

PACS: 74.25.Na, 74.25.Sv, 61.46.Df

В.Г. Прохоров¹, В.А. Хохлов², А.Ю. Прохоров², А.Н. Артемов²,
Н.Е. Письменова², Г.Г. Левченко²

МАГНИТНО-ПОЛЕВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КРИТИЧЕСКОГО ТОКА
В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ MgB_2 ,
ДОПИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ TiO_2 И SiC

¹Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
бульв. Акад. Вернадского, 36, г. Киев, ГСП, 03680, Украина

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 30 января 2009 года

Представлены экспериментальные исследования структуры и полевых зависимостей плотности критического тока $j_c(H,T)$ массивных поликристаллических образцов MgB_2 , допированных немагнитными наночастицами TiO_2 и SiC . Образцы изготовлены методом горячего изостатического прессования (ГИП). Структурные исследования проведены методами рентгеновской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). Показано, что образцы с добавкой TiO_2 имеют средний размер зерен 50–70 нм, а образцы с добавкой SiC – порядка 200 нм. Рассмотрена вихревая структура в образцах в различных диапазонах внешних магнитных полей. Предложена модель, объясняющая причину увеличения плотности критического тока при высоких полях в образцах MgB_2 , содержащих немагнитные наночастицы.

Ключевые слова: сверхпроводимость, магнитные свойства, MgB_2 , наночастицы, критический ток

Введение

Высокая плотность критического тока в поликристаллическом MgB_2 обусловлена тем, что на границах его зерен, как и в Nb_3Sn , происходит лишь некоторое понижение параметра порядка [1,2], тогда как в поликристаллических образцах YBCO между кристаллитами протекает джозефсоновский ток. Плотность критического тока в массивных образцах MgB_2 , изготовленных по традиционной технологии, невелика по сравнению с низкотемпературными сверхпроводниками. Это обусловлено плохими межгранульными связями и слабыми центрами пиннинга в данных материалах [3]. Сами же границы, содержащие много дислокаций, являются центрами пиннинга вихрей. «Грязь» в виде включений $Mg(B,O)$ также обеспечивает большое количество центров пиннинга. Кроме того, повышает пиннинг и искусственное введение различных наночастиц (SiC , TiO_2 , Al_2O_3 и др.) в концентрации 2–10 mol.% [4–6].

Обычно в работах представляются зависимости $j_c(H, T)$, однако при их анализе не рассматриваются особенности поведения плотности критического тока в различных диапазонах магнитных полей. В настоящей работе мы представляем экспериментальные исследования зависимостей $j_c(H, T)$, полученных из данных по намагниченности массивных образцов MgB_2 , допированных немагнитными наночастицами TiO_2 и SiC , и проводим анализ их полевого поведения.

Экспериментальные методики и образцы

Образцы изготавливали методом ГИП [4]. Предварительно компактированный порошок MgB_2 помещали в стальной контейнер, вакуумировали и прессовали под давлением 1 kbar. Отжиг проводили при $T = 940\text{--}1000^\circ\text{C}$ в течение 4 h. Допирование осуществляли путем механического смешивания исходного порошка MgB_2 с наночастицами SiC (8 at.%, 30 nm) и TiO_2 (2 at.%, 40 ± 10 nm). Рентгенограммы образцов снимали на установке ДРОН. Высокоразрешающую ТЕМ и электронную дифракцию (ED) проводили на микроскопе Philips CM300 UT-FEG с эмиссионной пушкой, работающей при 300 kV. Разрешение микроскопа составляло 0.12 nm. Все микроструктурные измерения осуществляли при комнатной температуре. Петли гистерезиса $M(H)$, из которых строились зависимости плотности критического тока j_c от величины внешнего магнитного поля H , были получены с помощью SQUID-магнетометра.

