

## Исследование пиннинга магнитного потока в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ /нано $\text{ZrO}_2$ гранулярных композитах

А. В. Ушаков<sup>1)</sup>, И. В. Карпов, А. А. Лепешев, М. И. Петров, Л. Ю. Федоров

Сибирский федеральный университет, 660074 Красноярск, Россия

Красноярский научный центр СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 23 декабря 2013 г.

В настоящей работе изучено влияние наночастиц  $\text{ZrO}_2$ , полученных в плазме дугового разряда низкого давления, на пиннинг магнитного потока гранулярных  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ /нано $\text{ZrO}_2$  композитов. Показано, что наночастицы  $\text{ZrO}_2$  не меняют сверхпроводящего перехода и микроструктуры сверхпроводников. При температуре 5 К добавление 0.5 и 1 масс. % наночастиц  $\text{ZrO}_2$  может привести к дополнительному эффекту пиннинга магнитного потока и увеличению плотности критического тока  $J_c$ . Для композитов с 1 мас.% значение  $J_c$  в два раза больше, чем у эталонного образца. При температурах 20 и 50 К для композитов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ /нано $\text{ZrO}_2$  наблюдается *fishtail* эффект. Обсуждаются вопросы, связанные с дополнительным эффектом пиннинга магнитного потока гранулярных  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ /нано $\text{ZrO}_2$  композитов и возникновение *fishtail* эффекта.

DOI: 10.7868/S0370274X14020088

Большие плотности критического тока  $J_c$  имеют существенное значение для множества предполагаемых применений высокотемпературных сверхпроводников, таких, как провода для передачи электроэнергии и магниты [1]. Как правило, ограничение  $J_c$  связано с двумя основными факторами [2]. Во-первых,  $J_c$  ограничен термоактивированным крипом магнитного потока, т.е. он существенно уменьшается при воздействии магнитного поля, намного меньшего критического поля  $H_c(T)$ . Это явление вызывается хорошо известными свойствами высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), например большой анизотропией и небольшой длиной когерентности, которые приводят к слабому пиннингу магнитного потока. Во-вторых, в поликристаллических ВТСП  $J_c$  ограничивается недостаточным упорядочением кристаллитов и их химической неоднородностью, что приводит к слабой связи с низкими значениями плотности критического тока. Данная проблема преодолевается различными методами выращивания текстуры, такими как, “оксидный порошок в трубке” (*Oxide-Powder-In-Tube*, ОПИТ) [3]. Благодаря этой технологии в коротких многожильных лентах  $\text{Bi-2223}/\text{Ag}$  уже достигнута величина  $J_c > 80 \text{ кА}/\text{см}^2$  при температуре 77 К [4].

В последние годы появилось достаточно много новых методов создания центров пиннинга и, соответственно, повышения критического тока  $J_c$  высокотемпературных сверхпроводников. Среди них наиболее интересны следующие. Аморфные цилиндрические треки около 10 нм диаметром и от 1 до 10 мкм в длину были получены бомбардировкой тяжелыми ионами монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  [5]. Протонным облучением с последующим распадом ядер  $\text{Bi}$  созданы треки в аморфном  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  [6]. Нейтронным облучением  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$  были увеличены его гистерезис намагниченности и критическая температура [7].

Однако применение данных технологий сопряжено со значительными трудностями: серьезными препятствиями в применении ускорителей, радиоактивных материалов, нейтронного облучения.

Очевидно, что существует необходимость дальнейшего изучения методов введения дефектов или примесей в сверхпроводящую матрицу. По-видимому, наиболее реалистичным подходом является предварительное смешивание наночастиц и порошка ВТСП и дальнейшее проведение стандартных технологических процедур, т.е. прокаливания, спекания и насыщения кислородом (при необходимости). При этом будут достигнуты следующие преимущества: возможность промышленного применения, значительное уменьшение анизотро-

<sup>1)</sup>e-mail: sfu-unesco@mail.ru

пии магнитных свойств, существенное увеличение критического тока при усилении контакта между зернами.

