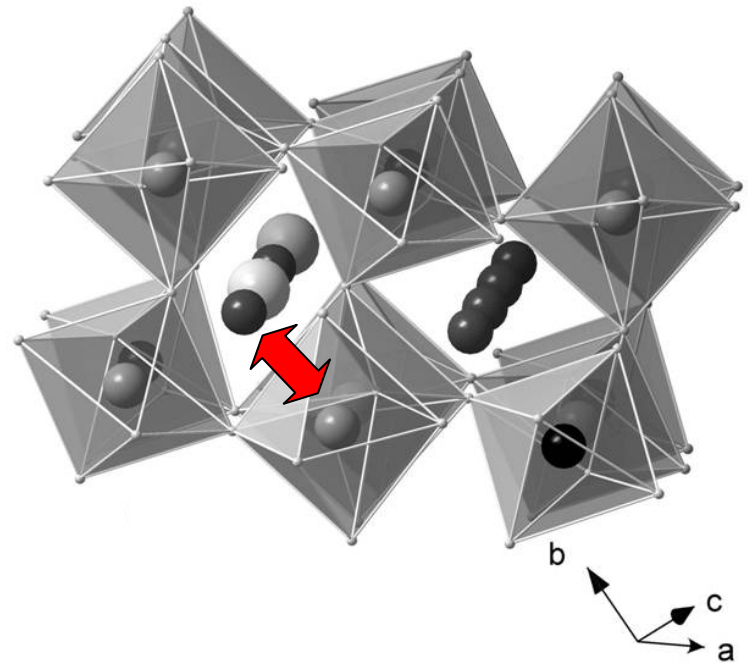
True or not true?



Correlations



Structure → a → T_{crit.}



CMR vs HTSC

	Fundamental	Engineering / Functional
• Cation composition	T_c / T_{crit}	J_c / MR
• Oxygen nonstoichiometry	$T_c / ?$	$J_c / ?$
• Microstructure		J_c / MR
• Preparation conditions	T_c / T_{crit}	J_c / MR