Микроструктура

На рис. 1 представлен рентгеновский спектр образца MgB_2 . Видно, что образец имеет хорошо выраженную структуру MgB_2 с небольшой примесью MgO . На рис. 2 приведен ТЕМ-снимок для образца $MgB_2 + TiO_2$, показывающий наличие двух областей с различными микроструктурами: крупнозернистой поликристаллической (средний размер зерен 50–70 nm, область A)

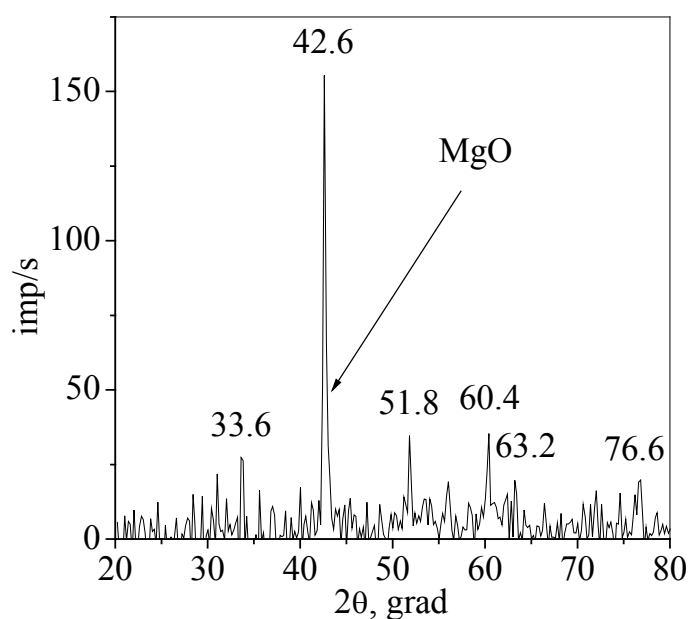


Рис. 1. Рентгенограмма MgB_2 . Числами указаны углы, при которых наблюдаются пики рассеяния MgB_2

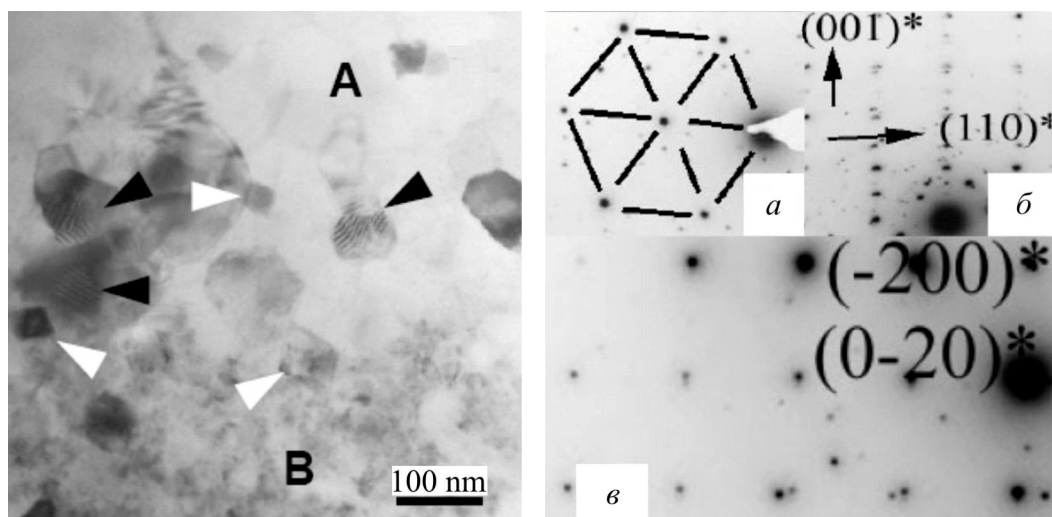


Рис. 2. Снимок ТЕМ высокого разрешения для $\text{MgB}_2 + \text{TiO}_2$. *A* и *B* обозначают области крупно- и мелкозернистой микроструктур соответственно. Черные стрелки – муаровые интерференционные полосы, белые – включения MgO

Рис. 3. Упорядоченные области электронно-дифракционного снимка: *a* – по оси $[0001]$ для зерен MgB_2 (показаны рефлексы $\{101\}$); *б* – по оси $[2-1-10]$ для накладываются зерен MgB_2 и TiB_2 (показаны рефлексы (001)); *в* – по оси $[001]$ для включений MgO

