

## Нестехиометрия и критическая температура $MgB_2$

М. В. Инденбом<sup>1)</sup>, Л. С. Успенская, М. П. Кулаков, И. К. Бдикин, С. А. Зверьков

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 1 августа 2001 г.

При помощи прямых магнитооптических наблюдений проникновения и захвата магнитного потока изучено влияние нестехиометрии нового высокотемпературного сверхпроводника на его критическую температуру. Для исключения возможного влияния случайных факторов был синтезирован специальный образец с переходом от чистого бора к  $MgB_2$  с избытком Mg. Исчезновение захвата и экранировки магнитного поля в узкой области вблизи непрореагировавшего бора наблюдалось на 1.5 К выше, чем в доминирующей стехиометрической части образца.

PACS: 74.62.-c, 74.70.Ad

В потоке работ по исследованию сверхпроводимости в  $MgB_2$  [1] после его недавнего открытия даже в высококачественных образцах наблюдается заметный разброс в значениях температуры сверхпроводящего перехода от канонической 39 К до 37 К и ниже, который или вообще никак не комментируется или относится на счет влияния примесей. Как пример такого влияния можно назвать обнаруженное сильное понижение критической температуры при легировании  $MgB_2$  алюминием [2]. Однако использование для синтеза  $MgB_2$  чистых компонент исключает заметное влияние примесей. Можно исключить и влияние различного содержания изотопов бора  $^{11}B$  и  $^{10}B$ , поскольку полная замена одного изотопа на другой сдвигает  $T_c$  всего на 1 К [3], а чаще всего используется примерно одинаковая природная смесь изотопов. Зависимость  $T_c$  только от температуры синтеза наводит на мысль, что  $MgB_2$  не является строго стехиометрическим и на диаграмме Mg-B существует зона гомогенности  $Mg_{1-x}B_2$  [4]. При этом большим значениям  $x$  соответствует более высокая  $T_c$ , что согласуется с недавними расчетами зонной структуры  $Mg_{1-x}B_2$  [5]. Попытки прямого исследования влияния нестехиометрии  $Mg_{1-x}B_2$  на  $T_c$  натолкнулись на невозможность измерить содержание легких элементов Mg и B с достаточной точностью (см. [6] и ссылки в ней). Более того, целенаправленное удаление части магния отжигом образцов в вакууме или приготовление  $Mg_{1-x}B_2$  с изначально заложенным недостатком или избытком магния практически не отразилось на значении  $T_c$  [6]. Чтобы избежать неопределенности, связанной с точным контролем состава  $Mg_{1-x}B_2$ , мы синтезировали образцы, в которых содержание Mg заведомо монотонно меняется в макси-

мально возможных пределах. Наша методика прямой визуализации магнитного поля в сверхпроводниках [7–9] позволила не только разрешить пространственные неоднородности динамики магнитного потока в этих образцах, но и измерить в отдельных выбранных точках температурные зависимости локальной магнитной восприимчивости в переменном поле [9].

Плотные керамические образцы  $Mg_{1-x}B_2$  с переменным содержанием Mg приготавливались следующим образом. Порошок аморфного бора (чистота 99.95%) прессовался в цилиндры диаметром около 10 мм под давлением  $2 \cdot 10^2$  МПа, которые помещались на дно молибденового тигля. На таблетку бора укладывались пластинки металлического магния (чистота 99.95%) и тигель закрывался крышкой. Тигель помещался в печь с электронагревателем, которая после предварительной откачки до  $10^{-5}$  атм заполнялась чистым аргоном под давлением 10–12 атм. После нагревания до 950 °С с поверхности бора начиналась экзотермическая реакция его соединения с магнием. Более подробно детали такого синтеза  $MgB_2$  приведены в работе [4]. На плотных керамических образцах, вырезанных из синтезированных керамик, измерялись температурные зависимости сопротивления, магнитной восприимчивости и микроволновых потерь [4, 10]. Они же использовались для исследований под давлением [11]. Температура сверхпроводящего перехода, согласно этим измерениям, была около 38 К. Количество магния и время синтеза в нашем случае выбирались так, чтобы в центральной части синтезированной керамики оставался непрореагировавший порошок бора. На внешней поверхности такого полого цилиндра  $MgB_2$  после его охлаждения в печи из паров осаждался металлический магний. Таким образом получался образец с непрерывным переходом от избытка к недостатку магния. Для даль-