К наночастицам предъявляются следующие основные требования: их размер должен быть сравним с длиной когерентности высокотемпературных сверхпроводников; они должны проявлять стабильность в химически агрессивной среде при повышенных температурах. Это необходимо для оптимизации сверхпроводимости в материале матрицы. В настоящей работе мы выбрали для исследования наночастицы  $ZrO_2$  в виде включений в поликристаллическую сверхпроводящую матрицу  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ . Температура плавления  $ZrO_2$  достигает  $2400^\circ C$ . Они являются химически стабильными. Цель настоящей работы – изучение влияния наночастиц  $ZrO_2$ , полученных в плазме дугового разряда низкого давления, на пиннинг магнитного потока гранулярных композитов  $YBa_2Cu_3O_{7-y}/nanoZrO_2$ .

Порошок прекурсора  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  был получен обычным методом твердофазного синтеза. Синтез композита  $YBa_2Cu_3O_{7-y}/nanoZrO_2$  осуществлялся по методике, подробно описанной в [8, 9]. Синтез материала проводился при следующих условиях. В качестве катода для распыления был выбран цирконий технической чистоты. Перед испарением катод нагревался до рабочей температуры  $800 K$ . Очистку в тлеющем разряде проводили при напряжении на подложке  $1000 V$  в течение  $1$  мин. Активация ионной бомбардировкой осуществлялась в течение  $1$  мин при токе дугового разряда  $20 A$  и напряжении на подложке  $1000 V$ . Частота вращения устройства перемешивания составляла  $8 \text{ мин}^{-1}$ . Амплитуда вибрации  $1$  мм. Частота вибрации  $50$  Гц. Непосредственное осаждение наночастиц оксида циркония на микрогранулы ВТСП проводилось при токе разряда  $500 A$ . Напряженность продольного магнитного поля, создаваемого фокусирующей катушкой на поверхности катода, достигала  $6366.2 A/m$ . Для осуществления плазмохимических реакций в камеру после предварительной откачки до давления  $1 \text{ мПа}$  при помощи двухканального регулятора расхода газа напускалась газовая смесь  $5\% O_2 + 95\% He$ . Синтез производился при давлении от  $120 \text{ Па}$ . После нанесения наночастиц образцы пассивировались в атмосфере чистого кислорода в течение суток. Получаемые образцы материала содержали от  $0.1$  до  $1 \text{ мас.}\%$  наночастиц.

Полученную смесь предварительно нагревали до  $940^\circ C$  и выдерживали при этой температуре в течение  $30$  ч. Предварительно нагретый порошок измельчали и снова прессовали в таблетки с диаметром  $1$  мм и толщиной  $5$  мм при давлении  $1.2 \cdot 10^5 \text{ Н/см}^2$ . Нако-

нец, гранулы спекали при  $940^\circ C$  в течение  $24$  ч, а затем охлаждали до комнатной температуры в печи на воздухе.

Для регистрации намагниченности применялся метод дифференциальной холловской магнитометрии. Он 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  $H$ . Вторым преобразователь помещался на поверхности образца и измерял магнитную индукцию. В результате аппаратного вычитания холловского потенциала первого ПХ из потенциала второго ПХ возникал суммарный сигнал, соответствующий намагниченности  $M(H)$ . Согласно формуле Бина, учитывающей размагничивающий фактор и зависимость критического тока от магнитного поля,  $J_c(H) = 30M(H)/d$ , где  $M$  – ширина петли гистерезиса намагниченности,  $d$  – средний размер кристаллитов. Нами использовалось значение  $d = 6 \text{ мкм}$ , полученное по результатам электронной микроскопии. Измерение магнитных петель гистерезиса проводилось при  $5$ ,  $20$  и  $50 K$ . Расчет силы пиннинга осуществлялся с помощью уравнения  $F_p(B) = J_c(B)B$  [10].