и мелкозернистой (размер зерен менее 10 nm, *B*). Электронно-дифракционная обработка ТЕМ-снимка (рис. 3,*a*) позволила обнаружить, что и большие, и малые зерна имеют одинаковую гексагональную кристаллическую решетку, которая отвечает фазе MgB_2 . Также на снимке на некоторых зернах видны муаровые интерференционные полосы (черные стрелки на рис. 2), указывающие на наличие фазы TiB_2 . Последняя является изоструктурной по отношению к MgB_2 , но имеет немного отличающиеся параметры кристаллической решетки. Это подтверждается локальным ED-снимком «муарового» зерна (см. рис. 3,*б*), на котором видно небольшое расщепление брэгговских пятен вдоль направления (001) . Кроме того, на рис. 2 видны четкие прямоугольные включения (белые стрелки), имеющие кубическую решетку (см. локальный ED-снимок на рис. 3,*в*) и идентифицированные как фаза MgO . Средний размер этих включений составляет около 50 nm. Следовательно, образец $\text{MgB}_2 + \text{TiO}_2$ имеет комбинированную микроструктуру, состоящую из мелких и крупных зерен MgB_2 , которые могут быть разделены тонкими слоями TiB_2 вдоль оси *C* и включениями MgO . Появление в образце зерен TiB_2 приводит к увеличению центров пиннинга и, как следствие, к повышению плотности критического тока. Анализ ТЕМ для образца $\text{MgB}_2 + \text{SiC}$ показал, что фаза MgB_2 имеет однородную крупнозернистую (средний размер зерна 150–200 nm) микроструктуру с маленькими включениями MgO (как и в $\text{MgB}_2 + \text{TiO}_2$).

Сверхпроводящие свойства

Зависимости плотности критического тока от внешнего магнитного поля и температуры были получены в модели Бина из петель гистерезиса образцов MgB_2 , $MgB_2 + TiO_2$ и $MgB_2 + SiC$ [7] по формуле [8]:

$$j_c(H) = 20\Delta m / V(a(1 - a/3b)). \quad (1)$$

Здесь Δm – ширина петли гистерезиса в поле H , V – объем образца, a и b – размеры образца ($a < b$). Внешнее поле направлено вдоль длинной оси образца.

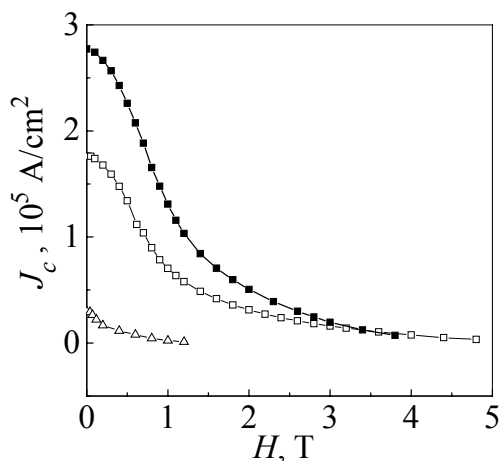


Рис. 4. Зависимости плотности критического тока от величины магнитного поля для исследованных образцов при $T = 15$ К: \square – $MgB_2 + SiC$, Δ – MgB_2 , \blacksquare – $MgB_2 + TiO_2$

На рис. 4 представлены зависимости $j_c(H)$, полученные при $T = 15$ К для исследованных образцов. Здесь же показаны данные для чистого образца MgB_2 , изготовленного по той же технологии. Отметим, что образцы с добавками TiO_2 имеют большую плотность критического тока, чем для чистого MgO_2 , содержащего добавки SiC . Это обусловлено, вероятно, тем, что образец с TiO_2 имеет более мелкодисперсную структуру.