<sup>1)</sup>e-mail: indenbom@issp.ac.ru

нейших исследований вдоль радиуса этого цилиндра, как показано на схеме (см. заштрихованную призму на рис.1), вырезались тонкие пластинки, которые

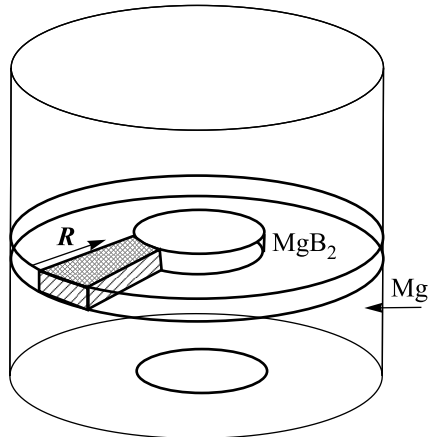


Рис.1. Схема синтеза керамики  $Mg_{1-x}B_2$  и приготовления образцов для исследований. Стрелка Mg указывает направление диффузии паров магния, B – остаток непрореагировавшего бора в центре. R соответствует абсциссе на рис.2

шлифовались до толщины 260 мкм и полировались до зеркального блеска (см. ниже рис.3а).

Весовое процентное содержание Mg в образцах определялось при помощи рентгеновского микроанализа по отношению к эталону чистого металлического магния. Эти измерения подтвердили, что содержание Mg падает от внешнего края образца  $R = 0$  до ядра непрореагировавшего бора  $R = 3$  (верхняя кривая на рис.2). Хотя измерения проводились на наиболее чистых и гладких местах полированной поверхности образца без заметных включений и пор, полученные значения имели значительный разброс. Весовое содержание Mg в идеальной решетке  $MgB_2$  равно 53%. Можно считать, что состав полученного  $MgB_2$  плавно меняется от стехиометрического до примерно  $Mg_{0.8}B_2$ . При этом мы пренебрегли небольшим вкладом чистого магния, обнаруженного по рентгеновской дифракции. Повышенное содержание Mg на краю  $R = 0$ , очевидно, связано с отмеченным выше его конденсатом на внешней поверхности керамики. Для исследования изменения фазового состава и параметров решетки вдоль  $R$  образец дополнительно разрезался поперек на несколько частей и рентгеновские дифракционные спектры измерялись отдельно на каждом из полученных фрагментов. Интенсивности соответствующих дифракционных пиков нормировались на площадь поверхности этих фрагментов, поэтому изменения интенсивности пиков от образца к образцу пропорциональны вариациям концент-

рации соответствующих кристаллических фаз. Было установлено, что содержание чистого Mg (нижняя кривая на рис.2) падает в соответствии с предполагаемым падением давления паров магния, который конденсируется при окончании синтеза. В то же время содержание  $MgB_2$  (средняя кривая на рис.2) практически не изменяется вдоль  $R$  за исключением об-

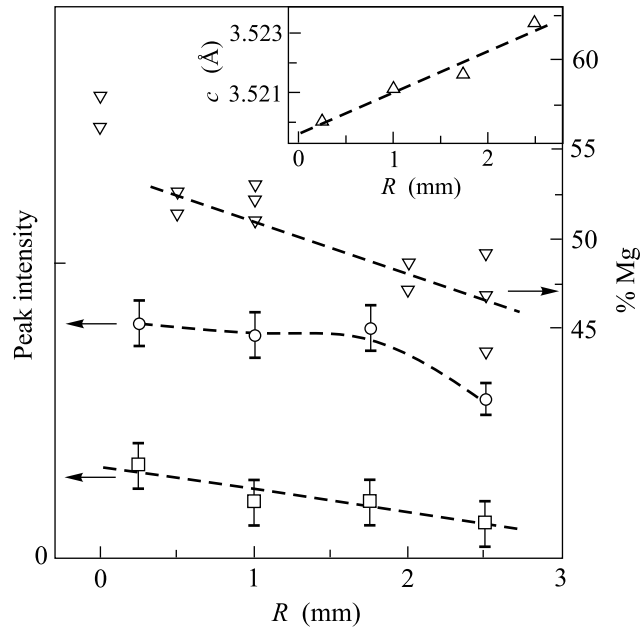


Рис.2. Распределение Mg и  $MgB_2$  от внешней поверхности синтезированного цилиндра к внутреннему ядру непрореагировавшего бора. Левая ось – относительная интенсивность рентгеновских пиков: □ – чистого Mg, ○ –  $MgB_2$ . Правая ось (▽) – весовое процентное содержание Mg, измеренное при помощи рентгеновского микроанализа. На вставке вариация параметра  $c$  решетки  $MgB_2$  по образцу

