

05.4

## Намагниченность и критический ток высокотемпературных сверхпроводников с искусственными центрами пиннинга

© И.А. Руднев, Б.П. Михайлов, П.В. Бобин

Московский инженерно-физический институт

(государственный университет)

E-mail: rudnev@supergon.mephi.ru

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

Поступило в Редакцию 28 июня 2004 г.

Представлены новые результаты исследования намагниченности при  $T = 4.2\text{ К}$  и  $T = 77\text{ К}$  поликристаллических образцов высокотемпературного сверхпроводника  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  с различным содержанием наноразмерных добавок карбида тантала, карбида ниобия и нитрида ниобия. Обнаружено, что введение наноразмерных добавок (частиц размером  $\leq 30\text{ нм}$ ) приводит к увеличению намагниченности и плотности критического тока исследуемых образцов. Впервые установлено, что зависимость нормированного критического тока от объемной концентрации указанных легирующих добавок описывается одной универсальной кривой. Найден диапазон оптимальных объемных концентраций добавок, в котором наблюдается максимальное повышение плотности критического тока.

Применение высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) материалов в энергетике, на транспорте, в индустриальной физике, в горнодобывающей промышленности предполагает создание на их основе длинных обмоточных проводников. Такие проводники, прежде всего, должны обладать высокой плотностью критического тока  $J_c$ , а это обеспечивается за счет наличия в материале либо природных, либо искусственных эффективных центров пиннинга магнитного потока.

Традиционные способы создания искусственных центров пиннинга, такие как, например, облучение высокоэнергетичными ионами или нейтронами, несмотря на их определенные успехи, трудоемки, дороги и не позволяют проводить радиационных воздействий на сверхпроводники в промышленных масштабах. Очевидно, требуются другие относительно простые физико-химические методы создания искусственных

центров пиннинга в сверхпроводящем материале. Одним из наиболее перспективных с технологической точки зрения методов создания дополнительных центров пиннинга и, следовательно, увеличения транспортных характеристик ВТСП представляется введение в объем ВТСП на этапе синтеза наноразмерных добавок (НРД) неорганических материалов, инертных по отношению к сверхпроводящей матрице. При этом необходим выбор примесей, которые, с одной стороны, не понижали бы критической температуры исходного сверхпроводника, а с другой стороны, при введении в сверхпроводящий материал играли бы роль эффективных центров пиннинга. Известны работы по введению в ВТСП наноразмерных добавок оксида магния [1,2], карбидов ниобия, тантала, титана, кремния [3–6], нитрида гафния [7]. Проведенные исследования показали возможность повышения плотности критического тока высокотемпературных сверхпроводящих соединений  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  (Bi2212) и  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  (Bi2223) [3–7].

В настоящем сообщении приводятся впервые полученные данные по существенному увеличению намагниченности как при гелиевой, так и при азотной температурах, поликристаллических ВТСП образцов за счет введения наноразмерных добавок карбида тантала, карбида ниобия и нитрида ниобия. Наблюдаемое увеличение намагниченности  $M$ , согласно модели критического состояния [8], означает увеличение плотности критического тока и свидетельствует об образовании в материале эффективных искусственных центров пиннинга.

Исходное висмутсодержащее соединение Bi-2223 приготовлено методом совместного осаждения карбонатов. При этом чистота ингредиентов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Sr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  соответствовала марке ЧДА. По данным рентгенофазового анализа порошок синтезированного соединения преимущественно состоит из фазы 2223 (90 vol.%), 2212 (5 ÷ 10 vol.%), 2201 (2 ÷ 3 vol.%) и следов  $\text{PbCaO}_4$ . Для создания искусственных центров пиннинга применены мелкодисперсные порошки NbN, TaC, NbC (с характерным размером гранул 10 ÷ 30 nm). Весовые концентрации добавок составляли от 0.05 до 0.2%. Смесь порошков фазы 2223 и наноразмерных частиц перемешивали во вращающемся контейнере в течение 30 h и затем проводили холодное прессование в таблетки диаметром 8 и толщиной 2 mm. Давление прессования во всех компактируемых таблетках было одинаковым и равнялось 100 kg/cm. Последующее высокотемпературное спекание таблеток разного состава, в том числе и образца без добавок, проводилось одновременно.