Для удобства обработки полученных результатов и сравнения их с данными других работ кривые $j_c(H, T)$ перестроены в зависимости $j_c(H)/j_c(0)$ при температурах 5; 15 и 25 К в двойном логарифмическом масштабе (рис. 5). Как видно из рисунка, для всех образцов в интервале полей от 0 до некоторого значения H_m нормированная плотность критического тока практически не зависит от поля H (область индивидуального пиннинга вихрей). В полях выше H_m кривые $(j_c/j_0)(H)$ показывают экспоненциальную зависимость, которую можно описать соотношением

$$j_c(H, T) = j_c(0, T) \exp(-H / H_0) + const. \quad (2)$$

Подобная зависимость наблюдалась в работе [9]. Пример подгонки одной из кривых приведен на рис. 6. При $H > H_1$ экспоненциальная зависимость $j_c(H, T)/j_c(0, T)$ переходит в другую экспоненциальную зависимость, при этом показатель степени уменьшается.

Плотность критического тока определяется конкуренцией плотности тока разрыва наиболее слабых связей в перколяционной сетке протекательных кластеров j_c^{break} и плотностью тока депиннинга вихрей j_c^{depin} [10]. При малых полях H , когда на зависимости $j_c(H, T)/j_c(0, T)$ мы наблюдаем «полочку»,

