

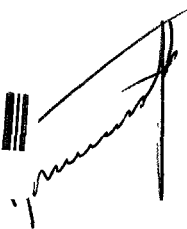
На правах рукописи
УДК 538 945

ГРИНЕНКО Вадим Александрович

**СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА
СИСТЕМЫ $MgB_2 + Mg$**

01 04 07 — «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Москва — 2007

Работа выполнена в Российском научном центре «Курчатовский институт» в Институте сверхпроводимости и физики твердого тела

Научный руководитель доктор физико-математических наук
Красноперов Евгений Павлович

Официальные оппоненты доктор физико-математических наук
Шамрай Владимир Федорович
кандидат физико-математических наук
Головашкин Александр Иванович

Ведущая организация Всероссийский электротехнический институт
им В И Ленина, Москва

Защита диссертации состоится «___» _____ 2007 года в ___ часов
на заседании Диссертационного совета Д520 009 01 при РНЦ «Курчатовский
институт» по адресу 123182, Москва, пл Академика Курчатова, 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке РНЦ «Курчатовский
институт»

Автореферат разослан «___» _____ 2007 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета



А В Мерзляков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Практически сразу после обнаружения сверхпроводимости в MgB_2 начались интенсивные исследования по созданию на его основе проводников с высокими критическими токами. Провода и ленты, в основном, готовят методом порошка в трубке (PIT). В качестве исходного порошка используется MgB_2 или смесь порошков магния и бора, которые сжимаются в металлической матрице. Длинные проводники получают путем волочения или роликовой прокатки, но они не всегда обеспечивают высокую плотность материала и большие критические токи, особенно при изготовлении проводов большого диаметра ($> 1\text{ мм}$). Высокая плотность образцов достигается в процессе горячего изостатического прессования (HIP) MgB_2 . При таком процессе плотность материала близка к рентгеновской плотности, а критические токи значительно превышают полученные в методе PIT. Но этим методом нелегко приготовить длинномерные образцы, поскольку трудно обеспечить высокие давления в большом объеме.

Известно, что слабые межгранульные связи существенно ограничивают критический ток в керамических высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП). В дибориде магния также наблюдалось межгранульное сопротивление. Отмечалось, что отсутствие межгранульного контакта в некоторых частях образца является общим недостатком большинства известных образцов диборида магния, и значительное увеличение критического тока может быть достигнуто за счет увеличения числа сверхпроводящих межгранульных связей. Было обнаружено, что избыток магния около 5%, добавленный к порошку MgB_2 перед механической обработкой в методе PIT, позволяет увеличить критический ток провода более чем на порядок. Отмечалось, что дефекты и микротрещины, возникшие во время механической обработки, исчезли после отжига за счет рекристаллизации, вызванной избыточным магнием.

Избыток Mg способствует не только сращиванию кристаллитов, он также влияет на кристаллическую структуру и T_c MgB_2 . Диборид магния, синтезированный с добавлением избытка магния Mg_xB_2 ($x > 1$), изучался в ряде работ. Было обнаружено, что с ростом x критическая температура монотонно падает. При этом не отмечалась корреляция сверхпроводящих свойств и параметров кристаллической структуры. Предполагалось, что уменьшение T_c вызвано примесями, количество которых растет с увеличением концентрации Mg, но обнаружить конкретную примесь, приводящую к таким эффектам, не удалось.

Таким образом, не было ясного и полного понимания влияния избытка магния на межгранульные связи и структуру MgB_2 , и этот вопрос представлял значительный практический интерес с точки зрения улучшения критических полей и токов диборида магния.

Цели работы

- Получение с помощью электромагнитных импульсных методов обжигания стержней из MgB_2 с высокой плотностью сверхпроводящей компоненты. Исследование токонесущих характеристик полученных стержней
- Изучение сверхпроводящих свойств межгранульных связей MgB_2 , определение оптимальных условий их формирования. Определение порога перколяции сверхпроводящих токов для системы гранул MgB_2 в несверхпроводящей матрице. Оценка величины сверхпроводящих токов вблизи порога перколяции
- Исследование структуры и сверхпроводящих свойств диборида магния синтезированного в условиях избытка магния. Измерение и анализ верхних критических полей этого материала в рамках теории двухщелевого сверхпроводника в «грязном» пределе, оценка величины плотности критических токов и полей необратимости.
- Изучение релаксации намагниченности образцов диборида магния с различной средней плотностью. Анализ полученных данных в рамках модели тепловой активации крипа магнитного потока

- Создание оборудования и программного обеспечения для измерения сопротивления и намагниченности образцов в сильных (до 14 Тл) и слабых (до 1 мТл) магнитных полях в диапазоне температур от 4,2 до 300 К

Научная новизна

• Впервые получен сверхпроводящий стержень из MgB_2 с использованием метода магнитного импульсного обжата. Плотность зерна диаметром 2,3 мм составила $\sim 0,95$ от рентгеновской, транспортный критический ток стержня $I_c \approx 900$ А при $T = 4,2$ К и $H = 0,5$ Тл. На сегодняшний день эта величина I_c является наибольшим значением конструктивного транспортного тока, полученного в проводах и лентах MgB_2 .

• Впервые показано, что сеть сверхпроводящих перемычек образуется после термической обработки в условиях избытка Mg между, изначально не имеющими сверхпроводящих связей, касающимися друг друга кристаллитами MgB_2 . Связанная сверхпроводящая структура с межгранульными критическими токами, близкими к внутригранульным, существует вплоть до 16% по объему концентрации MgB_2 .

• Впервые в нелегированном дибориде магния наблюдалось изменение знака кривизны температурной зависимости верхнего критического поля $H_{c2}(T)$ с отрицательного на положительный при уменьшении T_c образцов от 38 до 36 К.

Практическая значимость

• Показано, что метод магнитного импульсного обжата обеспечивает большую плотность сверхпроводящей компоненты стержней из MgB_2 в металлической оболочке большого диаметра (> 2 мм) по сравнению с проводами, получаемыми методом роликовой прокатки и волочения.