Исследование фазового состава образцов ВТСП было проведено на дифрактометре XRD-6000 на  $CuK_\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава и размера областей когерентного рассеяния осуществлялся с использованием базы данных PCPDFWIN.

Структурные исследования образцов проводились методом растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-100CX с растровой приставкой ASID-4D при ускоряющем напряжении  $40 \text{ кэВ}$ .

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы всех композиций  $YBa_2Cu_3O_{7-y}/nanoZrO_2$ . Пики, связанные с примесью фазы  $ZrO_2$  или других оксидов, отсутствуют. При этом характерные пики  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  не сдвигаются. Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости показало, что температура сверхпроводящего перехода  $T_c$  не изменяется и составляет для всех образцов  $90 K$ . С помощью сканирующей электронной микроскопии было обнаружено отсутствие больших скоплений наночастиц  $ZrO_2$ . Таким образом, они равномерно распределены в сверхпроводниковой матрице. Полевые зависимости  $F_p(B)$  и  $J_c$  композита  $YBa_2Cu_3O_{7-y}/nanoZrO_2$  приведены на рис. 2–4.

На рис. 2 приведены зависимости от магнитного поля расчетной плотности критического тока  $J_c$  и силы пиннинга  $F_p$  при температуре  $5 K$  для всех ис-

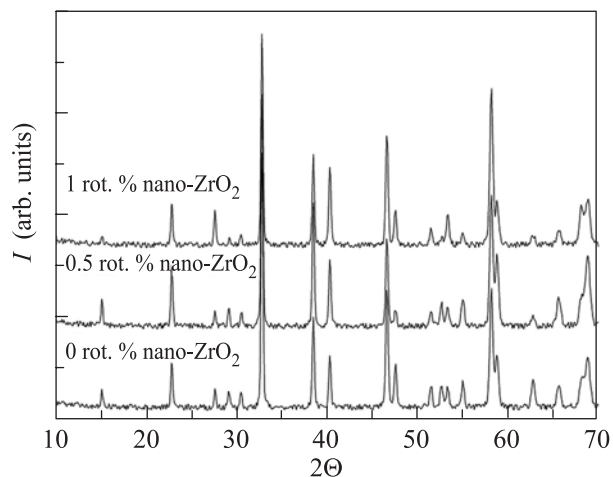


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы композитов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{ZrO}_2$  с 0, 0.5 и 1.0 масс.% наночастиц  $\text{ZrO}_2$

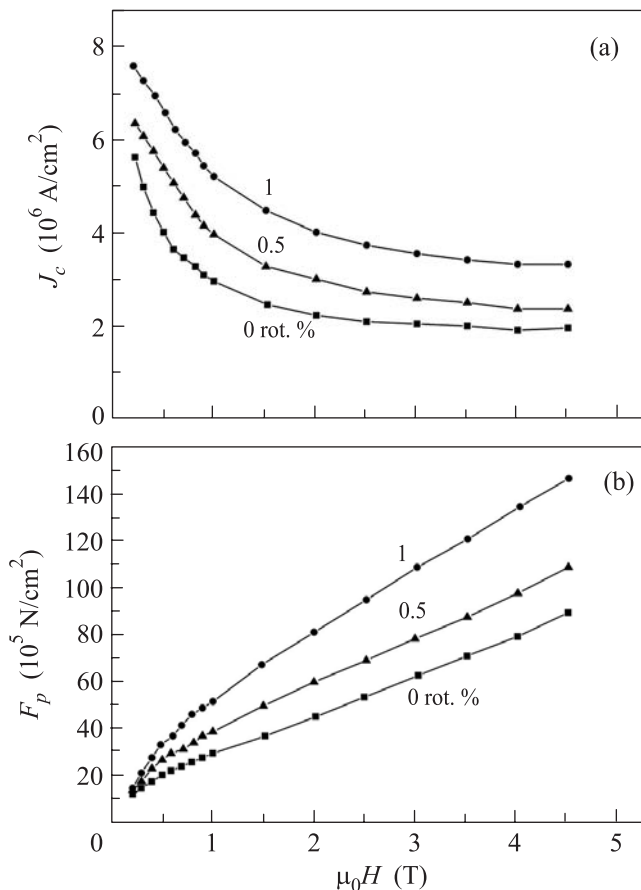


Рис. 2. Зависимости от магнитного поля  $J_c$  (a) и  $F_p$  (b) для композитов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{ZrO}_2$  с 0, 0.5 и 1.0 масс.% наночастиц  $\text{ZrO}_2$  при 5 К