ласти вблизи  $R = 3$  мм, где пониженное содержание  $MgB_2$ , по-видимому, связано с остатками аморфного бора, который не проявляется на рентгеновской дифракции. Фаза  $MgB_4$  не была обнаружена совсем. Небольшое присутствие MgO отмечено во всех участках образцов, что можно отнести прежде всего к окислению поверхности образцов. В пользу того, что созданный нами при синтезе градиент Mg приводит к соответствующему дефициту Mg в решетке  $MgB_2$ , говорит измеренное по дифракционным пикам (201) и (102)  $MgB_2$  увеличение кристаллографической оси  $c$  вдоль  $R$  (вставка на рис.2), которое практически идентично данным, полученным в [6].

Захват магнитного потока в одной из тонких пластинок ( $1 \times 3$  мм) с градиентом содержания Mg вдоль нее при различных температурах показан на рис.3.

Изображения получены при помощи ферромагнитной гранатовой пленки с плоскостной анизотропией. Пленка накладывалась на полированную поверхность образца и служила в качестве индикатора распределения магнитного поля [9]. Уникальные возможности этого метода уже пригодились в недавно начавшихся исследованиях  $MgB_2$  для демонстрации хорошего межзеренного сверхтока в керамиках и проволоках [12–16] и особенностей проникновения магнитного поля в новые пленки [17–19]. Образец первоначально охлаждался без поля до температуры 12 К. После каждого последующего увеличения температуры максимальное поле 1200 Э прикладывалось вновь и выключалось. При низких температурах наблюдалось частичное проникновение поля (рис.3б). Магнитный поток, проникший и захваченный около краев образца и трещин, выявлен как яркие светлые полосы (большая яркость соответствует большому полю в соответствующем месте на поверхности сверхпроводника [9]). Азимутальные трещины, которые видны как на полированной поверхности пластинки (рис.3а), так и по проникновению магнитного поля, очевидно, возникли из-за расширения материала в процессе синтеза, но они не оказывают значительного влияния на радиальную диффузию Mg в процессе синтеза. Хорошо видно, что уже здесь, вдали от  $T_c$ , глубина проникновения магнитного поля в различные блоки образца, разделенные трещинами, различна. На краю, где содержание Mg повышено (слева на рисунке), магнитное поле проникает легче и ширина полос захваченного потока больше. При температурах выше 35 К магнитное поле проникает на всю глубину образца и максимальный захваченный поток наблюдается в центре разделенных трещинами областей (рис.3с). При этом захваченный в обогащенной магнием части образца магнитный поток значительно меньше, чем на противоположном краю с дефицитом Mg, а значит, и критический ток при той же температуре слабее. Когда при температуре, соответствующей сверхпроводящему переходу  $T_c \approx 38$  К, измеренному в этой керамике макроскопическими методами [4, 10], сверхпроводимость на левом краю уже совсем не наблюдается, правый край еще хорошо удерживает проникший магнитный поток (рис.3д). При сравнении рис.3с и рис.3д можно заметить, что величины захваченных на противоположных концах образца полей сопоставимы при отличии температур на 1.5 К. Последние следы сверхпроводимости наблюдаются на правом краю в виде узкой полоски при температуре также примерно на 1.5 К выше, чем аналогичная картина на левом краю

Рис.3. Захват магнитного потока в одной из пластинок  $MgB_2$ , вырезанной как показано на рис.1. Максимальное поле 1200 Э. б)  $T = 29.0$  К, магнитное поле проникло лишь частично; в)  $T = 36.3$  К; д)  $T = 37.8$  К; е)  $T = 38.7$  К. а) Поверхность пластинки. Остаток непрореагировавшего бора (справа) имеет черный цвет и не проявляется на магнитооптических изображениях (б–е). Значками  $\Delta$ ,  $\nabla$ ,  $\circ$  и  $\square$  отмечены места, где измерялись соответствующие кривые магнитной восприимчивости, показанные на рис.4

образца (рис.3е), что соответствует максимальному повышению  $T_c$  за счет дефицита Mg.