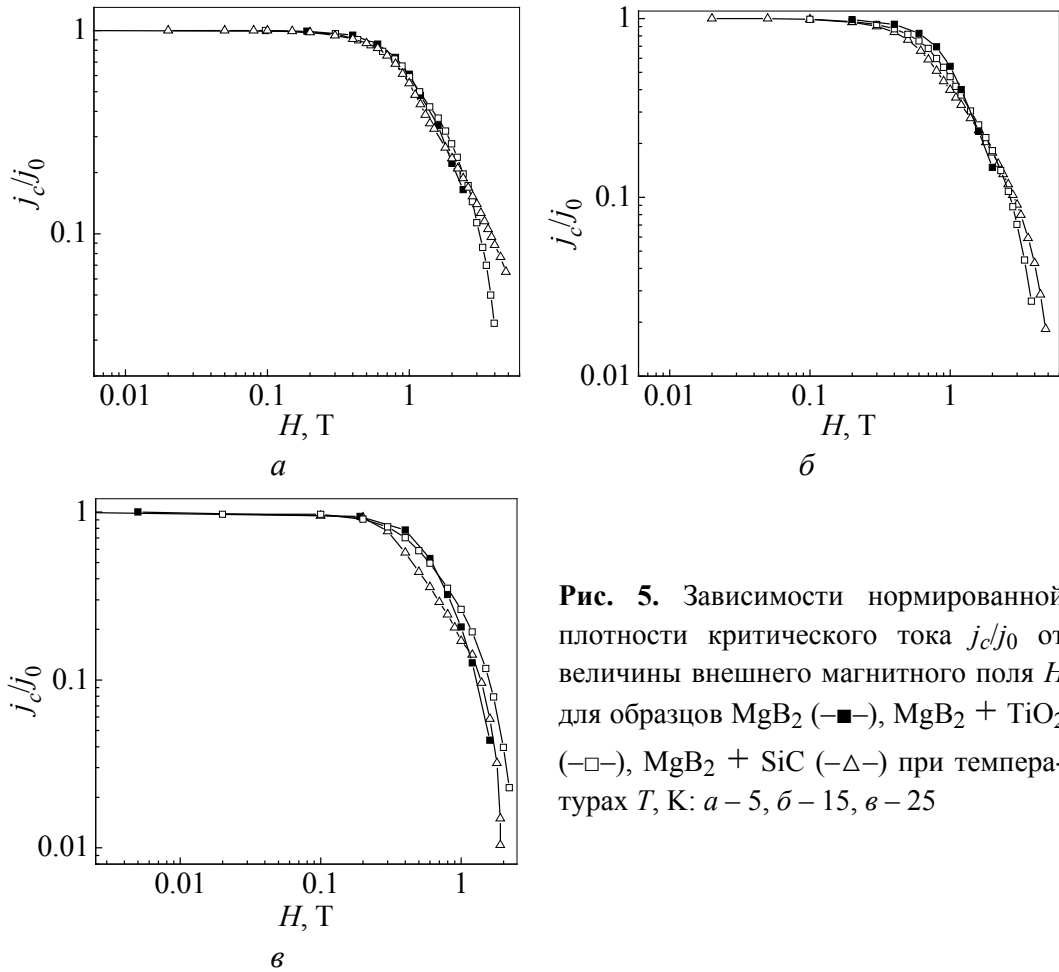


Рис. 5. Зависимости нормированной плотности критического тока j_c/j_0 от величины внешнего магнитного поля H для образцов MgB_2 (—■—), $\text{MgB}_2 + \text{TiO}_2$ (—□—), $\text{MgB}_2 + \text{SiC}$ (—△—) при температурах T , К: $a - 5$, $б - 15$, $в - 25$

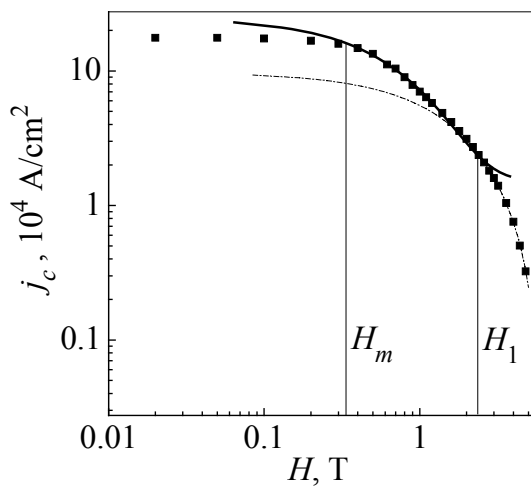


Рис. 6. Пример подгонки зависимости $j_c(H, T)$ для образца $\text{MgB}_2 + \text{SiC}$: ■ — $j_c(H)$, $T = 15$ К; — — $j_c = 2.3 \cdot 10^5 \exp(-H/0.7) + C$; - - - — $j_c = 1 \cdot 10^5 \exp(-H/1.87) + C$

$j_c^{\text{depin}} > j_c^{\text{break}}$, и поэтому в данной области полей можно считать, что плотность критического тока образца определяется величиной j_c^{break} , т.е. здесь пиннинг сильный и индивидуальный. При $H \geq H_m$ значение j_c будет определяться величиной j_c^{depin} . К сожалению, теория, описывающая магнитно-полевые зависимости плотности критического тока в MgB_2 , в литературе отсутствует.

Как следует из рис. 5, зависимости $j_c(H, T)/j_c(0, T)$ можно разделить на три четко различающиеся области: 1) индивидуального пиннинга ($H \leq H_m$), 2) формирования

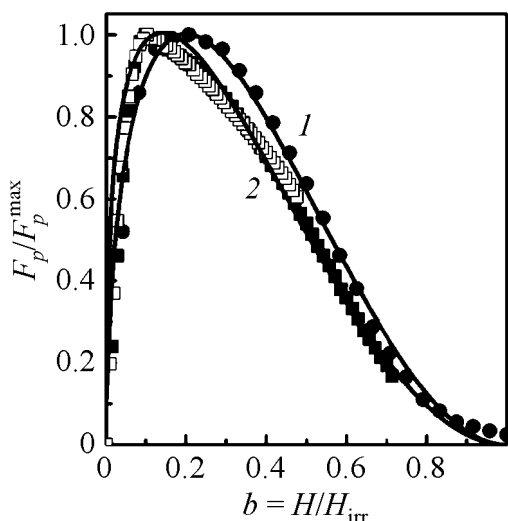


Рис. 7. Магнитно-полевые зависимости приведенной плотности силы пиннинга для образца $\text{MgB}_2 + \text{SiC}$ при 5 (\square), 15 (\blacksquare) и 25 (\bullet) К: 1 – $b^{0.5}(1-b)^2$, 2 – $b^{0.3}(1-b)^2$

вихревой решетки (экспоненциальная зависимость $j_c(H,T)/j_c(0,T)$) и 3) плотной упаковки вихрей (большие поля) (экспоненциальная зависимость с меньшим показателем). Во второй области при формировании решетки вихрей часть из них попадает внутрь кристаллита и удерживается в решетке за счет не сил пиннинга, а энергии взаимодействия между ними и уже запиннированными вихрями. В объемном образце MgB_2 пиннинг вихрей, ввиду их большой протяженности, на различных участках может осуществляться разными механизмами (границами зерен, всевозможными включениями и т.д.). Однако решетка вихрей все равно формируется их электромагнитным взаимодействием, а магнитно-полевая зависимость плотности критического тока подчиняется уравнению (2). Здесь мы можем только отметить, что показатель экспоненты при повышении температуры уменьшается.

