

Верхнее критическое поле ячеистого диборида магния

V. A. Гриненко¹⁾

Российский научный центр “Курчатовский Институт”, 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 21 марта 2007 г.

После переработки 2 мая 2007 г.

Получен ячеистый сверхпроводящий материал, состоящий из тонких (1–20 мкм) слоев MgB_{2-x} и гранул Mg размером около 100 мкм. T_c этого сверхпроводника падает с уменьшением толщины слоев MgB_{2-x} . В дибориде магния при отсутствии внедренных примесей наблюдалось постепенное изменение кривизны температурной зависимости верхнего критического поля $H_{c2}(T)$ от отрицательной до ярко выраженной положительной при уменьшении T_c образцов от 38 до 36 К.

PACS: 74.25.Op, 74.70.Ad

Известно, что сверхпроводники с дефектной кристаллической структурой могут обладать критическими полями, превышающими H_{c2} чистого материала. Особенно сильно данный эффект проявляется в двухщелевых сверхпроводниках, в частности, в дибориде магния [1]. На сегодняшний день максимальные критические поля $H_{c2}(0)$ в поликристаллическом массивном дибориде магния достигают 30–40 Тл [2–5]. В работе [6] было показано что это не предел и подбором определенного типа примесей $H_{c2}(0)$ в MgB_2 может достигнуть параметра H_{c2} (~ 70 Тл). Поиск новых методов создания дефектов кристаллической структуры в дибориде магния для повышения H_{c2} имеет большое значение для практического применения данного материала.

Ранее нами было обнаружено, что в процессе термической обработки в условиях избытка магния между исходными кристаллитами MgB_2 формируется новая фаза диборида магния с пониженной T_c [7]. Уменьшение параметра кристаллической решетки **a** (в плоскости атомных слоев) и избыток Mg дали основания полагать, что фаза с пониженной T_c представляет собой диборид магния с вакансиями бора (MgB_{2-x}). Поскольку подрешетка бора играет основную роль в сверхпроводимости MgB_2 [8], вакансии бора могут существенно влиять на критические параметры сверхпроводника. Исследование сверхпроводящих свойств и структуры новой фазы было затруднено двухфазностью образцов. Для того чтобы изучить критические поля и токи в этой фазе, был разработан метод синтеза ячеистого однофазного диборида магния диффузией Mg в слои бора различной толщины [9]. Синтезированный материал состоит из частиц Mg со средним размером $L \sim 100$ мкм, по-

крытих тонкими слоями MgB_{2-x} толщиной d_s от 1 до 20 мкм. Измерения температурных зависимостей намагниченности образцов во внешнем поле 0.3 мТл показало, что с уменьшением толщины слоев сверхпроводника T_c образцов монотонно уменьшается от ~ 38 К при 20 мкм до 30 К при 1 мкм. Ширина сверхпроводящего перехода ΔT , определенная по разнице температур на уровне 0.1 и 0.9 от максимального значения намагниченности, составляет менее 1 К для больших d_s и менее 2 К для образцов с толщиной слоев $d_s \sim 1$ мкм. Относительно небольшая величина ΔT свидетельствует о фазовой однородности ячеистого диборида магния [10].

На рис.1 показано изменение параметров кристаллической решетки в плоскости атомных слоев **a**, между слоями **c**, и полуширины на полувысоте FWHM рентгеновского рефлекса [110] в зависимости от величины T_c MgB_{2-x} . Видно, что уменьшение T_c сопровождается сокращением параметра **a** и уширением рентгеновского рефлекса [110], тогда как параметр **c** практически не изменяется. Подобные изменения структуры кристаллической решетки наблюдались при допировании подрешетки бора углеродом [4]. Чтобы понизить критическую температуру MgB_2 до 30 К, по разным данным требуется заместить ~ 5–15% атомов бора в случае допирования углеродом и примерно 10–30% в случае замещения атомов магния алюминием [11]. При приготовлении образцов мы использовали чистые компоненты, в которых количество примесей не превышает 1%. Вероятно, внедрение кислорода в кристаллическую решетку диборида магния может приводить к деградации сверхпроводящих свойств соединения. Существование кислорода внутри решетки MgB_2 наблюдалось экспериментально [12]. Однако большинство образцов MgB_2 содержит несколько процентов