следованных композитов. Из рис. 2а видно, что для всего ряда приложенных магнитных полей  $J_c$  суще-

ственно выше для композитов с 0.5 и 1.0% наночастиц  $\text{ZrO}_2$  по сравнению с образцом без добавления наночастиц  $\text{ZrO}_2$ . Для композита с 1.0 масс.% наночастиц  $\text{ZrO}_2$   $J_c$  в два раза больше, чем у образцов без наночастиц. Из рис. 2b видно, что для всех композитов сила пиннинга  $F_p$  увеличивается с увеличением приложенного магнитного поля. Во всем диапазоне приложенного магнитного поля сила пиннинга  $F_p$  композитов с 0.5 и 1.0 масс.% наночастиц  $\text{ZrO}_2$  выше, чем у чистого образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . Приведенные графики показывают, что добавление наночастиц  $\text{ZrO}_2$  приводит к образованию дополнительных эффективных центров пиннинга. Эти центры могут повысить силу пиннинга сверхпроводников  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  и улучшить их плотности критического тока  $J_c$  при температуре 5 К.

На рис. 3 приведены зависимости от магнитного поля расчетной плотности критического тока  $J_c$  и си-

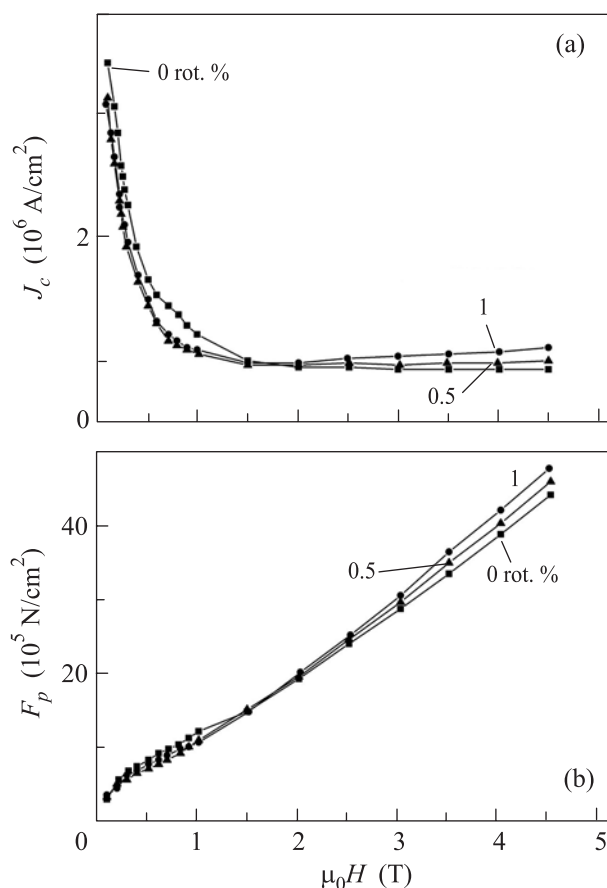


Рис. 3. Зависимости от магнитного поля  $J_c$  (a) и  $F_p$  (b) для композитов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{ZrO}_2$  с 0, 0.5 и 1.0 масс.% наночастиц  $\text{ZrO}_2$  при 20 К

лы пиннинга  $F_p$  при температуре 20 К для всех исследованных композитов. Видно, что для образцов с