♦ Physical phase diagrams and reported MR values can not be directly compared

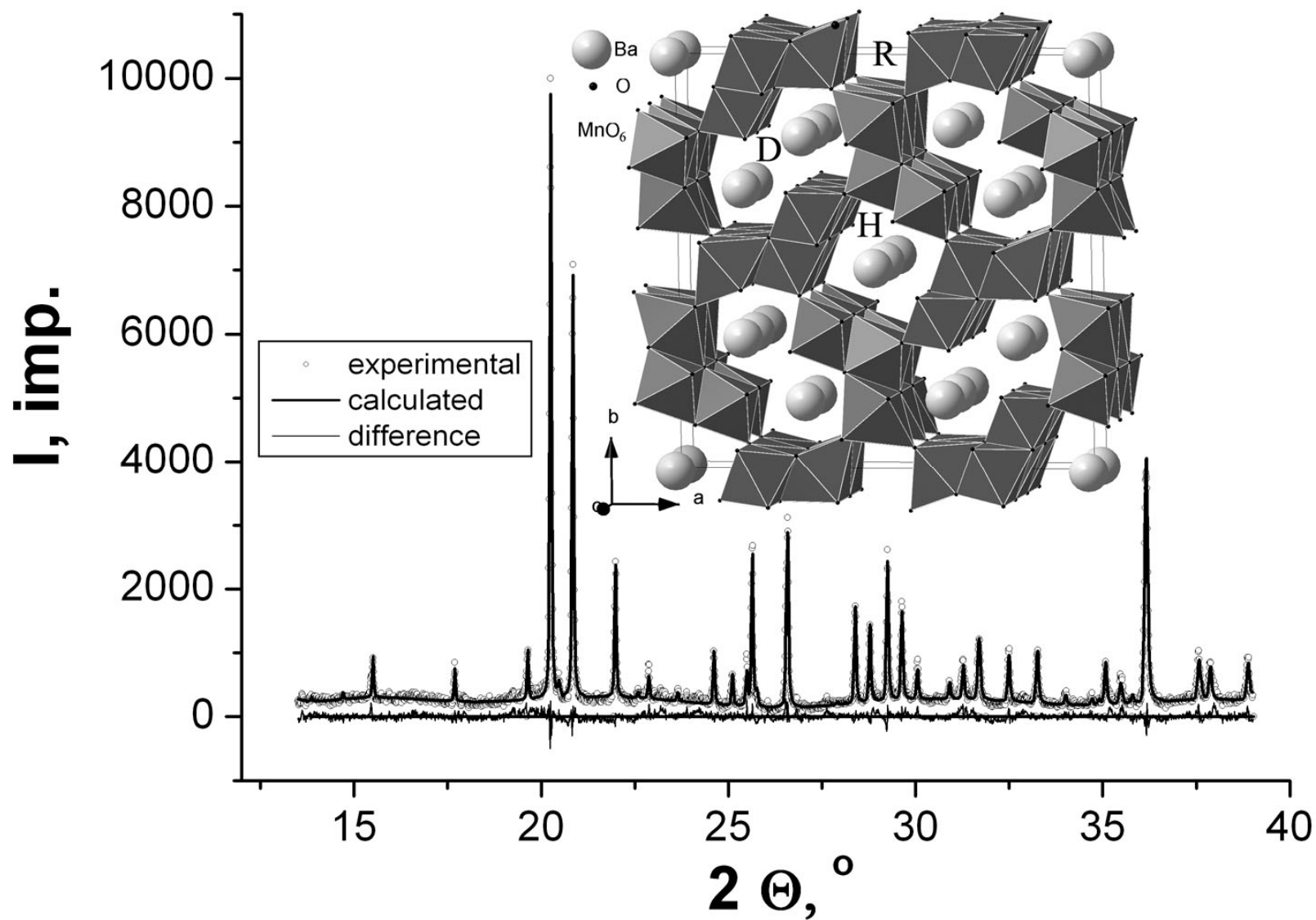


Манганиты с туннельной структурой.