¹⁾e-mail: grinenko@dol.ru

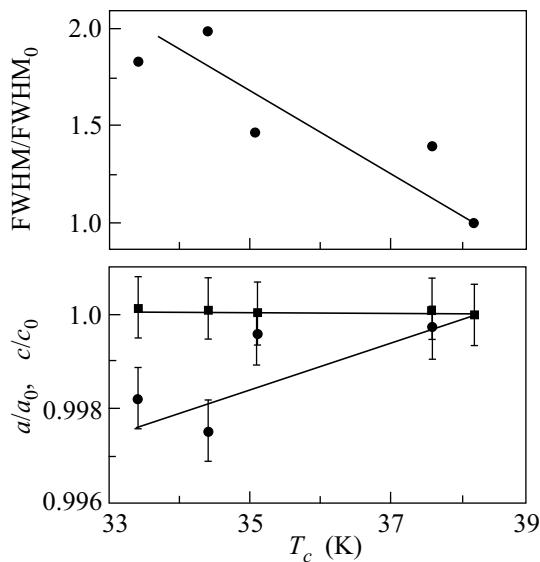


Рис.1. Вверху – нормированная зависимость полуширины на полувысоте $\text{FWHM}/\text{FWHM}_0$ рентгеновского рефлекса от плоскости [110]. Внизу – относительное изменение параметров кристаллической решетки в плоскости атомных слоев $\Delta a/a_0$ – ● и между слоями $\Delta c/c_0$ – ■, где $a_0 = 3.084(1)$ Å и $c_0 = 3.519(1)$ Å и $\text{FWHM}_0 = 0.255$ параметры решетки и FWHM стехиометрического MgB_2 с $T_c = 38.2$ К

MgO . Это свидетельствует о том, что кислород был доступен в процессе приготовления материала, но это не приводило к заметному изменению критической температуры [13]. Также отмечалось, что с уменьшением размеров кристаллитов диборида магния (менее 10 нм) возникают неоднородности в кристаллической структуре, приводящие к уменьшению критической температуры сверхпроводника [14]. Ячеистый диборид магния синтезировался из порошка бора с субмикронным размером частиц при относительно низкой температуре 700 °C. Известно, что в процессе синтеза образцов при этой температуре не происходит заметного укрупнения кристаллитов [15], и конечный размер кристаллитов диборида магния определяется исходным размером частиц бора. Более того, величина T_c и ширина ΔT не зависели от времени синтеза в пределах от 1 до 6 ч. Поэтому мы полагаем, что в ячеистом дибориде магния возникновение неоднородностей, связанных с размером кристаллитов маловероятно. Поскольку синтез образцов проходил в условиях избытка магния, наиболее вероятным типом дефектов кристаллической структуры в ячеистых образцах являются вакансии бора, концентрация которых растет с уменьшением толщины слоев d_s [7, 9].

Резистивные переходы $R(T)$ ячеистых образцов в сверхпроводящее состояние в магнитном поле H до 14 Тл в диапазоне температур от 4.2 до 200 К измерялись четырехконтактным методом на переменном токе. Для этого использовались прямоугольные бруски $5 \times 1.5 \times 0.5$ мм. Расстояние между токовыми контактами составляло около 4 мм, а между потенциальными – около 2 мм. Магнитный момент M измерялся с помощью вибрационного магнитометра на образцах цилиндрической формы $\varnothing \sim 2.5$ мм и длиной около 5 мм. Исследовались зависимости $M(H)$ в диапазоне температур от 4.2 до 40 К.