0.5 и 1.0 масс.% наночастиц  $ZrO_2$  при величине магнитного поля ниже 1.5 Т  $J_c$  и  $F_p$  ниже, чем у образцов без наночастиц  $ZrO_2$ . Однако в диапазоне полей от 1.5 до 5 Т величина  $J_c$  образцов с 0.5 и 1 мас.% наночастиц  $ZrO_2$  сравнима с таковой для чистого образца  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ . Данный факт свидетельствует о том, что наночастицы  $ZrO_2$  усиливают слабые межгранулярные связи  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  в указанном диапазоне магнитных полей. При возрастании магнитного поля выше 2 Т плотность критического тока для композитов  $YBa_2Cu_3O_{7-y}/nanoZrO_2$  с 0, 0.5 и 1.0 мас.% наночастиц  $ZrO_2$  растет, т.е. наблюдается *fishtail* эффект.

На рис. 4 приведены зависимости от магнитного поля расчетной плотности критического тока  $J_c$  и силы пиннинга  $F_p$  при температуре 50 К для композитов  $YBa_2Cu_3O_{7-y}/ZrO_2$  с 0, 0.5 и 1.0 мас.% наночастиц  $ZrO_2$  при 50 К

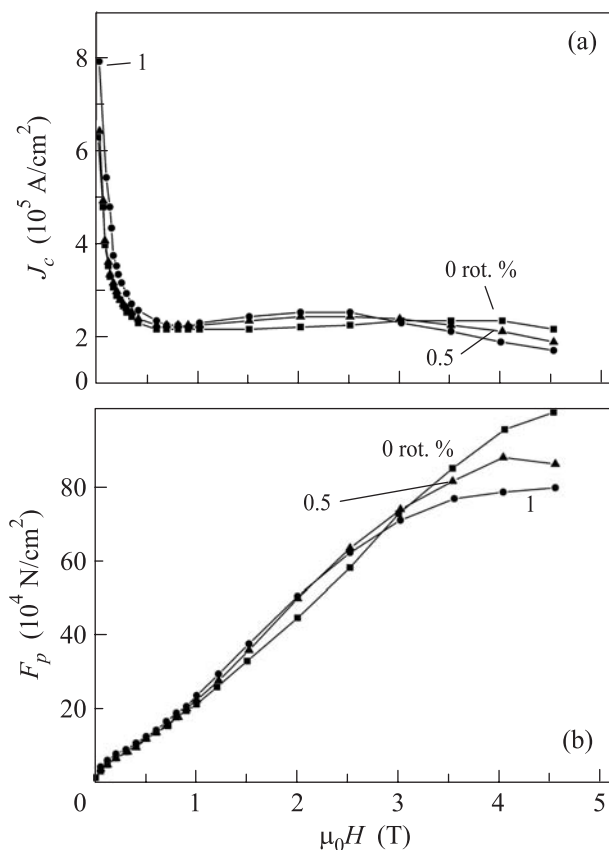


Рис. 4. Зависимости от магнитного поля  $J_c$  (а) и  $F_p$  (б) для композитов  $YBa_2Cu_3O_{7-y}/ZrO_2$  с 0, 0.5 и 1.0 мас.% наночастиц  $ZrO_2$  при 50 К

лы пиннинга  $F_p$  при температуре 50 К для всех исследованных композитов. Видно, что для образцов с 0.5 и 1.0 мас.% наночастиц  $ZrO_2$   $J_c$  и  $F_p$  ниже, чем у образцов без наночастиц  $ZrO_2$ , при величине магнитного поля ниже 0.8 Т. Этот факт означает, что добавки наночастиц  $ZrO_2$  в указанном диапазоне магнит-

ных полей способствуют ослаблению межгранулярных связей сверхпроводника. Однако для магнитных полей от 0.8 до 3 Т  $J_c$  композитов выше, чем у контрольного образца. Для поля же выше 3 Т  $J_c$  композитов ниже, чем у контрольного образца, т.е. также наблюдается *fishtail* эффект.