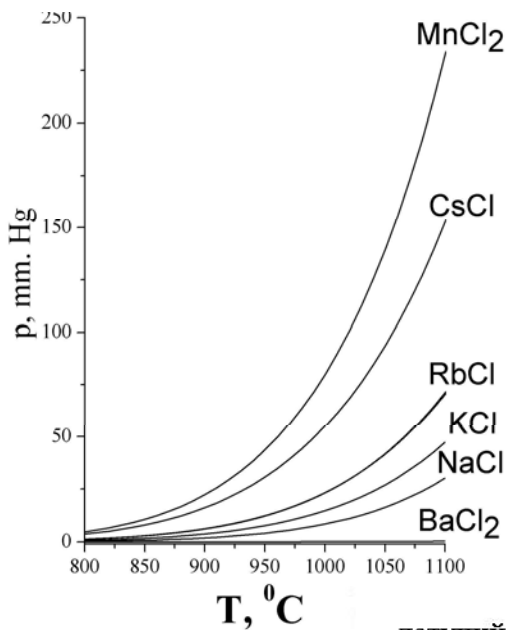
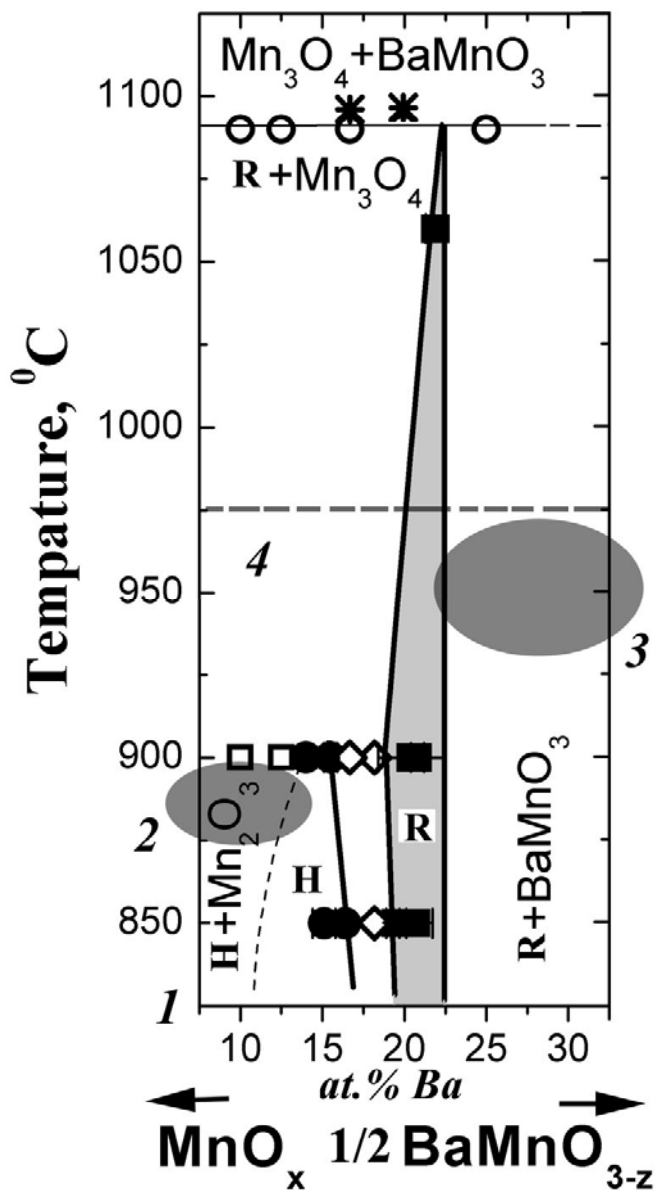
Вискеры одномерных суперионных
проводников.