На рис.2 показаны типичные резистивные сверхпроводящие переходы ячеистого образца при разном

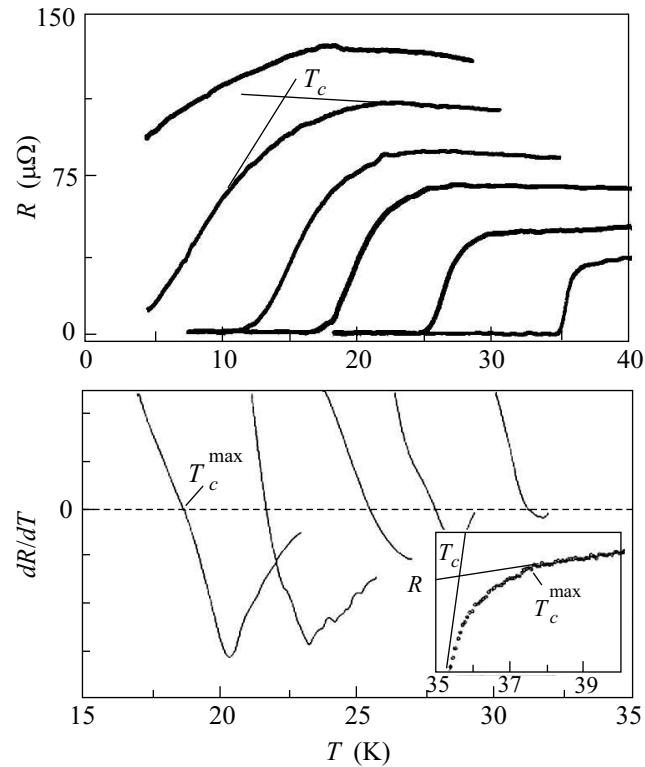


Рис.2. Вверху – зависимости сопротивления R от температуры T ячеистого образца с $T_c \approx 35.5$ К, в магнитном поле 0, 3, 6, 8, 11, 14 Тл. Величина T_c определялась по пересечению линейных аппроксимаций. Внизу – температурная зависимость производной dR/dT в окрестности максимума кривых $R(T)$ того же образца, в магнитном поле 4, 6, 8, 11, 14 Тл. На вставке показан сверхпроводящий переход в нулевом внешнем магнитном поле. T_c^{\max} в поле больше 4 Тл определялась по значению температуры при $dR(T)/dT = 0$, в меньшем поле по отклонению нормальной части зависимости $R(T)$ от линейной аппроксимации.

значении внешнего магнитного поля. Рост нормального сопротивления образца в поле обусловлен маг-

ниторезистивным эффектом, в основном, в металлическом Mg (отношение сечений $MgB_{2-x}/Mg \sim 2$). Величина температуры сверхпроводящего перехода во внешнем магнитном поле H определялась двумя различными методами: по точке пересечения линейных аппроксимаций зависимости $R(T)$ и по величине максимального сопротивления. В первом случае аппроксимировалась линейная часть зависимости $R(T)$ в нормальном состоянии и центральная часть сверхпроводящего перехода (рис.2). В области полей до 6 Тл эти части зависимости $R(T)$ с хорошей точностью линейны и разброс значений T_c в зависимости от выбора области аппроксимации составляет менее 0.1 К. При дальнейшем увеличении поля за счет роста магнетосопротивления на кривой $R(T)$ появляется максимум, а сверхпроводящие переходы заметно расширяются. Это приводит к увеличению ошибки в определении T_c , в полях 13–14 Тл разброс значений T_c составляет около 0.5 К. В поле больше 6 Тл T_c определялась усреднением максимального и минимального значений температуры получаемой при аппроксимации. Во втором случае критическая температура T_c^{\max} определялась по значению температуры, при которой $dR(T)/dT = 0$. На нижней части рис.2 показаны несколько зависимостей производной сопротивления от температуры в окрестности максимума кривой $R(T)$. При таком определении критической температуры ошибка возникает за счет усреднения при вычислении производной. Зависимости $R(T)$ были сняты с очень малым шагом по температуре (более 5 точек на 0.1 К) это позволило получить довольно гладкие кривые $dR(T)/dT$ при области усреднения 0.1–0.2 К. Исходя из этого, ошибка определения величины T_c^{\max} этим методом в больших полях не превышает 0.2 К. Видно, что с уменьшением поля отрицательная часть производной уменьшается и в полях меньше 4 Тл максимум на кривой $R(T)$ исчезает. В поле меньше 4 Тл T_c^{\max} определялась по отклонению зависимости $R(T)$ от прямой при уменьшении температуры, см. вставку на рис.2. Таким образом, метод линейных аппроксимаций хорошо работает в области полей менее 6 Тл, дифференциальный метод, наоборот, точнее в области больших полей.