• Результаты проведенных исследований показали, что при термической обработке в условиях избытка Mg, возможно формирование сверхпроводящих контактов с высокими J_c как между прижатыми друг другу кристаллитами MgB_2 , так и между массивными кусками провода MgB_2 .

- Дефицитный по бору диборид магния (MgB_{2-x}) может оказаться перспективным для применения в сильных магнитных полях

- Создан магнитометр на основе магниторезистивного датчика для измерений намагниченности образцов в слабых магнитных полях в диапазоне температур от 4,2 до 300 К. Погрешность магнитометра в поле до $3 \cdot 10^{-4}$ Тл составляет около 10^{-8} Тл

Защищаемые положения

1 Методом импульсного магнитного обжата получен стержень из MgB_2 диаметром более 2 мм с плотностью $\sim 0,95$ от рентгеновской плотности материала

2 Сверхпроводящая связанная структура с высокими критическими токами формируется между касающимися друг друга частицами MgB_2 после термической обработки в условиях избытка Mg. Эта структура существует вплоть до концентрации MgB_{2-x} , занимающего всего около 16% объема образца (порог перколяции)

3 Обнаружен нелегированный диборид магния с пониженной критической температурой и уменьшенным параметром кристаллической решетки a (в плоскости атомных слоев). Межплоскостное расстояние c практически не изменяется. Этот сверхпроводник представляет собой дефицитный по бору диборид магния (MgB_{2-x})

4 Кривизна температурной зависимости верхнего критического поля MgB_{2-x} изменяется с отрицательной на положительную при уменьшении T_c от 38 до 36 К. Это является прямым следствием двухщелевой природы сверхпроводимости MgB_2 и объясняется ростом рассеяния электронов в π зоне в рамках теории двухщелевого сверхпроводника в «грязном» пределе

Публикации

По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, список которых приводится в конце автореферата

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались

Международные конференции

- 1 Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала, 21-25 сентября, 2004,
- 2 Первая международная конференция «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости» Звенигород, 18-22 октября 2004,
- 3 24th International Conference on Low Temperature Physics - LT24, 10 - 17 August 2005, Orlando, Florida, USA,
- 4 15th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds August 21st to 26th, 2005, in Hamburg,
- 5 7th European Conference on Applied Superconductivity EUCAS '05 the Vienna University of Technology from 11 to 15 September 2005,
- 6 Вторая международная конференция ФПС'06, Звенигород, 9 - 13 октября 2006

На Всероссийские конференции и молодежные школы

Ежегодные научные конференции РНЦ «КИ» 2004, 2005, 2006, Курчатовские молодежные научные школы, 2003, 2004г, Научная сессия МИФИ – 2004, XI Training Course in the Physics of Strongly Correlated Systems, Vietri sul Mare (Salerno), Italy, 2006

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, содержащего 122 наименования. Общий объем работы составляет 125 страниц, включающих 49 рисунков и 1 таблицу

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели, научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, которые выносятся на защиту, описана структура работы

В первой главе диссертации представлен обзор работ о структуре, сверхпроводящих свойствах и методах получения диборида магния Глава состоит из четырех разделов

В разделе 1.1 описывается кристаллическая и электронная зонная структура MgB_2

Раздел 1.2 посвящен обзору преимуществ и недостатков основных методов получения проводников из диборида магния

В разделе 1.3 рассматриваются критические токи MgB_2 , их связь с микроструктурой образца Указываются основные методы повышения токонесущих характеристик сверхпроводника

Раздел 1.4 посвящен критическим полям диборида магния Рассматривается влияние допирования немагнитными примесями на величину критических полей MgB_2

Во второй главе диссертации описываются экспериментальные установки и методы исследования электрических, магнитных сверхпроводящих свойств и структуры образцов диборида магния Глава состоит из двух разделов и выводов

Раздел 2.1 посвящен магнитным и электрическим измерениям

В подразделе 2.1.1 описана методика измерений в криокулере Leybold 510, обеспечивающим охлаждение образцов до температуры 12 К Кулер оборудован магнитной системой с диапазоном полей H от 0 до 0.16 Тл, стабилизатором температуры, комплексом измерительной аппаратуры При магнитных измерениях магниторезистивными датчиками и датчиками Холла, сначала измерялось поле H без образца, затем монтировался образец, и измерялась индукция B вблизи него Средняя магнитная восприимчивость рассчитывалась как $\langle \chi \rangle = (B-H)/4\pi H$ Намагниченность образца M определялась по разности индукции вблизи поверхности образца и внешнего магнитного поля $B-H=4\pi M$ Для измерений использовались образцы цилиндрической формы и в виде таблеток, фактор размагничивания

учитывался Сопротивление прямоугольных брусков, вырезанных из таблеток, измерялось четырехконтактным методом на постоянном токе

В подразделе 2.1.2 представлены результаты исследований характеристик магниторезистивных датчиков НМС (Honeywell) в диапазоне температур от 12 до 300 К в магнитных полях до 25 Э Разработана методика измерения намагниченности образцов с помощью магнитометра на основе датчика НМС Магнитометр позволяет измерять магнитное поле до 3 Э с погрешностью $\sim 10^4$ Э в указанном диапазоне температур

В подразделе 2.1.3 изложена методика измерений намагниченности и сопротивления образцов в магнитном поле до 12 Тл на установке УИС-2 Разработаны и сконструированы вставки, позволяющие проводить измерения в диапазоне температур от 42 до 300 К Намагниченность измерялась датчиком холла в зазоре между двумя таблетками Сопротивление прямоугольных брусков, вырезанных из таблеток, измерялось 4-х контактным методом на постоянном токе

В подразделе 2.1.4 описана методика измерений магнитного момента и сопротивления образцов в диапазоне температур от 42 до 300 К в магнитном поле до 14 Тл в сверхпроводящем магните Oxford Измерения магнитного момента осуществлялись вибрационным магнитометром на образцах цилиндрической формы Сопротивление прямоугольных брусков, вырезанных из таблеток, измерялось 4-х контактным методом на переменном токе

Раздел 2.2 посвящен описанию методики изучения кристаллической структуры с помощью рентгеновского анализа и гранулярной микроструктуры с помощью электронного и оптического микроскопов

В третьей главе диссертации представлены методика приготовления образцов и экспериментальные результаты Глава состоит из трех разделов, заканчивающихся выводами

В разделе 3.1 описывается методика приготовления стержней MgB_2 , и приводятся данные электрических и магнитных измерений на этих образцах

В подразделе 3.1.1 описывается процедура синтеза стержней MgB_2 в металлической матрице диаметром 2,3 мм из смеси порошков бора и магния методом магнитного обжата импульсным полем 50 Тл с частотой 60 кГц и декрементом затухания $\approx 5 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$. Плотность полученных образцов составляла около $2,45 \text{ г/см}^3$ ($\sim 95\%$ от рентгеновской плотности MgB_2).