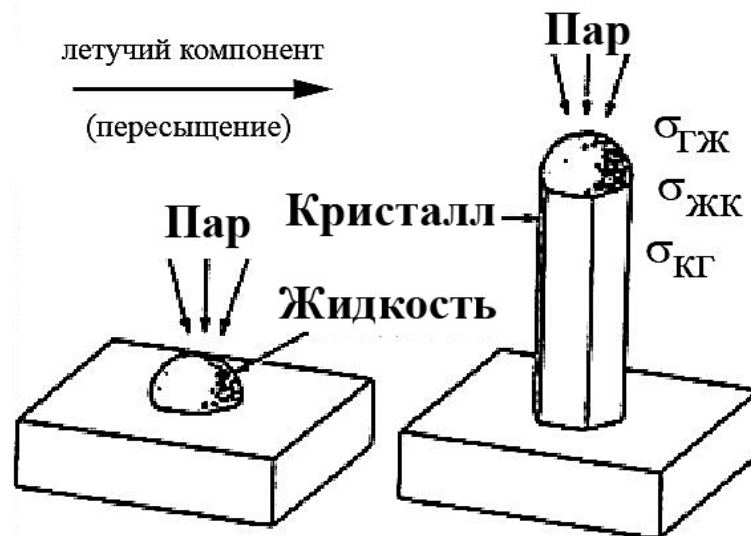
Структура



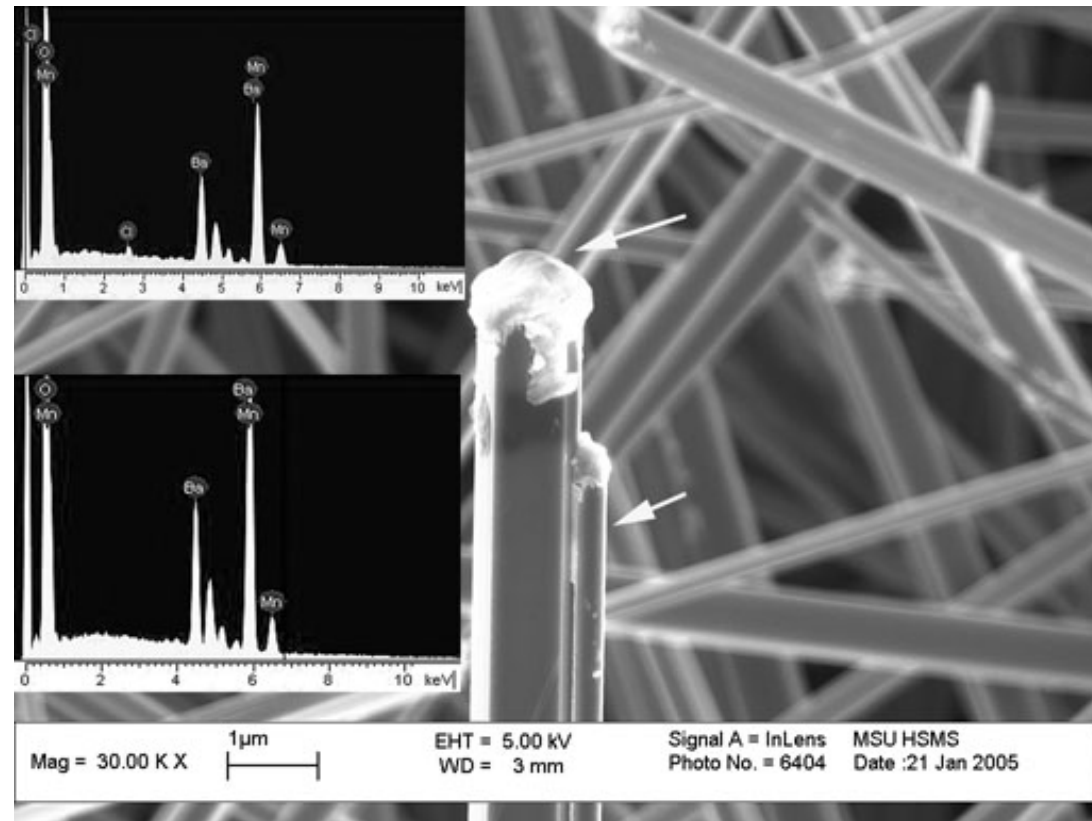
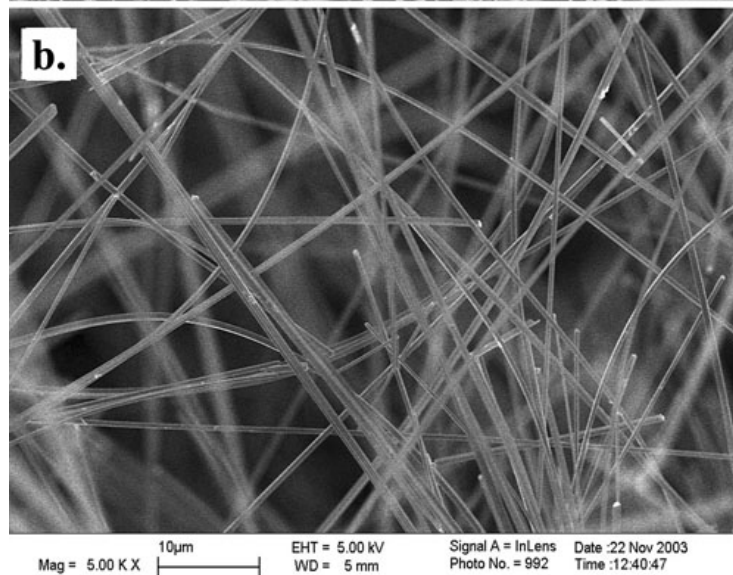
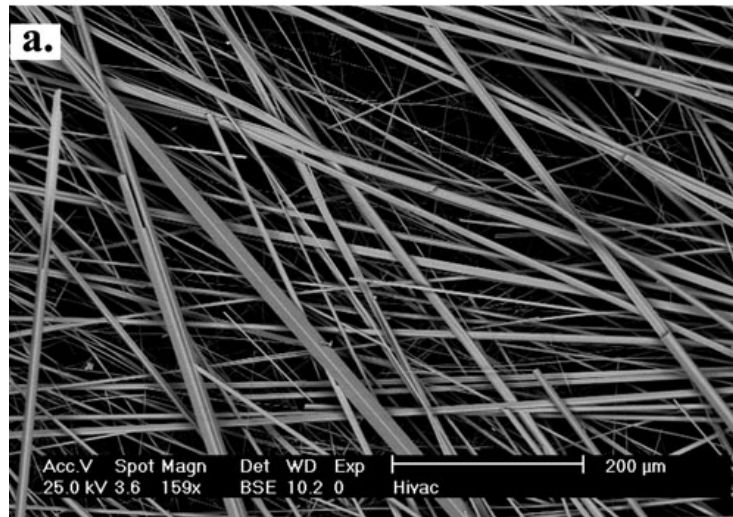
Рост вискеров