На рис.3 представлены типичные зависимости $H_{c2}(t)$ от приведенной температуры $t = T/T_c$ ячеистых образцов с разной критической температурой. Видно, что формы кривых, определенные двумя различными методами, с хорошей точностью совпадают. Угол наклона $dH_{c2}(t)/dt$ у зависимостей, полученных методом дифференцирования, больше, чем у $H_{c2}(t)$, определенных методом линейных аппроксимаций, с уменьшением критической температуры

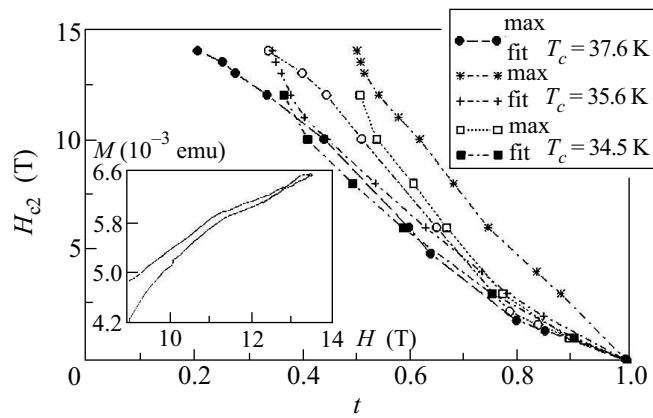


Рис.3. Зависимость верхнего критического поля H_{c2} от приведенной температуры $t = T/T_c$ и T/T_c^{\max} ячеистых образцов с разной величиной критической температуры. Обозначения: fit и max – зависимости $H_{c2}(t)$, полученные методом линейных аппроксимаций и методом дифференцирования (см. текст). На вставке показана типичная зависимость $M(H)$ образца с $T_c = 35–36$ К в сильных магнитных полях при температуре 4.2 К

образцов эта разница увеличивается. Данное обстоятельство обусловлено тем, что с увеличением величины внешнего магнитного поля сверхпроводящие переходы $R(T)$ образцов с T_c ниже 37 К заметно расширяются по сравнению с шириной переходов диборида магния с $T_c \sim 38$ К. Увеличение ширины переходов может быть обусловлено рядом причин: большим значением параметра анизотропии верхнего критического поля γ при низких температурах, низким полем необратимости H_{irr} или слабостью межгравитационных контактов. Увеличение γ с ростом концентрации дефектов в дибориде магния противоречит экспериментальным данным [2, 3, 6, 16]. Анализ большого числа образцов диборида магния показал, что существует универсальная закономерность между FWHM рентгеновского рефлекса [110] и величиной поля H_{irr} [17]. Согласно экспериментальным данным, с увеличением FWHM поле H_{irr} монотонно растет. В MgB_{2-x} наблюдается уширение FWHM практически в 2 раза у образцов с критической температурой менее 35 К (рис.1). В силу установленной закономерности поле H_{irr} при этом должно существенно увеличиться. Однако обращение сопротивления в нуль образцов с T_c от 34 до 38 К наблюдалось примерно при одинаковой величине поля H и температуры. Например, при 4.2 К величина внешнего поля, в котором появлялось сопротивление, составляло около 10 Тл. В то же время, измерение зависимостей $M(H)$ при 4.2 К показало, что поле необратимости H_{irr} в образцах с $T_c = 35–36$ К составляет не менее

13 Тл (вставка на рис.3). Положительная величина магнитного момента связана с парамагнитным вкладом гистерезиса при температуре 40 К в представленном на рисунке диапазоне полей не наблюдалось. По всей видимости, в полях около 10 Тл происходит разрыв межгранульных связей, и в образцах появляется сопротивление. На кривых намагничивания $M(H)$ в этой области при 4.2 К наблюдается изменение угла наклона, при этом момент остается необратимым. При $H > 13$ Тл величина диамагнитного сигнала становится соразмерной с шумом магнитометра. Мы полагаем, что небольшая величина M в больших полях обусловлена малым размером кристаллитов MgB_{2-x} , который не превышает 1 мкм.