По результатам исследований $M(T,H)$ при охлаждении в магнитном поле и без него для обоих образцов были построены зависимости силы пиннинга F_p от приведенного магнитного поля, $b = H/H_{itr}$ (рис. 7). Как правило, полевая зависимость F_p для сверхпроводников 2-го рода следует закону скейлинга $F_p \sim b^p(1-b)^q$ с максимумом при $b_{\text{peak}} = p/(p+q)$, который определяется микроструктурой образца и механизмом пиннинга [11]. Недавно было показано, что для MgB_2 , допированного SiC, характерна зависимость $F_p(b) \sim Ab^{0.5}(1-b)^2$ во всей области температур, где A – некоторый численный множитель. Сплошные линии на рис. 7 – это те же кривые с $A = 3.3 \cdot 10^9$; $1.8 \cdot 10^{10}$ и $3.4 \cdot 10^{10}$ при $T = 25$; 15 и 5 К соответственно. Видно, что экспериментальная кривая хорошо совпадает с теоретической при $T = 25$ К и существенно отклоняется от нее (особенно в низкополевой области) при $T = 15$ и 5 К. Можно предположить, что механизм пиннинга потока должен меняться при понижении температуры. Более подробный анализ влияния структуры образца на F_p дан в работе [12].

Чтобы понять роль наночастиц в зависимости плотности критического тока от поля, сделаем простые оценки. Площадь введенных наночастиц в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, по порядку величины составляет 10^3 nm^2 или 10^{-11} cm^2 . В поле порядка 2 Т, где и происходит для наших образцов переход $j_c(H)$ от одной экспоненциальной зависимости к другой, через такую площадку проходит поток примерно $10^{-7} \text{ Gs} \cdot \text{cm}^2$, что по порядку величины соответствует одному кванту потока. Это означает, что размер

вихревой решетки (экспоненциальная зависимость $j_c(H,T)/j_c(0,T)$) и 3) плотной упаковки вихрей (большие поля) (экспоненциальная зависимость с меньшим показателем). Во второй области при формировании решетки вихрей часть из них попадает внутрь кристаллита и удерживается в решетке за счет не сил пиннинга, а энергии взаимодействия между ними и уже запиннированными вихрями. В объемном образце MgB_2 пиннинг вихрей, ввиду их большой протяженности, на различных участках может осуществляться разными механизмами (границами зерен, всевозможными включениями и т.д.). Однако решетка вихрей все равно формируется их электромагнитным взаимодействием, а магнитно-полевая зависимость плотности критического тока подчиняется уравнению (2). Здесь мы можем только отметить, что показатель экспоненты при повышении температуры уменьшается.

включений при таких условиях по порядку величины совпадает с периодом вихревой решетки, т.е. практически каждое включение захватывает хотя бы один вихрь.

Далее оценим относительную площадь включений в проекции на плоскость, перпендикулярную магнитному полю. Она даст нам относительное количество вихрей, захваченных включениями. Обозначим буквой d толщину пленки. Разобьем объем образца на кубические ячейки со стороной l . Будем полагать, что включения распределены по объему образца равномерно. В этих предположениях относительная площадь включений равна вероятности того, что в столбце с планарной координатой \mathbf{r} будет присутствовать хотя бы одно включение. Вероятность того, что ячейка с координатой \mathbf{r} в слое m содержит включение, равна их объемной концентрации p . Вероятность отсутствия включения в ячейке равна соответственно $1 - p$. Для получения вероятности того, что в столбце содержится хотя бы одно включение, нужно из полной вероятности всех событий, равной 1, вычесть вероятность того, что в столбце отсутствуют включения. В результате получим относительную площадь включений $1 - (1 - p)^{d/l}$. При толщине образца 3 nm второй член пренебрежимо мал. Это значит, что практически все вихри, пронизывающие образец, захвачены включениями.