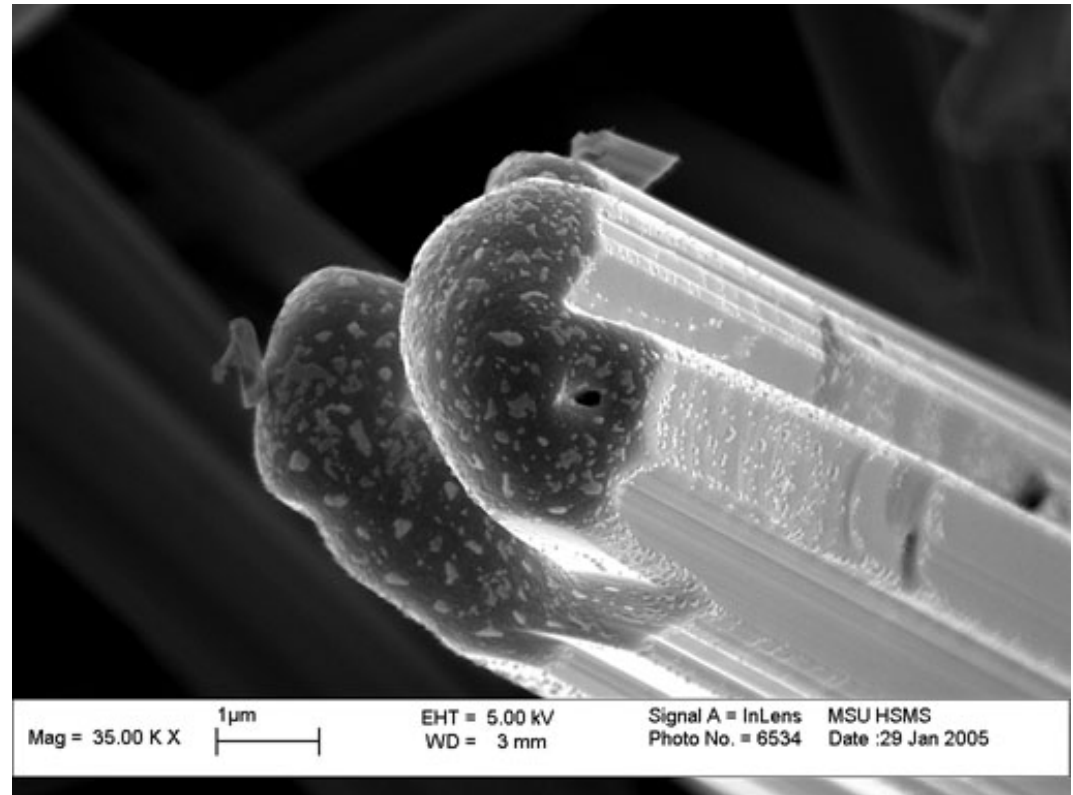
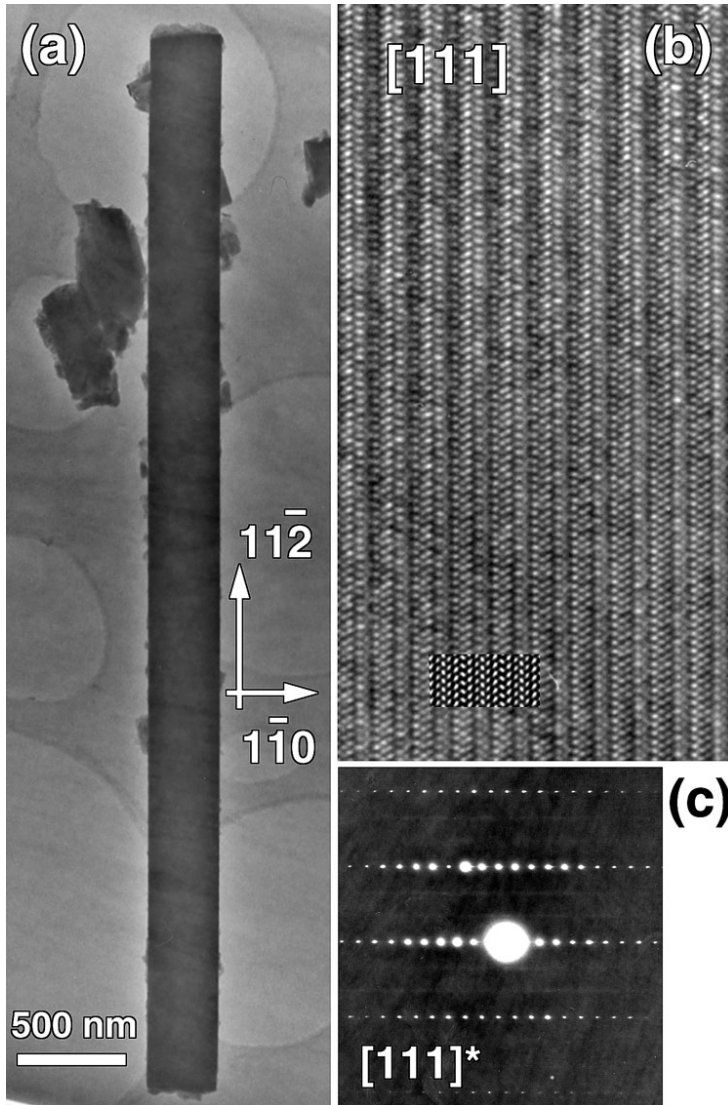
Летучесть $\text{BaCl}_2 \ll \ll$ летучести MnCl_2 :
 MnCl_2 – перенос вещества,
 BaCl_2 – капля растворителя на растущем кристалле