В подразделе 3.1.2 приводятся результаты и обсуждение экспериментов выполненных на стержнях диборида магния.

В подразделе 3.1.2.1 описываются измерения магнитной индукции B вблизи поверхности цилиндрических образцов, вырезанных из стержня, и сопротивления R куска стержня с удаленной металлической оболочкой в магнитном поле H до 0,5 Тл. На рис. 1 показана средняя восприимчивость стержня $-4\pi\langle\chi(T)\rangle$ в зависимости от температуры (методика определения χ описана в подразделе [2.1.1]). Вместе с ней представлена температурная зависимость нормированного сопротивления $\rho(T)=R(T)/R(40\text{K})$ в нулевом поле. Видно, что температура обращения в ноль диамагнитной восприимчивости, характеризующей сверхпроводящие токи, совпадает с появлением в образце сопротивления. Ширина сверхпроводящего перехода по сопротивлению, определенная по уровню 0,9 и 0,1 от ρ , составляет менее 0,5 К, с $T_c \approx 39 \text{ K}$. Ширина магнитного сверхпроводящего перехода составляет около 1 К. Данные значения ширины и T_c переходов характерны для стехиометрического MgB_2 и указывают на высокую однородность сверхпроводящих свойств стержня.

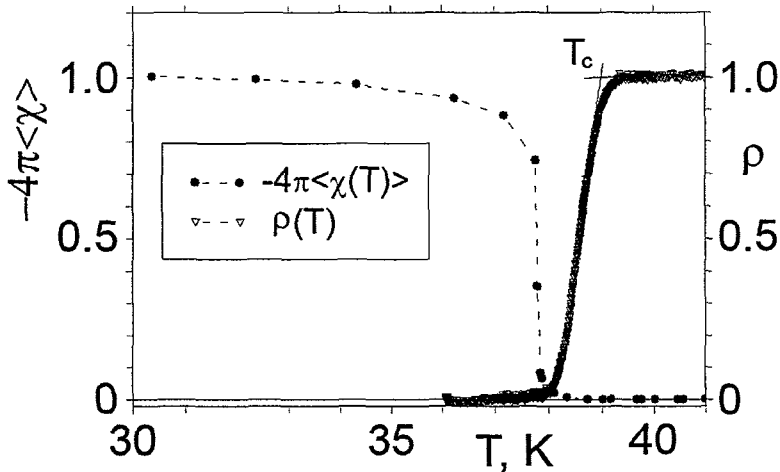


Рис 1 Слева - восприимчивость $-4\pi\langle\chi(T)\rangle$ (ZFC, $H = 1$ мТл) в зависимости от температуры Справа - нормированное сопротивление $\rho(T) = R(T)/R(40K)$ в зависимости от температуры в нулевом магнитном поле Критическая температура T_c определялась методом линейных аппроксимаций к зависимости $\rho(T)$

В этом разделе описана релаксация намагниченности стержней MgB_2 Согласно модели, предложенной Андерсоном, о тепловой активации крипа, сверхпроводящие токи J_c за счет срыва вихрей с центров пиннинга уменьшаются логарифмически со временем [Шмидт В В] $\Delta J_c(t) \sim \Delta M(t) \sim S \ln(t)$ Множитель S перед логарифмом характеризует скорость крипа $S = k_b T / U$, k_b - постоянная Больцмана, U - потенциал пиннинга На рис 2 приведены значения S , определенные в диапазоне температур от 25 до 36 К во внешнем магнитном поле $H = 0.16$ Тл Типичный пример релаксации намагниченности представлен на вставке (рис 2) Видно, что намагниченность с хорошей точностью линейна относительно логарифма времени С уменьшением температуры скорость S быстро уменьшается рис 2 В области $T < 32$ К S не превышает 0.005, это соответствует уменьшению намагниченности менее чем на 0.5% за время 1000 с Следует отметить, что скорость крипа S при температурах ниже 32 К практически не зависела от величины внешнего магнитного поля в диапазоне от 0 до 0.5 Тл Из S так же

была рассчитана величина потенциала пиннга U и построена его температурная зависимость

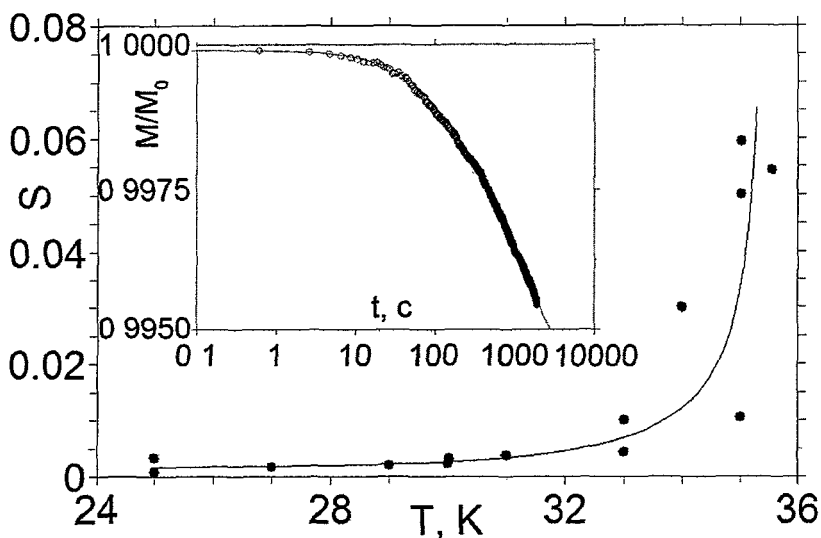


Рис 2 Скорость релаксации намагниченности S в зависимости от температуры ($H = 0.16$ Тл ZFC) На вставке показан пример релаксации намагниченности при температуре $T = 27$ К (сплошная кривая - теория)