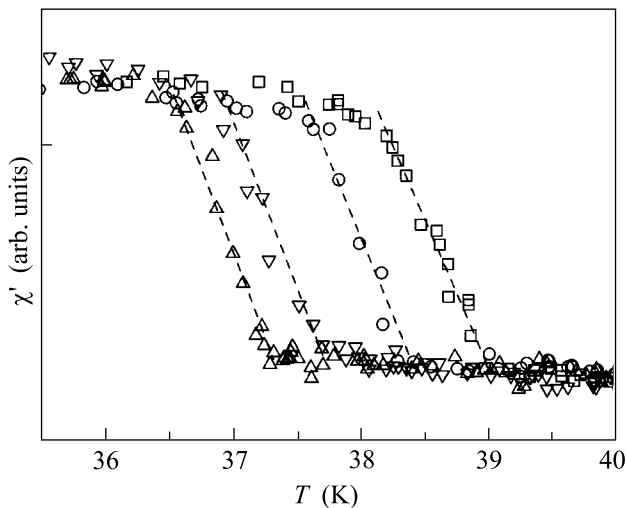


Рис.4. Локальные кривые магнитной восприимчивости: слева направо от меньшего дефицита Mg к большему. Места точек измерения отмечены на рис.3а соответствующими значками  $\Delta$ ,  $\nabla$ ,  $\circ$  и  $\square$ . Амплитуда переменного поля 8 Гс, частота – 17 Гц

Для более точной оценки  $T_c$  и представления данных в более привычной форме мы измерили локальные кривые магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле, как это делалось нами ранее [8]. Для этого небольшая часть получаемого в микроскопе изображения (диаметром около 20 мкм) вырезалась диафрагмой и ее яркость измерялась ФЭУ, синхронный с полем сигнал которого регистрировался lock-in вольтметром. Такие измерения полностью аналогичны измерениям локальной восприимчивости при помощи небольших катушек или микродатчиков Холла, но при этом измерения можно производить в любых точках на поверхности образца в рамках одного эксперимента. Кривые, полученные в характерных точках, отмеченных на рис.3а, представлены на рис.4. Локальные значения  $T_c$  соответствуют началу диамагнитной экранировки при понижении температуры. В соответствии с наблюдениями захвата магнитного потока они изменяются от 37.2 К до 39.0 К с максимумом вблизи наибольшего дефицита магния.

Полученные результаты очень похожи на наши наблюдения неоднородной сверхпроводимости в монокристаллах высокотемпературного сверхпроводника  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с неоднородным содержанием кислорода [8]. Только в случае  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  эффект был более значительным: от максимальной температуры сверхпроводящего перехода в насыщенном кис-

лородом углу кристалла до практически отсутствия сверхпроводимости в его объеме, куда не дошла диффузия кислорода. В случае же  $Mg_{1-x}B_2$  изменение температуры перехода сопоставимо с его шириной и поэтому оно не столь очевидно.

Таким образом, температура сверхпроводящего перехода увеличивается с ростом дефицита Mg, что подтверждает возможность существования области гомогенности  $Mg_{1-x}B_2$ . Кристаллическая решетка  $Mg_{1-x}B_2$  очень плотная и связи B-B очень сильные, поэтому наличие в ней вакансий бора и устойчивых атомов внедрения Mg энергетически невыгодно [5]. Естественным свободным параметром остается только дефицит магния. Соответственно можно заключить, что максимальное “каноническое” значение  $T_c = 39$  К [1] реализуется в  $Mg_{1-x}B_2$  с некоторым недостатком магния ( $x \sim 0.2$ ), который находится в равновесии с фазой  $MgB_4$  и преимущественно получается при высокотемпературных отжигах. “Правильное” же значение  $T_c$  для стехиометрического  $MgB_2$  ( $x = 0$ ) более чем на 1.5 градуса ниже. Оно достигается при синтезе с избытком магния, как, например, при нашем синтезе композитных мишеней Mg-MgB<sub>2</sub>, аналогичным описанному выше и проведенным из тех же исходных материалов [19]. Как уже отмечалось выше, зонные расчеты с учетом нестехиометрии  $Mg_{1-x}B_2$  приводят к тому же выводу [5], но реально реализуемый дефицит Mg значительно меньше закладываемого в расчеты. Следует также отметить, что эффект значительно увеличивается с давлением. Недавно было отмечено, что скорость деградации  $T_c$  под давлением систематически меняется от  $dT_c/dp \approx -1$  К/ГПа для образцов с  $T_c \approx 39$  К до  $dT_c/dp \approx -2$  К/ГПа для образцов с  $T_c \approx 37$  К [11, 20]. Это в согласии с предыдущим объясняется тем, что в  $Mg_{1-x}B_2$  с дефицитом Mg ( $x > 0$ ) уровень Ферми оказывается в менее крутой области двумерной энергетической зоны и сдвиг зон под давлением оказывает значительно меньшее влияние на  $T_c$  [21].