Морфология



Направление роста



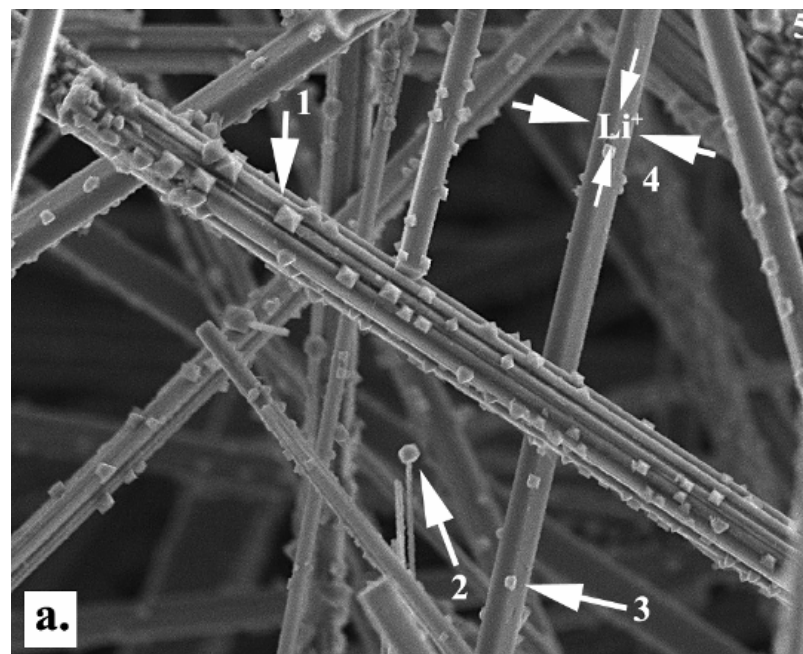
Интеркаляция лития

Table 1. Cell parameters of the $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ phase before and after lithiation in molten LiNO_3 at 300°C .

Holding time, hrs	a , Å	c , Å
0 (original $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$)	18.195(1)	2.8380(3)
$\frac{1}{2}$	18.142(4)	2.831(1)
1	18.123(5) 18.059(5)*	2.831(2) 2.8306(9)*
3**	18.092(4)	2.831(1)

* - for needles of $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ phase

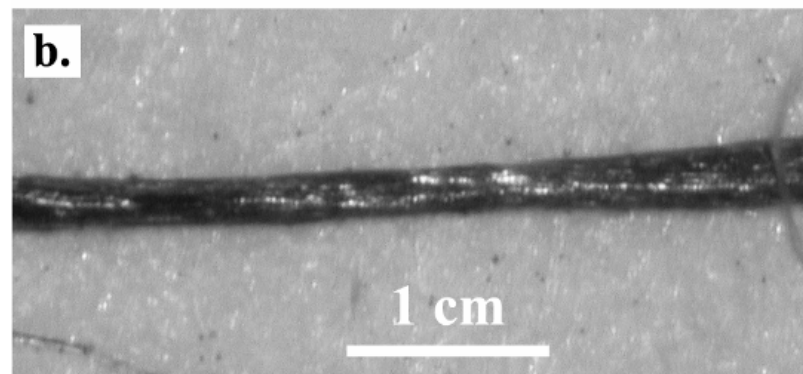
** - Li-Mn-O spinel impurity



Mag = 25.00 K X
1 μm

EHT = 5.00 kV
WD = 3 mm

Signal A = InLens
Photo No. = 1159



Благодарности

Проф. Н.Н.Олейников

Проф. Е.И.Гиваргизов

Prof. G.J.Schmitz

Prof. Y.Shiohara

А.В.Лукашин

Е.Померанцева

Д.Иткис

А.Г.Вересов

Д.Перышков

А.Синицкий

А.Григорьева

А.Елисеев