На основании приведенных оценок мы можем сделать некоторые заключения относительно влияния немагнитных включений на величину пиннинга и, следовательно, критического тока. В слабых магнитных полях пиннинг является индивидуальным, и наночастицы SiC и TiO₂ какой-либо заметной роли не играют. В сильных магнитных полях порядка 2 Т магнитные вихри в образце начинают взаимодействовать друг с другом и образуют довольно жесткую вихревую решетку. Поэтому при отсутствии включений вихри не могут занять наиболее энергетически выгодные для каждого из них состояния из-за жесткости решетки и цепляются за вершины потенциального рельефа. С увеличением поля это ведет к значительному уменьшению величины пиннинга и, соответственно, критического тока. При наличии включений картина существенно изменяется. Как следует из оценок, все вихри захвачены включениями. Поскольку размер включений большой (порядка периода решетки), каждый захваченный ими вихрь может занять положение с низкой энергией, и потребуются приложить большую силу, чтобы сорвать его с этого центра. Поэтому сила пиннинга будет больше, чем в отсутствие включений. Мы полагаем, что такой механизм и является ответственным за увеличение значения критического тока, а также за переход от одной экспоненциальной зависимости $j_c(H, T)/j_c(0, T)$ к другой в образцах, допированных несверхпроводящими наночастицами.

Выводы

В результате проведенных исследований поликристаллических образцов MgB₂ были определены три области магнитно-полевой зависимости норми-

рованної щільності критичного струму: 1) індивідуального піннінга вихревої решітки, 2) формування вихревої решітки і 3) щільної упаковки вихревої решітки, де формується жорстка решітка і критичний струм визначається колективним піннінгом. Представлено модель, що пояснює причину збільшення щільності критичного струму при високих полях в зразках, що містять немагнітні включення.

1. *D. Larbalester et al.*, Nature **410**, 186 (2001).
2. *D. Derd-Hugnes*, Phil. Mag. **55**, 459 (1987).
3. *M. Eisterer*, Supercond. Sci. Technol. **20**, R47 (2007).
4. *P. Mikheenko, E. Martinez, A. Bevan, J.S. Abell, J.L. MacManus-Driscoll*, Supercond. Sci. Technol. **20**, 3264 (2007).
5. *S.X. Dou, S. Soltanian, J. Horvat, X.L. Wang, S.H. Show, M. Ionescu, H.K. Liu, P. Munroe, M. Tomsic*, Appl. Phys. Lett. **81**, 3419 (2002).
6. *Q.W. Yao, X.L. Wang, J. Horvat, S.X. Dou*, Physica **C402**, 28 (2004).
7. *J.S. Park, G.H. Kim, Y.P. Lee, V.L. Svetchnikov, V.G. Prokhorov, J.H. Kang, V.A. Khokhlov, P. Mikheenko*, J. Korean Phys. Soc. **53**, 1498 (2008).
8. *C.P. Bean*, Rev. Mod. Phys. **36**, 31 (1964).
9. *R.V. Viznichenko, A.A. Kordyuk et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 4360 (2003).
10. *Э.Ф. Паушицкий, В.И. Вакарюк, С.М. Рябченко, Ю.Ф. Федотов*, ФНТ **27**, 131 (2001); *T.C. Shields, K. Kawano, D. Holdom, J.S. Abell*, Supercond. Sci. Technol. **15**, 2002 (2002).
11. *W.A. Fietz, W.W. Webb*, Phys. Rev. **178**, 657 (1969).
12. *V.G. Prokhorov, G.G. Kaminsky, V.L. Svetchnikov, J.S. Park, T.W. Eom, Y.P. Lee, J.-H. Kang, V.A. Khokhlov, P. Mikheenko*, Fiz. Nizk. Temp. **35**, 560 (2009).