Рассмотрим зависимости $H_{c2}(t)$ для образцов с разной критической температурой. Поскольку формы зависимостей, полученные разными методами, совпадают, достаточно изучить $H_{c2}(t)$, определенные одним методом. Остановимся на $H_{c2}(t)$, полученных методом линейных аппроксимаций, поскольку определение T_c этим методом чаще встречается в литературе [2]. Видно, что с уменьшением T_c вид зависимости $H_{c2}(t)$ существенно изменяется. У ячеистых образцов с критической температурой, близкой к T_c стехиометрического MgB_2 , при $t < 0.7$ кривые имеют отрицательную кривизну, а при больших t наблюдается прогиб с положительной кривизной. С уменьшением T_c до 36 К при $t > 0.5$ зависимость $H_{c2}(t)$ становится практически линейной с углом наклона $dH_{c2}/dT \sim 0.5$ Тл/К. Ниже $t \sim 0.5$ угол наклона быстро увеличивается, в этой области температур зависимость $H_{c2}(t)$ обладает резко выраженной положительной кривизной. У образцов с T_c около 35 К dH_{c2}/dT при $t \sim 0.4$ составляет около 2 Тл/К. Дальнейшее уменьшение T_c ниже 34 К приводит к снижению dH_{c2}/dT во всем диапазоне температур.

Наблюдаемые изменения формы зависимостей $H_{c2}(t)$ с уменьшением T_c ячеистого диборида магния могут быть объяснены изменением скоростей рассеяния электронов в π и σ зоне [1]. Если рассеяние больше в σ зоне, то наблюдается отрицательная кривизна зависимости $H_{c2}(t)$, в случае, если доминирует рассеяние в π зоне, кривизна зависимости $H_{c2}(t)$ меняет знак. Используя проведенные исследования формы зависимостей $H_{c2}(t)$ от отношения коэффициентов диффузии $\eta = D_\pi/D_\sigma$, ($D_{\pi,\sigma}$ – коэффициенты диффузии электронов для двух зон) [2], можно заключить, что для ячеистых образцов с критической температурой, близкой к T_c стехиометрического MgB_2 , параметр $\eta > 1$ и, следовательно, рассеяние в σ зоне доминирует. С уменьшением T_c рассеяние в π зоне быстро увеличивается (уменьшение D_π), па-

раметр η уменьшается и становится меньше 1 в образцах с критической температурой ниже 36 К (положительная кривизна зависимостей $H_{c2}(t)$ на рис.3). Небольшое увеличение dH_{c2}/dT вблизи T_c показывает, что рассеяние в σ зоне растет незначительно [1]. В образцах с $T_c < 34$ К, по-видимому, происходит сильное ослабление электрон-фононного взаимодействия и H_{c2} уменьшается.

При допировании диборида магния углеродом в некоторых случаях наблюдалась положительная кривизна $H_{c2}(T)$ [16]: в массивных образцах с T_c около 32 К при больших концентрациях углерода [2] и в пленках с T_c не более 35 К [3, 6]. Существенным отличием ячеистого от допированного углеродом диборида магния является то, что в MgB_{2-x} наблюдается постепенное изменение кривизны зависимости $H_{c2}(t)$ от отрицательной до ярко выраженной положительной при уменьшении T_c от 38 до 36 К. Величина производной $dH_{c2}/dT \sim 2$ Тл/К при температурах ниже 14 К ячеистого образца с $T_c = 35-36$ К не уступает максимальным значениям, наблюдаемым в поликристаллическом нетекстуированном дибориде магния [2–5]. Исходя из полученных результатов, можно предположить, что $H_{c2}(0)$ в MgB_{2-x} с критической температурой 35–36 К будет превышать 40 Тл.