В подразделе 3.1.2.2 приводятся результаты измерений критического тока. Величина транспортного критического тока I_c стержня MgB_2 в зависимости от температуры была определена из измерений вольтамперных характеристик при высоких температурах и при температуре 4.2 К во внешнем магнитном поле 0.5 Тл (рис 3). I_c составляет около 900 А при температуре 4.2 К. Эта величина соответствует критической плотности тока J_c около $2.1 \cdot 10^4$ А/см². При 30 К транспортный ток падает практически на порядок и составляет около 100 А. В промежуточной области температур из зависимости намагниченности M от температуры после ZFC в поле 0.5 Тл в рамках модели Бина определялась плотность критического тока J_{cm} . На рис 3 представлен интегральный критический ток $I_{cm} = \pi d J_{cm} / 4$ стержня.

В рамках теории перколяции [Yamamoto A et al] было оценено количество сверхпроводящих связей, участвующих в переносе критического

тока. Оказалось, что несмотря на относительно высокую однородность сверхпроводящих свойств стержня, обнаруженную при измерениях в слабых магнитных полях, менее 40% возможных межгранульных связей в стержне несут сверхпроводящие токи

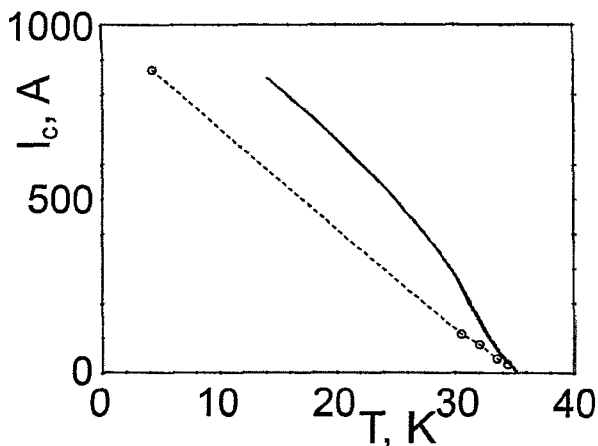


Рис 3 Температурная зависимость критического тока I_c стержня MgB_2 при 0.5Тл. Кружки – данные измерений вольтамперные характеристики, сплошная кривая – данные, полученные из измерений намагниченности

С целью повышения критического тока стержня в следующем разделе исследуются особенности формирования и сверхпроводящие свойства межгранульных контактов в MgB_2

В разделе 3.2 описывается методика приготовления и структура пористых образцов диборида магния, приводятся данные электрических и магнитных измерений на этих образцах

В подразделе 3.2.1 описывается процедура приготовления пористых образцов MgB_2 отжигом прессованной смеси порошков MgB_2 и Mg в атмосфере He при 900 С⁰. Количество MgB_2 в образце характеризовалось средней нормированной плотностью MgB_2 $\nu = d/d_0$, где $d_0 = 2.62$ г/см³ – рентгеновская плотность MgB_2 и $d = M/\Omega$ – средняя плотность MgB_2 (M масса MgB_2 , Ω – объем образца). Плотность ν отожженных образцов составляла от 0.7 до 0.1, размер гранул MgB_2 в пористых образцах составлял от 1 до 10 мкм

В подразделе 3.2.2 приводятся результаты и обсуждение экспериментов проведенных на пористых образцах MgB_2

Температурная зависимость диамагнитной восприимчивости $-4\pi\langle\chi\rangle$ пористых образцов с различными ν представлена на вставке рис 4 Для сравнения приведены кривые восприимчивости неотоженного образца (исходный прессованный порошок) и образца с плотностью $\nu \sim 0,9$, полученного методом магнитного обжата см [3 1] Неотоженные образцы имеют малую восприимчивость, это связано с тем, что частицы MgB_2 не имеют сверхпроводящих контактов $\langle\chi\rangle$ образцов значительно возрастает после отжига за счет образования межгранульных сверхпроводящих связей Измерения намагниченности и сопротивления показали, что после 2-х часов отжига при $T = 900\text{ C}^0$ для образцов с исходной плотностью $\nu > 0,16$ заканчивается формирование межгранульных связей, и связанная сверхпроводящая структура наблюдается во всем объеме пористых образцов

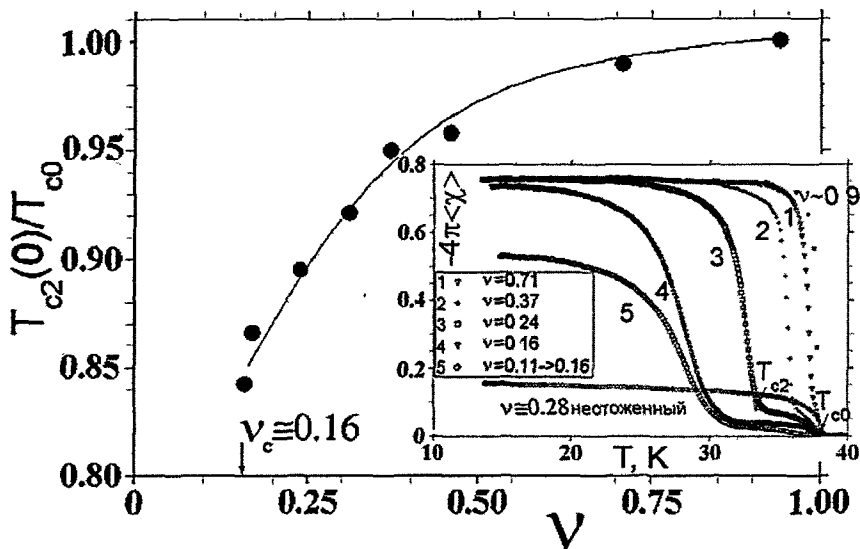


Рис 4 Нормированная критическая температура $T_{c2}(0)/T_{c0}$ новой фазы в зависимости от плотности MgB_2 ν На вставке - восприимчивость $-4\pi\langle\chi(T)\rangle$ (ZFC, $H=3\text{ Э}$) в зависимости от температуры пористых образцов MgB_2 с разными ν