Аналогичное поведение наблюдается для зависимости силы пиннинга от магнитного поля. Как показывают полученные результаты, в  $YBCO$  сверхпроводящих системах добавление несверхпроводящих наночастиц  $ZrO_2$ , гомогенно диспергированных в матрице, может влиять на пиннинг и крип магнитного потока. Роль наночастиц  $ZrO_2$  в повышении плотности критического тока схожа с ролью включений фазы 211 [11]. Она предполагает, что уменьшенный размер этих частиц непосредственно обуславливает повышенный пиннинг. В то же время достаточно крупные частицы нормальной (не сверхпроводящей) фазы 211 естественным образом понижают сверхпроводящие свойства образца. Поэтому для оптимизации свойств керамики необходимо контролировать концентрацию и размер наночастиц  $ZrO_2$  в порошке прекурсора, используемого при изготовлении  $YBCO$  [12].

Пока относительно механизма влияния  $Y211$  на пиннинг в высокотемпературных сверхпроводящих плавленых текстурированных керамических материалах на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  не достигнуто общего понимания. Считается [13], что  $Y211$ -частицы могут действовать как эффективный поток центров пиннинга. В [14] предпринимались попытки количественно теоретически интерпретировать поведение  $J_c(T, H)$  при высоких температурах в высоких магнитных полях. Авторы [15] рассмотрели дефекты, связанные с интерфейсом  $Y211$ -частиц и  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ , как эффективные центры пиннинга, что весьма успешно подтверждено многими экспериментальными результатами. Альтернативным объяснением увеличения плотности тока  $J_c$  может служить переход от упорядоченного состояния вихревой решетки (ВР) к неупорядоченному при ее взаимодействии с наночастицами  $ZrO_2$ . Предполагается [16], что переход порядок–беспорядок (ПБ) реализуется, если поперечные деформации вихревых нитей  $u$  удовлетворяют критерию Линдемана:  $u = c_L a_0$ , где  $c_L$  – число Линдемана,  $a_0 = (\Phi_0/B)^{1/2}$  – межвихревое расстояние,  $\Phi_0$  – квант магнитного потока. Эти деформации приводят к увеличению упругой энергии ВР. Поэтому ПБ-переход реализуется в том случае, когда увеличение упругой энергии  $E_e l$  компенсируется энергией пиннинга  $E_p$ . При пиннинге на точечных дефектах энергия  $E_p$  не зависит от угла.

Многие исследования показывают, что кислородные вакансии приводят к появлению у образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  *fishtail* эффектов [13]. Установлено, что проведение насыщения образцов кислородом в условиях его контролируемого изостатического давления и высоких температур (при условии первоначального нагрева до высоких температур в среде азота) позволяет существенно снизить трещинообразование в керамике  $\text{YBCO}$ , повысить механические характеристики материала и ускорить процесс насыщения, а также достичь рекордно высоких значений плотности критического тока.

Средний размер наночастиц  $\text{ZrO}_2$  существенно больше, чем длина когерентности сверхпроводников  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . Поэтому утверждение о том, что наночастицы  $\text{ZrO}_2$  действуют как эффективные центры пиннинга, кажется неверным. Кроме того, средний размер наночастицы  $\text{ZrO}_2$  сравним с глубиной проникновения системы сверхпроводников  $\text{YBaCuO}$ , так что роль межфазного пиннинга в системах  $\text{ZrO}_2/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ограничена. По нашему мнению, наночастицы  $\text{ZrO}_2$  в сверхпроводнике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  отвечают за расширение пиннинга. Они приводят к искажениям кристаллической структуры на поверхности раздела и влияют на распределение кислорододефицитных областей, а также увеличивают количество микрообластей с низкой  $J_c$ . В связи с этим по сравнению с чистыми образцами композиты  $\text{ZrO}_2/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  в широких диапазонах температуры и магнитного поля проявляют усиление пиннинга. В результате они имеют более высокую плотность критического тока.