Из петель намагничивания $M(H)$ была оценена величина плотности критического тока в рамках модели Бина $J_c \approx 30\Delta M/Vd$, где $d \sim 10^{-4}$ см – средний размер кристаллитов, V – объем образца в см, ΔM – разность магнитного момента при увеличении и уменьшении поля в э.м.е. Учитывая неполное заполнение объема образца сверхпроводником, получили $J_c \sim 10^4$ А/см² при 12 Тл и $T = 4.2$ К в образцах с $T_c = 35-36$ К. Для оценки величины J_c при $H < 10$ Тл в качестве размера d выбирался диаметр образца, поскольку в этом диапазоне полей появляются межгранулярные токи, текущие по всему сечению образца. В образцах с $T_c = 35-36$ К и поле 1 Тл плотность критического тока составляет более 10⁵ А/см² при 4.2 К и более 10⁴ А/см² при 20 К.

По нашему мнению, MgB_{2-x} с T_c в интервале от 35 до 36 К является перспективным материалом для практического использования. H_{c2} ячеистых образцов составляет около 15 Тл при 12 К с $dH_{c2}/dT \sim 2$ Тл/К. Мы ожидаем, что в MgB_{2-x} $H_{c2}(0)$ может превысить 40 Тл, а поле $H_{\text{irr}}(0)$ при более тщательном подборе условий синтеза материала окажется близким к 20 Тл.

Автор благодарен Е.П. Красноперову за критические замечания, Д.С. Шайтуре и П.В. Волкову за помощь в выполнении некоторых экспериментов. Автор особенно благодарен сотруднику Международной

Лаборатории (Вроцлав, Польша) В.И. Нижанковскому. На созданном им оборудовании были получены наиболее интересные результаты в сильных магнитных полях. Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-08-01422-а) и Фондом содействия отечественной науке.

1. A. Gurevich, Phys. Rev. B **67**, 184515 (2003).
2. X. Huang, W. Mickelson, B. C. Reganet et al., Solid State Commun. **136**, 278 (2005).
3. A. Gurevich, S. Patnaik, V. Braccini et al., Supercond. Sci. Technol. **17**, 278 (2004).
4. R. H. T. Wilke, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield et al., Physica C **424**, 1 (2005).
5. S. X. Dou, O. Shcherbakova, W. K. Yeoh et al., eprint arXiv:cond-mat/0701391.
6. V. Braccini, A. Gurevich, J. E. Giencke et al., Phys. Rev. B **71**, 012504 (2005).
7. V. Grinenko, E. P. Krasnoperov, V. A. Stoliarov et al., Solid State Commun. **138**, 461 (2006).
8. J. Kortus, I. I. Mazin, K. D. Belashchenko et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 4656 (2006).
9. B. A. Гриненко, Е. П. Краснoperов, Сборник трудов второй международной конференции ФЛС'06, Звенигород, 2006, 188.
10. Y. Nakamori, S. Orimo, T. Ekino, and H. Fujii, J. Alloys and Compounds **335**, L21 (2002).
11. J. Kortus, O. V. Dolgov, R. K. Kremer et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 027002 (2005).
12. X. Z. Liao, A. Serquis, Y. T. Zhu et al., J. Appl. Phys. **93**, 6208 (2003).
13. A. Serquis, X. Z. Liao, Y. T. Zhu et al., J. Appl. Phys. **92**, 351 (2002).
14. S. Li, T. White, J. Plevert, and C. Q. Sun, Supercond. Sci. Technol. **17**, S589 (2004).
15. A. Yamamoto, J. Shimoyama, S. Ueda et al., Physica C **426–431**, 1220 (2005).
16. M. Angst, D. L. Bud'ko, R. H. T. Wilke et al., Phys. Rev. B **71**, 144512 (2005).
17. A. Yamamoto, J. Shimoyama, S. Ueda et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 212502 (2005).