Как видно на вставке рис 4, плотные образцы с $\nu > 0.7$ имеют один сверхпроводящий переход С увеличением пористости (уменьшением ν), появляется дополнительный сверхпроводящий переход при более низкой температуре Первый сверхпроводящий переход при T_{c0} связан с исходными кристаллитами MgB_2 , второй (с большей величиной восприимчивости) характеризует возникновение макроскопических токов при T_{c2} Сверхпроводящий переход (с большей величиной восприимчивости) возникает после отжига за счет появления диборида магния с более низкой температурой сверхпроводящего перехода Значение критической температуры T_{c2} зависит только от исходных пропорций порошков Mg и MgB_2 , т е от ν

Отжиг образцов с начальной плотностью $\nu < 0.16$ приводил к увеличению их плотности, величина которой зависела от количества испарившегося Mg Левая кривая на вставке рис 4 показывает зависимость $-4\pi\langle\chi(T)\rangle$ с начальной плотностью $\nu = 0.11$ После термической обработки плотность увеличилась примерно до 0.16 Критическая температура T_{c2} этого образца совпадает с критической температурой таблетки с начальной плотностью $\nu = 0.16$ (кривая 6), но величина восприимчивости образца с $\nu = 0.11$ (кривая 5) значительно меньше Это связано с тем, что плотности образцов близки к порогу перколяции $\nu_c \approx 0.16$ Связанная сверхпроводящая структура не существует ниже критической плотности образца ν_c В образцах с начальной плотностью меньшей ν_c связанная сверхпроводящая структура возникает только если плотность образца, за счет испарения магния при термической обработке, увеличивается до критического значения В случае MgB_2 , сверхпроводящая связанная структура во всем объеме образца наблюдается при $\nu > 0.16$

Критическую плотность $\nu_c \approx 0.16$ можно объяснить с точки зрения теории перколяции Для всех типов упаковок в трехмерном пространстве теоретический предел величины нормированной плотности материала в

пороге перколяции варьируется от 0,15 - 0,17, что хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами

Критическая температура низкотемпературного дигборида магния $T_{c2}(0) = (T_{c2} \text{ при } H \rightarrow 0)$, нормированная на критическую температуру исходных кристаллитов MgB_2 T_{c0} , в зависимости от плотности сверхпроводящей компоненты ν представлена на рис 4. Видно, что критическая температура монотонно снижается с уменьшением плотности и минимальна при $T_{c2}(0) \cong 32$ К вблизи порога перколяции. Ниже ν_c связанной сверхпроводящей структуры в образце не существует.

Рентгеновский анализ пористых образцов показал, что параметр кристаллической решетки a (расстояние в плоскости атомных слоев) сокращается с уменьшением плотности ν , при этом расстояние между атомными плоскостями c практически не изменяется. У исходного порошка MgB_2 параметры кристаллической решетки и критическая температура близки к значениям, сообщаемым для стехиометрического MgB_2 . При уменьшении плотности критическая температура и параметр решетки a сокращаются и наименьшее T_c имеют образцы с самыми малыми a . Избыток Mg и отсутствие примесей в пористых образцах дали основания полагать, что к уменьшению параметров кристаллической структуры и критической температуры приводит дефицит бора (вероятно вакансии MgB_{2-x}).

Величина плотности критического тока пористого материала вблизи порога перколяции несет дополнительную информацию о качестве межгранульных связей. Исходя из полученных данных о релаксации намагниченности, критический ток в пористой структуре за время измерений остается постоянным с точностью до 4 %. Средняя плотность критического тока $\langle J_c \rangle$ была оценена в рамках модели Бина. Локальная плотность критического тока J_c в пористом пространстве значительно превышает $\langle J_c \rangle$, поскольку плотность образца очень мала. Величина J_c была оценена в рамках теории перколяции [Eisterer M et al]. При $T = 20$ К и $H = 0$ Тл величина J_c в

пористой структуре с $\nu \sim 0.2$ составляет $\sim 3 \cdot 10^5$ А/см², эти значения сравнимы с максимальными значениями J_c , сообщаемыми для массивного MgB_2

Поскольку подрешетка бора играет основную роль в сверхпроводимости MgB_2 , дефекты в ней могут существенно влиять на критические параметры сверхпроводника. Исследование сверхпроводящих свойств и структуры MgB_{2-x} было затруднено одновременным наличием в пористых образцах MgB_{2-x} и стехиометрического MgB_2 . Для того чтобы изучить критические поля и токи в MgB_{2-x} , был разработан метод синтеза ячеистого однофазного диборида магния диффузией Mg в слои бора различной толщины.

В разделе 3.3 описывается методика приготовления, структура ячеистых образцов диборида магния, приводятся данные электрических и магнитных измерений на этих образцах.

В подразделе 3.3.1 описывается процедура приготовления ячеистых образцов термической обработкой смеси порошков Mg и субмикронного аморфного бора при 700 С⁰ в атмосфере He. В процессе перемешивания, частицы магния, как более крупные, покрывались тонким слоем бора δ , толщина которого зависела от исходного соотношения компонент и размера частиц Mg. Типичный синтезированный материал состоит из частиц Mg со средним размером ~ 40 или 130 мкм покрытых слоями MgB_{2-x} толщиной от 1 до 40 мкм.

В подразделе 3.3.2 приводятся результаты и обсуждение экспериментов проведенных на ячеистых образцах.