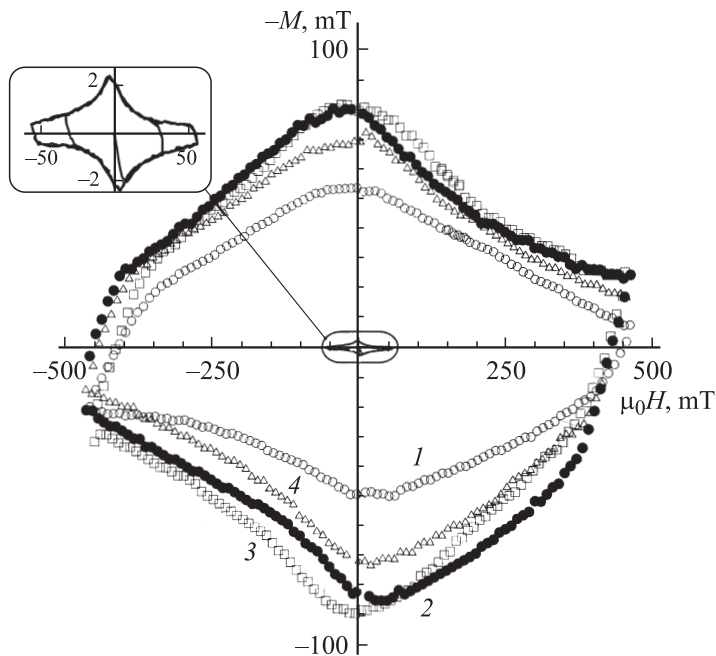
Спекание осуществлялось при температуре 840°C в течение 10 h. На порошках спеченных композитов был проведен рентгенофазовый анализ на дифрактометре ДРОН-4 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Все видимые дифракционные линии проидентифицированы в рамках общеизвестных фаз системы Bi–Sr–Ca–Cu–O.

Для регистрации намагниченности применялся метод дифференциальной холловской магнитометрии, который заключается в использовании двух полупроводниковых преобразователей Холла (ПХ), включенных встречно относительно холловских потенциальных выводов. Первый ПХ находился вдали от образца и измерял внешнее магнитное поле  $H$ , а второй располагался на поверхности образца и измерял магнитную индукцию. В результате аппаратного вычитания холловского потенциала первого ПХ из значения потенциала второго ПХ возникал суммарный сигнал, соответствующий намагниченности  $M(H)$ .

Измерения проводились при  $T = 77\text{ K}$  и  $T = 4.2\text{ K}$ . В первом случае в качестве источника внешнего магнитного поля использовался резистивный медный соленоид, во втором случае применялся сверхпроводящий соленоид из NbTi.

На рис. 1 представлены характерные петли намагниченности  $M(H)$  образцов Bi-2223, содержащие наноразмерные добавки NbC с различными весовыми концентрациями  $C = 0$  (нелегированный образец): 0.05 mass.%, 0.1 mass.%, 0.2 mass.%. Видно, что введение добавок приводит к росту значения намагниченности во всем диапазоне исследованных магнитных полей. Увеличение ширины петли намагниченности  $\Delta M$  означает, согласно модели критического состояния, увеличение критического тока. За ширину петли намагниченности принимаем  $\Delta M(H_0) = M_+(H_0) - M_-(H_0)$ , где  $M_+(H_0)$  — значение намагниченности в увеличивающемся поле  $H_0$ ,  $M_-(H_0)$  — в уменьшающемся. Аналогичные результаты были получены также для добавок NbN и TaC (см. таблицу). Значения плотности критического тока, представленные в таблице, рассчитываются по формуле  $J_c(H_0) = 15\Delta M(H_0)/R$ , учитывающей размагничивающий фактор и зависимость критического тока от магнитного поля [9].