При низкой температуре (в нашем случае  $T = 5$  К) роль локализованных микрообластей минимальна. Поэтому мы не наблюдали *fishtail* эффекта в композитах  $\text{ZrO}_2/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  с добавками 0, 0.5 и 1.0% наночастиц  $\text{ZrO}_2$ . При более высоких температурах ( $T = 20$  и  $50$  К) роль локализованных микрообластей начинает проявляться, появляется дополнительный поток центров пиннинга и *fishtail* эффект можно наблюдать для всех композитов  $\text{ZrO}_2/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ .

Таким образом, гомогенно диспергированные в матрице сверхпроводников  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  наночастицы  $\text{ZrO}_2$  могут привести к существованию дополнительных эффективных центров пиннинга магнитного потока. Как результат плотность критического тока  $J_c$  в композите  $\text{ZrO}_2/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  с 1.0% наночастиц  $\text{ZrO}_2$  улучшается в два раза по сравнению с чистым сверхпроводником  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . При температурах 20 и 50 К *fishtail* эффект наблюдался в зависимостях плотности тока и силы пиннинга от

магнитного поля для всех исследованных композитов  $\text{ZrO}_2/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . Наночастицы  $\text{ZrO}_2$  вызывают искажения кристаллической структуры на поверхности раздела и влияют на распределение кислорододефицитных областей. Кроме того, благодаря им увеличивается количество микрообластей с низкой плотностью  $J_c$ .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке исследований в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации на оказание услуг (выполнение работ) (проект # 7.4484.2011).

1. S. R. Foltyn, L. Civale, J. L. MacManus-Driscoll, Q. X. Jia, B. Maiorov, and H. Wang, M. Maley, Nat. Mater. **6**, 631 (2007).
2. D. Larbalestier, A. Gurevich, D. Feldmann, and A. Polyanskii, Nature **414**, 368 (2001).
3. L. R. Vale, R. H. Ono, and D. A. Rudman, IEEE Trans. Appl. Supercond. **7**, 3193 (1997).
4. C. C. Chin, R. J. Lin, Y. C. Yu, C. W. Wang, E. K. Lin, W. C. Tsai, and T. Y. Tseng, IEEE Trans. Appl. Supercond. **7**, 1403 (1997).
5. A. Goyal, S. Kang, K. J. Leonard, P. M. Martin, A. A. Gapud, M. Varela, M. Paranthaman, A. O. Ijaduola, E. D. Specht, J. R. Thompson, D. K. Christen, S. J. Pennycook, and F. A. List, Supercond. Sci. Tech. **18**, 1533 (2005).
6. D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sales, and F. A. List, Science **274**, 755 (1996).
7. A. Goyal, D. P. Norton, D. M. Kroeger, D. K. Christen, M. Paranthaman, E. D. Specht, J. D. Budai, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hatfield, J. Mathis, and C. Park, J. Mater. Res. **12**, 2924 (1997).
8. И. В. Карпов, А. В. Ушаков, Л. Ю. Федоров, А. А. Лепешев, ЖТФ **84**, 93 (2014).
9. Патент РФ 2486990.
10. T. Mochida, N. Chikumoto, and M. Murakami, Phys. Rev. B **62**, 1352 (2000).
11. S. Sengupta, D. Shi, Z. Wang, A. C. Biondo, U. Balachandran, and K. C. Goretta, Phys. C. **199**, 43 (1992).
12. W. Lo, D. A. Cardwell, S. L. Dung, and R. G. Barter, J. Mater. Res. **11**, 39 (1996).
13. T. A. Prikhna, W. Gawalek, F. Sandiumenge, V. E. Moshchil, V. S. Melnikov, S. N. Dub, T. Habisreuther, and A. B. Surzhenko, P. A. Nagorny, J. Mater. Sci. **35**, 1607 (2000).
14. K. Salama and D. F. Lee, Supercond. Sci. Technol. **7**, 177 (1994).
15. D. F. Lee, V. Selvamanickan, and K. Salama, Physica. C **202**, 83 (1992).
16. D. Ertas and D. R. Neison, Physica. C **272**, 79 (1996).