Измерения температурных зависимостей сопротивления образцов показало, что с уменьшением толщины слоев сверхпроводника T_c образцов монотонно уменьшается от ~ 38 К при $\delta > 10$ мкм до 32 К при $\delta \sim 1$ мкм. На рис 5 показаны зависимости восприимчивости $-4\pi\langle\chi(T)\rangle$ образцов с разными δ . 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 δ и менее 2 К для образцов с толщиной

слоев $\delta \sim 1$ мкм. Относительно небольшая величина ΔT свидетельствует о фазовой однородности ячеистого диборида магния

На вставке рис. 5 показано изменение параметров кристаллической решетки в плоскости атомных слоев a , между слоями c , в зависимости от величины T_c MgB_{2-x} . Видно, что уменьшение T_c сопровождается сокращением параметра a , тогда как параметр c практически не изменяется. Подобные изменения структуры кристаллической решетки наблюдались в пористых образцах см [3 2 2]. Исследования показали, что уменьшение толщины слоев бора δ приводит к уменьшению средней плотности бора в слоях. Наиболее вероятно, что средняя плотность бора определяет величину дефицита бора x в синтезированном MgB_{2-x} , увеличение x приводит к сокращению параметра a и уменьшению критической температуры ячеистого диборида магния

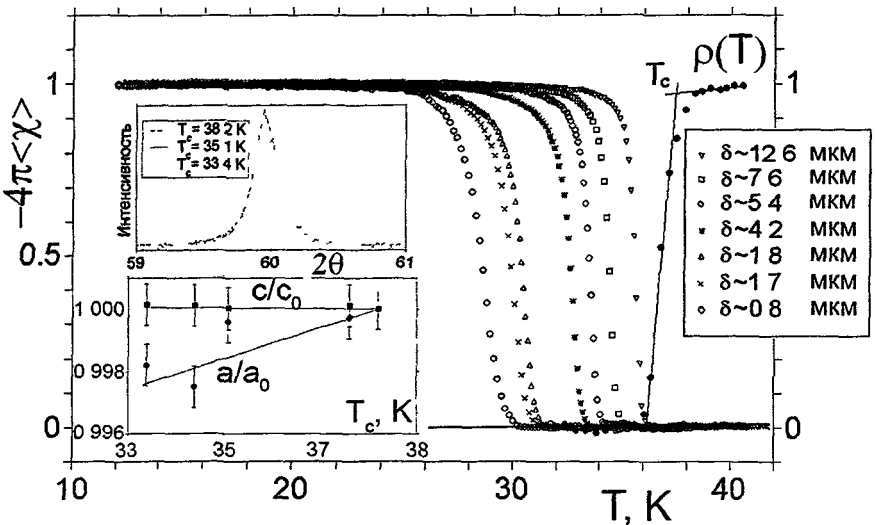


Рис 5 Сверхпроводящие магнитные переходы $\langle -4\pi\langle\chi(T)\rangle, ZFC, H = 3 \text{ Э} \rangle$ ячеистых образцов с разной толщиной исходного слоя бора ($0.8 < \delta < 12.6$ мкм). Справа – нормированное сопротивление $\rho(T) = R(T)/R(40K)$ в зависимости от температуры ($H = 0$). На вставке – относительные параметры кристаллической решетки $\Delta a/a_0$ и $\Delta c/c_0$, где $a_0 = 3.084(2) \text{ \AA}$ и $c_0 = 3.519(2) \text{ \AA}$ – параметры решетки стехиометрического MgB_2 , и рентгеновские рефлексы 110 образцов с разной T_c .

На рис 6 показаны типичные резистивные сверхпроводящие переходы ячеистого образца при разном значении внешнего магнитного поля. Рост нормального сопротивления образца в поле обусловлен магниторезистивным эффектом в металлическом Mg. Величина температуры сверхпроводящего перехода во внешнем магнитном поле H определялась двумя различными методами: методом линейных аппроксимаций к 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. Во втором случае критическая температура T_c^{\max} определялась по значению температуры, при которой $dR/dT = 0$. В поле меньше 4 Тл T_c^{\max} определялась по отклонению зависимости $R(T)$ от прямой при уменьшении температуры см. вставку рис 6.

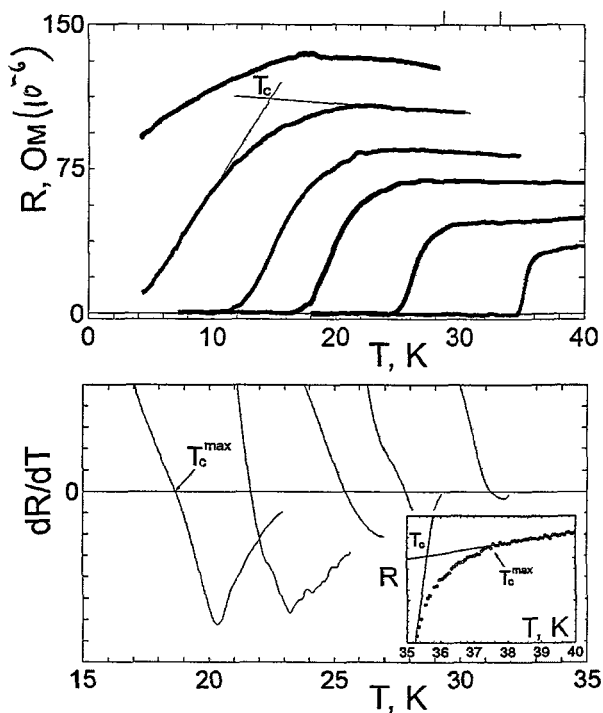


Рис 6 Вверху – зависимости сопротивления R от температуры T ячеистого образца с $T_c \approx 35.5$ К, в магнитном поле 0, 3, 6, 8, 11, 14 Тл. Внизу – температурная

зависимость производной $dR(T)/dT$ 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.

На рис. 7 представлены типичные зависимости H_{c2} от приведенной температуры $t = T/T_c$ ячеистых образцов с разной критической температурой. 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 кривые имеют отрицательную кривизну при $t < 0.5$. С уменьшением T_c до 36 К угол наклона увеличивается и у зависимостей $H_{c2}(t)$ появляется резко выраженная положительная кривизна. У образцов с $T_c = 35 - 36$ К dH_{c2}/dT при низких t составляет около 2 Тл/К. Дальнейшее уменьшение T_c ниже 34 К приводит к снижению dH_{c2}/dT во всем диапазоне температур. Исходя из полученных результатов, используя теоретические модели для двухщелевого сверхпроводника в «грязном» пределе [Gurevich A], можно предположить, что $H_{c2}(0)$ в MgB_{2-x} с критической температурой 35-36 К будет превышать 40 Тл.