При увеличении температуры до  $T = 77\text{ K}$  наблюдается изменение формы петли намагниченности и резкое уменьшение значения  $\Delta M$ . Для наглядной иллюстрации уменьшения намагниченности при повышении температуры на рис. 1 вместе с данными, полученными при  $T = 4.2\text{ K}$ , представлена кривая  $M(H)$  для  $T = 77\text{ K}$  для нелегированного образца.



**Рис. 1.** Намагниченность  $M(H)$  при  $T = 4.2$  К поликристаллического образца Bi2223 с различными массовыми концентрациями наноразмерных добавок NbC: 1 — нелегированный; 2 — Bi2223 + 0.05 mass.% NbC; 3 — Bi2223 + 0.1 mass.% NbC; 4 — Bi2223 + 0.2 mass.% NbC. Сплошная линия и на вставке — зависимость  $M(H)$  при  $T = 77$  К для нелегированного образца.

Следует отметить, что при азотной температуре, так же как и при  $T = 4.2$  К, введение добавок приводит к существенному росту  $J_c$  (см. таблицу).

Увеличение намагниченности означает, что вводимые добавки приводят к образованию дополнительных структурных дефектов, играющих роль искусственных центров пиннинга. Для оптимизации концентрации добавок, приводящей к максимальному росту критического тока, необходимо проанализировать зависимости  $J_c$  не от массовой, а от объемной концентрации структурных дефектов  $n$ , т.е. от числа центров пиннинга в единице объема сверхпроводника. Несмотря на то что массовая

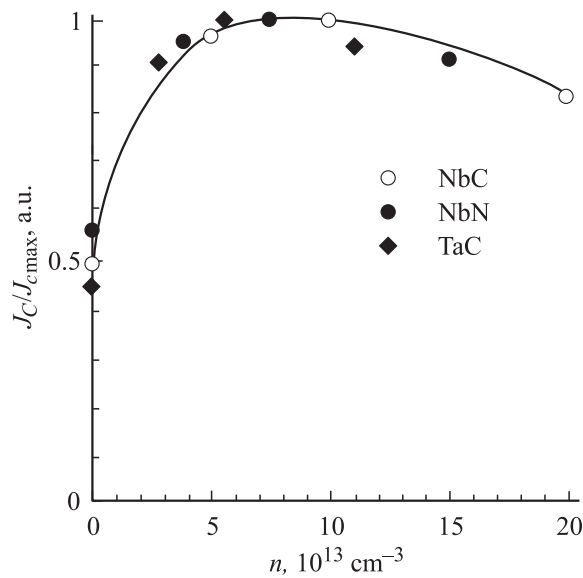
Характеристики исследованных образцов

Добавка	Масс. концентрация, %	Объемная концентрация, $10^{13} \text{ cm}^{-3}$	Размер $(h \times D)$ , mm	$J_c, \text{ A/cm}^2$			
				$T = 77 \text{ K}$		$T = 4.2 \text{ K}$	
				$H = 0$	$H = 40 \text{ mT}$	$H = 0$	$H = 440 \text{ mT}$
NbC	0.05	4.97	$2 \times 10$	1440	345	38800	4400
NbC	0.2	19.9	$2 \times 10$	1110	250	33600	4600
NbC	0.1	9.93	$2 \times 10$	1430	380	40100	3100
TaC	0.05	2.76	$2 \times 10$	1710	470	40700	2700
TaC	0.2	11	$2 \times 10$	1780	540	41500	3000
TaC	0.1	5.52	$2 \times 10$	1720	510	43900	2700
NbN	0.05	3.83	$3 \times 12$	880	260	33600	4500
NbN	0.1	7.41	$3 \times 12$	940	270	35200	2000
NbN	0.2	15	$3 \times 12$	1210	355	32300	3100
—	—	—	$3 \times 12$	870	176	19800	2700

концентрация различных добавок варьировалась в одинаковых пределах от 0.05 до 0.2 mass.%, объемная концентрация примесей существенно различается, так как различны плотности легирующих добавок при одинаковой степени дисперсии (среднем поперечном размере) используемых наночастиц. Таким образом, объемная концентрация частиц была рассчитана, исходя из характерного поперечного размера частицы в 20 nm и плотностей легирующих веществ [10]: NbN —  $\rho \approx 8.4 \text{ g/cm}^3$ ; NbC —  $\rho \approx 8.0 \text{ g/cm}^3$ ; TaC —  $\rho \approx 14.4 \text{ g/cm}^3$ .