Авторы выражают благодарность фонду Александра фон Гумбольдта и Швейцарскому Национальному научному фонду (проект # 7-SUP-J048290-96) за финансирование части экспериментального оборудования. Работа поддержана Госпрограммой РФ “Актуальные направления в физике конденсированных сред”, направление “Высокотемпературная сверхпроводимость”. Авторы признательны А. А. Полянскому за ознакомление с его магнитооптическими исследованиями керамик и пленок  $MgB_2$  [12–14, 17] до их опубликования.

1. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka et al., *Nature* **410**, 63 (2001).
2. J. S. Slusky, N. Rogado, K. A. Regan et al., *Nature* **410**, 343 (2001); cond-mat/0102263.
3. S. L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1877 (2001).
4. N. N. Kolesnikov and M. P. Kulakov, cond-mat/0107164 (*Physica C* in print).
5. N. I. Medvedeva, A. L. Ivanovski, J. E. Medvedeva, and A. J. Freeman, *Phys. Rev.* **B64**, 20502 (2001); cond-mat/0103157 (см. также Н. И. Медведева, Ю. Е. Медведева, А. Л. Ивановский и др., *Письма в ЖЭТФ* **73**, 378 (2001)).
6. Y. Y. Xue, R. L. Meng, B. Lorenz et al., cond-mat/0105478 (submitted to *Phys. Rev. B*).
7. А. А. Полянский, В. К. Власко-Власов, М. В. Инденбом, В. И. Никитенко, *Письма в ЖТФ* **15**, вып.22, 1 (1989).
8. В. К. Власко-Власов, М. В. Инденбом, В. И. Никитенко и др., *Сверхпроводимость (физика, химия, техника)* **3**, 1199 (1990); L. Dorosinskii, B. Farber, M. Indenbom et al., *Ferroelectrics* **111**, 321 (1990).
9. L. A. Dorosinskii, M. V. Indenbom, V. I. Nikitenko et al., *Physica C* **206**, 360 (1993).
10. Yu. A. Nefyodov, M. R. Trunin, A. F. Shevkun et al., cond-mat/0107057.
11. V. G. Tissen, M. V. Nefedova, N. N. Kolesnikov, and M. P. Kulakov, cond-mat/0105475 (*Physica C* in print).
12. D. C. Larbalestier, M. O. Rikel, L. D. Cooley et al., *Nature* **410**, 186 (2001); cond-mat/0102216.
13. A. A. Polyanskii, J. Y. Jiang, M. Rikel et al., 2001 APS March Meeting, Seattle, March 12-16, 2001, unpublished.
14. A. A. Polyanskii, A. Gurevich, J. Jiang et al., cond-mat/0107532 (Submitted to *Supercond. Sci. Technol.*)
15. K. Kawano, J. S. Abell, M. Kambara et al., cond-mat/0104114.
16. T. C. Shields, K. Kawano, D. Holdom, and J. S. Abell, cond-mat/0107034.
17. A. A. Polyanskii et al., unpublished.
18. T. H. Johansen, M. Baziljevich, D. V. Shantsev et al., cond-mat/0104113 (Submitted to *Nature*).
19. С. Н. Ермолов, М. В. Инденбом, А. Н. Россоленко и др., *Письма в ЖЭТФ* **73**, 626 (2001).
20. S. Deemyad, J. S. Schilling, J. D. Jorgensen, and D. G. Hinks, cond-mat/0106057).
21. P. Bordet, M. Mezouar, M. Núñez-Regueiro et al., cond-mat/0106585 (*Phys. Rev. B* in print).