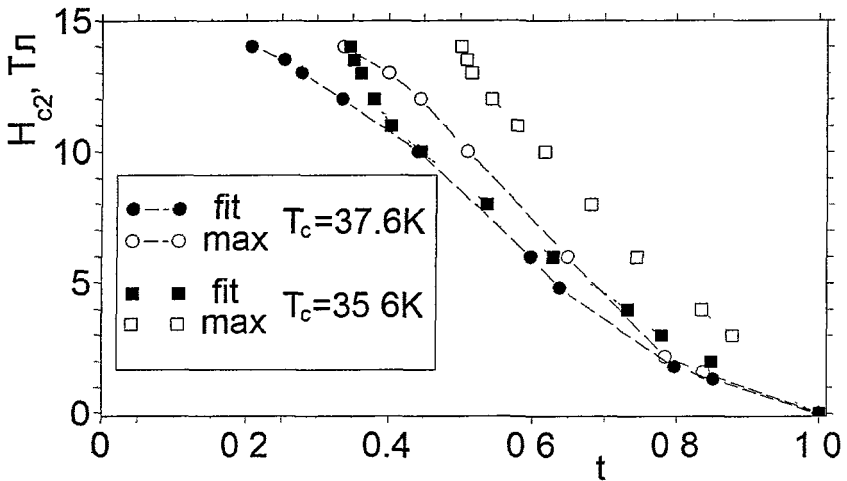


Рис. 7 Зависимость H_{c2} от приведенной температуры $t = T/T_c$ ячеистых образцов с разной T_c . Обозначения fit и max – зависимости $H_{c2}(t)$, полученные методом линейных аппроксимаций и методом дифференцирования (см текст)

Измерение $M(H)$ при 4,2 К показало, что поле необратимости H_{lr} в образцах с $T_c = 35 - 36$ К составляет не менее 13 Тл. В области около 10 – 11 Тл на кривых $M(H)$ наблюдается изменение угла наклона, связанное с разрывом межгранульных токов (появление в образцах сопротивления рис. 6). При $H > 13$ Тл величина диамагнитного сигнала становится соразмерной с шумом магнитометра.

Из петель намагничивания $M(H)$ была оценена величина плотности критического тока в рамках модели Бина. В образцах с $T_c = 35 - 36$ К и поле 1 Тл плотность критического межгранульного тока составляет более 10^5 А/см² при 4,2 К и более 10^4 А/см² при 20 К. Внутригранульный критический ток этих образцов оставляет $\sim 10^4$ А/см² ($H = 12$ Тл и $T = 4,2$ К).

В заключении сформулированы выводы диссертационной работы

- 1 Eisterer M, Zehetmayer M, Weber H W // Current Percolation in Anisotropy Polycrystalline MgB_2 Phys Rev Lett **90** (2003) 247002,
- 2 Gurevich A // Enhancement of the upper critical field by nonmagnetic impurities in dirty two-gap superconductors Phys Rev B **67** (2003) 184515,
- 3 Yamamoto A, Shimoyama J, Kishio K and Matsushita T // Limiting factors of normal-state conductivity in superconducting MgB_2 : an application of mean-field theory for a site percolation problem, Supercond Sci Technol **20** (2007) 658,
- 4 Шмидт В В // Введение в физику сверхпроводников МЦНМО (2001) 246

Основные результаты и выводы

1 Методом магнитного импульсного сжатия получен сверхпроводящий стержень из MgB_2 (диаметр сверхпроводящего ядра 2,3 мм, толщина металлической оболочки $< 0,3$ мм). Плотность ядра MgB_2 составила $\sim 0,95$ от рентгеновской плотности материала. Транспортный критический ток стержня $I_c \approx 900$ А ($T = 4,2$ К и $H = 0,5$ Тл). На сегодняшний день эта величина I_c является наибольшим значением конструктивного транспортного тока, полученного в проводах и лентах MgB_2 . Плотность критического тока, рассчитанная из магнитных измерений, существенно превышает плотность транспортного критического тока. Показано, что критический ток стержня потенциально может быть увеличен более чем на порядок за счет улучшения качества межгранульных связей.

2 Установлено, что сеть сверхпроводящих перемычек образуется после термической обработки в условиях избытка Mg между, изначально не имеющими сверхпроводящих связей, касающимися друг друга частицами MgB_2 . Связанная сверхпроводящая структура существует вплоть до 16% по объему концентрации MgB_2 (порог перколяции). Определенная величина порога перколяции для сверхпроводящих токов совпадает с предсказаниями теории. Слабые межгранульные связи в пористом MgB_2 не проявляются вплоть до порога перколяции, а локальная плотность критических токов в образцах со средней плотностью сверхпроводящей компоненты ~ 0.2 (от рентгеновской плотности MgB_2) превышает $3 \cdot 10^5$ А/см² ($T = 20$ К и $H = 0$ Тл).

3 Обнаружен нелегированный диборид магния с пониженной критической температурой и уменьшенным параметром кристаллической решетки a (в плоскости атомных слоев). Межплоскостное расстояние c практически не изменяется. Этот сверхпроводник представляет собой дефицитный по бору диборид магния MgB_{2-x} (по-видимому, вакансии в подрешетке бора). MgB_{2-x} формируется после термической обработки в атмосфере Mg между частицами MgB_2 при низкой средней плотности сверхпроводящей компоненты или возникает в условиях низкой средней плотности субмикронных частиц бора при синтезе MgB_2 .