В.Г. Прохоров, В.О. Хохлов, А.Ю. Прохоров, А.М. Артемов, Н.С. Письменова, Г.Г. Левченко

МАГНІТНО-ПОЛЬОВІ ЗАЛЕЖНОСТІ КРИТИЧНОГО СТРУМУ В ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ЗРАЗКАХ MgB_2 , ДОПІЙОВАНИХ НАНОЧАСТИНКАМИ TiO_2 І SiC

Представлено експериментальні дослідження структури і польових залежностей густини критичного струму $j_c(H, T)$ масивних полікристалічних зразків, допійованих наночастинками TiO_2 і SiC . Зразки виготовлялися методом гарячого ізостатичного пресування. Структурні дослідження проводилися методами рентгенівської спектроскопії і електронної мікроскопії, що просвічує (ТЕМ). Показано, що зразки з добавкою TiO_2 мають середній розмір зерен 50–70 nm, а зразки з добавкою SiC – близько 200 nm. Розглядається вихрова структура у зразках в різних діапазонах зовнішніх магнітних полів. Запропонована модель, що пояснює причину збільшення густини критичного струму при високих полях у зразках MgB_2 , що містять немагнітні наночастки.

Ключові слова: надпровідність, магнітні властивості, MgB_2 , наночастки, критичний струм

V.G. Prokhorov, V.A. Khokhlov, A.Yu. Prokhorov, A.N. Artemov, N.E. Pismenova,
G.G. Levchenko

MAGNETIC FIELD DEPENDENCES OF CRITICAL CURRENT
IN POLYCRYSTALLINE MgB₂ SAMPLES DOPED
WITH NANOPARTICLES OF TiO₂ AND SiC

The structure and the field dependences of the critical-current density $j_c(H, T)$ for bulk polycrystalline MgB₂ samples doped with nonmagnetic nanoparticles of TiO₂ and SiC have been studied experimentally. The samples were prepared by the method of hot isostatic pressing. The structure was studied by X-ray spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM). It is shown that for the TiO₂-doped samples the average particle size makes 50–70 nm, that of the SiC-doped samples – 200 nm. Vortex structure of the samples in various external magnetic fields has been considered. A model has been proposed to explain the reason of critical-current density increase in MgB₂ samples with nonmagnetic nanoparticles in high fields.

Keywords: superconductivity, magnetic properties, MgB₂, nanoparticles, critical current

Fig. 1. X-ray pattern for MgB₂. The numerals stand for angles with which MgB₂ scattering is peaking

Fig. 2. High-resolution TEM picture for MgB₂ + TiO₂. *A* and *B* denote regions of coarse- and fine-grained microstructures, respectively. Black arrows – moire interference bands, white – inclusions of MgO

Fig. 3. The ordered regions on electron-diffraction pattern: *a* – along axis [0001] for MgB₂ grains (reflexes {101} are shown); *б* – along axis [2-1-10] for superimposing grains of MgB₂ and TiB₂ (reflexes (001) are shown); *в* – along axis [001] for inclusions of MgO

Fig. 4. Critical-current density as a function of magnetic field for $T = 15$ K: □ – MgB₂ + SiC, Δ – MgB₂, ■ – MgB₂ + TiO₂

Fig. 5. Dependences of normalized critical-current density j_c/j_0 on value of external magnetic field H for MgB₂ (—■—), MgB₂ + TiO₂ (—□—), MgB₂ + SiC (—Δ—) samples for temperatures T , K: *a* – 5, *б* – 15, *в* – 25

Fig. 6. An example of fitting the dependence $j_c(H, T)$ for MgB₂ + SiC sample: ■ – $j_c(H)$, $T = 15$ K; — — $j_c = 2.3 \cdot 10^5 \exp(-H/0.7) + C$; - - - - $j_c = 1 \cdot 10^5 \exp(-H/1.87) + C$

Fig. 7. Magnetic field dependences of the reduced density of pinning force for MgB₂ + SiC sample for 5 (—□—), 15 (—■—) and 25 (—●—) K: 1 – $b^{0.5}(1-b)^2$, 2 – $b^{0.3}(1-b)^2$