На рис. 2 представлена зависимость критического тока при  $T = 4.2 \text{ K}$ , нормированного на максимальную величину, от концентрации добавок (центров пиннинга) для различных легирующих веществ. Хорошо видно, что кривая имеет универсальный куполообразный характер с максимумом в диапазоне  $n \approx 6 \div 7 \cdot 10^{13} \text{ частиц/cm}^3$ .

Таким образом, в результате проведенных исследований намагниченности поликристаллических образцов высокотемпературного сверхпроводника  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  при различных содержаниях наноразмерных добавок карбида тантала, карбида ниобия и нитрида ниобия впервые обнаружено, что наноразмерные добавки приводят к резкому увеличению намагниченности. Это, в свою очередь, означает повышение плотности критического тока. Наиболее заметное повышение плотно-



**Рис. 2.** Зависимость нормированной плотности критического тока от объемной концентрации различных легирующих наноразмерных добавок.

сти критического тока зарегистрировано при введении добавки TaC. В нулевом поле повышение  $J_c$  составило 120% при  $T = 4.2 \text{ K}$  и 100% при  $T = 77 \text{ K}$ . Максимальное повышение критического тока на 290% отмечено при  $T = 77 \text{ K}$  в магнитном поле 40 мТ. Анализ зависимостей нормированного критического тока от объемной концентрации частиц указывает на существование универсальной кривой  $J_c(n)$ , имеющей экстремум в области оптимальной концентрации наноразмерных добавок  $n_o \approx 6 \cdot 10^{13} \div 7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Использование универсальной кривой  $J_c(n)$  открывает путь к прогнозированию оптимальных массовых концентраций наноразмерных добавок других материалов, исходя из плотности используемого вещества и его дисперсности. Проведенный комплекс исследований однозначно показывает возможность повышения  $J_c$  за счет введения НРД. Перспектива дальнейшего повышения намагниченности

и плотности критического тока заключается в уменьшении характерных размеров вводимых частиц до величин, близких к длине когерентности  $\xi = 0.2 \div 0.7$  nm.

Работа проведена при поддержке Академической программы „Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе“, Министерства науки и образования РФ (контракт № 40.012.1.1.1357) и ФЦП „Интеграция“ (проект Б0048).

## Список литературы

- [1] *Ленников В.В., Казин П.Е., Путляев В.И.* и др. // ЖНХ. 1996. Т. 41. № 6. С. 911–915.
- [2] *Wey W., Schwartz J.S., Correta K.S.* et al. // Physica C. 1998. V. 298. N 3/4. P. 279–288.
- [3] *Михайлов Б.П., Казин П.Е., Ленников В.В.* и др. // Неорган. матер. 2001. Т. 37. N 6. С. 753–757.
- [4] *Михайлов Б.П., Бурханов Г.С., Казин П.Е.* и др. // Неорган. матер. 2001. N 11. С. 1199–2006.
- [5] *Mikhailov B.P., Tazetdinova N.F., Leitus G.M.* et al. // J. Low Temp. Phys. 1996. V. 105. N 5/6. P. 1553–1557.
- [6] *Saj Y.C., Tanaka Y., Suroda T.* et al. // Physica C. 1999. V. 311. N 1/2. P. 65–74.
- [7] *Михайлов Б.П., Бурханов Г.С., Казин П.Е.* и др. // Неорган. матер. 2003. Т. 39. № 4. С. 462–468.
- [8] *Bean C.P.* // Phys. Rev. Lett. 1962. V. 6. P. 250–251. *Bean C.P.* // Rev. Mod. Phys. 1964. V. 36. P. 31–43.
- [9] *Kuznetsov A.V., Eretenko D.V., Trofimov V.N.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. N 14. P. 9064–9070.
- [10] *Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова.* М.: Энергоатомиздат, 1991.