4 В MgB_{2-x} кривизна температурной зависимости верхнего критического поля $H_{c2}(T)$ изменяется с отрицательной ($d^2H_{c2}/dT^2 < 0$) на положительную ($d^2H_{c2}/dT^2 > 0$) при уменьшении T_c образцов от 38 до 36 К. Указанные изменения кривизны $H_{c2}(T)$ являются проявлением двухщелевой природы сверхпроводимости диборида магния и объяснены ростом рассеяния электронов в π зоне в рамках теории двухщелевого сверхпроводника в «грязном» пределе. При температурах ниже $0.5T_c$ критическое поле H_{c2} и производная $dH_{c2}/dT \sim 2$ Тл/К ячеистого MgB_{2-x} с $T_c = 35 - 36$ К существенно превышают H_{c2} и $dH_{c2}/dT < 0.5$ Тл/К стехиометрического MgB_2 и сравнимы с максимальными величинами, полученными в дибориде магния, легированном углеродом. Поле необратимости H_{irr} в MgB_{2-x} с $T_c = 35 - 36$ К составляет не

менее 13 Тл при 4,2 К. В таких образцах плотность критического межгранульного тока превышает 10^5 А/см² (T= 4,2 К, H= 1 Тл) и составляет более 10^4 А/см² (T= 20 К, H= 1 Тл). Внутригранульный критический ток этих образцов оставляет $\sim 10^4$ А/см² (T= 4,2 К, H= 12 Тл).

5. Обнаружено, что намагниченность плотных образцов MgB₂ уменьшается логарифмически со временем, и скорость релаксации увеличивается с ростом температуры. Такое поведение намагниченности хорошо описывает модель Андерсона о тепловой активации крипа магнитного потока. В дибориде магния вблизи порога перколяции наблюдается увеличение потенциала пиннинга более чем на порядок по сравнению с плотными образцами. В пределах 0,1% на временах больших 2000 с релаксация не наблюдается даже при температурах близких к T_c.

6. Создан магнитометр на основе магниторезистивного датчика для измерений намагниченности образцов в слабых магнитных полях (до 1 мТл) в диапазоне температур от 4,2 до 300 К. Погрешность магнитометра в поле до $3 \cdot 10^{-4}$ Тл составляет около 10^{-8} Тл. Создано оборудование и программное обеспечение для измерения сопротивления и намагниченности в сильных магнитных полях (до 14 Тл) и диапазоне температур от 4,2 до 300 К.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. В. А. Гриненко, Е. П. Красноперов, Б. П. Михайлов, Сверхпроводящий ячеистый MgB₂ // Физика металлов и металловедение, 2007, т. 103, стр. 594-598,
2. В. А. Гриненко, Верхнее критическое поле ячеистого диборида магния // Письма в ЖЭТФ, 2007, т. 85, изд. 12, стр. 756-760,
3. S. P. Ananev, V. A. Grinenko, V. A. Keilin, E. P. Krasnoperov, P. A. Levit, V. A. Stoliarov, Critical currents in magnetically pressed MgB₂ rods // Supercond Sci Technol, 2004, v. 17, pp. S274-S275,
4. V. A. Grinenko, E. P. Krasnoperov, V. A. Stoliarov, S. Y. Sukhoparov, A. A. Bush, B. P. Mikhajlov, Superconductivity in porous MgB₂ // AIP Conference Proceedings, 2005, v. 850, pp. 603-604,
5. V. A. Grinenko, E. P. Krasnoperov, V. A. Stoliarov, A. A. Bush, B. P. Mikhajlov, Superconductivity in porous MgB₂ // Journal of Physics, Conf Ser., 2006, v. 43, pp. 492-495,

- 6 V Grinenko, E P Krasnoperov, V A Stolyarov, A A Bush, B P Mikhajlov, Superconductivity in porous MgB_2 // Solid State Communications, 2006, v 138, pp 461-465,
- 7 В А Гриненко, Магниторезистивные датчики Honeywell при низких температурах // РИЦ «Курчатовский институт», 2006, препринт ИАЭ-6400/10,
- 8 В А Гриненко, Е П Красноперов, В А Столяров, Исследование сверхпроводящего MgB_2 низкой плотности // 1 Курчатовская молодежная научная школа, Москва, 17-19 ноября 2003, стр 76-77,
- 9 В А Гриненко, Исследование межгранульной связи в MgB_2 // Научная сессия МИФИ – 2004, Москва, т 4, стр 151-152,
- 10 В А Гриненко, Е П Красноперов, В А Столяров, Изучение межгранульных связей в MgB_2 // Ежегодная научная конференция ИСФТТ «КИ», Москва, 16-18 марта 2004, стр 103,
- 11 В А Гриненко, Е П Красноперов, В А Столяров, А А Буш, Б П Михайлов, Фазовый переход в MgB_2 с очень низкой плотностью // Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала, 21-25 сентября 2004, сек БЗ-3, стр 309-310,
- 12 В А Гриненко, Е П Красноперов, В А Столяров, А А Буш, Б П Михайлов, Фазовый переход в MgB_2 с очень низкой плотностью // Первая международная конференция «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости», Звенигород, 18-22 октября 2004, стр 222-223,
- 13 В А Гриненко, Фазовый переход в MgB_2 с очень низкой плотностью // 2 Курчатовская молодежная научная школа, Москва, 15-17 ноября 2004, стр 94,
- 14 В А Гриненко, Е П Красноперов, В А Столяров, С С Сухопаров А А Буш, Б П Михайлов, Сверхпроводимость в пористом MgB_2 // Научная конференция ИСФТТ «КИ» «Исследования в области физики конденсированных сред и сверхпроводимости», Москва, 22-24 марта 2005, стр 30,
- 15 В А Гриненко, Магниторезистивные датчики Honeywell при низких температурах // Научная конференция ИСФТТ «КИ» «Исследования в области физики конденсированного состояния и сверхпроводимости», Москва, 11-13 апреля 2006, стр 45,
- 16 В А Гриненко, Е П Красноперов, Сверхпроводимость ячеистого MgB_2 // Научная конференция ИСФТТ «КИ» «Исследования в области физики конденсированного состояния и сверхпроводимости», Москва, 11-13 апреля 2006, стр 138,
- 17 В А Гриненко, Е П Красноперов, Сверхпроводимость ячеистого MgB_2 // Сборник трудов второй международной конференции ФПС'06, Звенигород, 9 - 13 октября 2006, стр 188-189

Подписано в печать 12 09 2007 Формат 60×90/16

Печать офсетная Усл печ л 1,5

Тираж 65 экз Заказ 63

Отпечатано в РИЦ «Курчатовский институт»
123182, Москва, пл Академика Курчатова, д 1