

Влияние концентрации Gd на сверхпроводящие свойства в ВТСП лентах 2-го поколения

П. Н. Дегтяренко¹⁾, А. В. Садаков^{*}, А. В. Овчаров[×], А. Ю. Дегтяренко^{*}, С. Ю. Гаврилкин^{*},
О. А. Соболевский^{*}, А. Ю. Цветков^{*}, Б. И. Массалимов^{*}

⁺Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

^{*}Центр высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов им. В. Л. Гинзбурга ФИАН, 119991 Москва, Россия

[×]Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 августа 2023 г.

После переработки 13 сентября 2023 г.

Принята к публикации 13 сентября 2023 г.

В данной работе представлены систематические исследования высокотемпературных сверхпроводящих лент 2-го поколения с избытком по Gd относительно стехиометрического состава пленок $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Выявлено, что при росте пленки образуются нитевидные дефекты в виде несверхпроводящей фазы Gd_2CuO_4 , расположенные вдоль плоскости ab . Эти включения приводят к изменению механизма пиннинга вихревой структуры, благодаря чему отчетливо наблюдается пик критического тока при +15 % Gd.

DOI: 10.31857/S1234567823200077, EDN: orhiig

1. Введение. За последнее время сверхпроводники (СП) продемонстрировали успешные результаты для крупномасштабного применения в установках ускорительной техники, термоядерной энергетики и медицины [1, 2]. Для достижения высоких и однородных магнитных полей в сверхпроводящих магнитных системах (СМС), критические токи должны быть не менее $I_c = 1000$ А в собственном поле. Такие результаты получены при разработке СМС на основе низкотемпературных сверхпроводников NbTi и Nb_3Sn [3]. К успешным применениям этих материалов можно отнести создание и модернизации СМС большого адронного коллайдера (БАК) [4, 5] и СМС японского ускорителя J-PARC [6], в термоядерной энергетике разработка и создание токамаков Tore Supra [7] и ITER [8].

Однако для перехода к более высоким значениям магнитных полей необходимо исследовать новые материалы. Одним из таких материалов являются высокотемпературные сверхпроводящие (ВТСП) материалы с измененным составом на основе ReBCO (Re – редкоземельный элемент). Комбинации состава по Re элементу приводят к образованию различных типов дефектов, которые преимущественно определяют сверхпроводящие свойства [9]. Основным преимуществом этих сверхпроводников являются высо-

кие значения критической температуры $T_c \sim 94$ К и верхнего критического поля $H_{c2} \sim 100$ Тл [10]. Именно поэтому основным перспективным вариантом использования ВТСП сверхпроводников является производство на их основе ВТСП лент 2-го поколения для крупномасштабного применения [11].

Для использования в прикладных целях необходимо более детальное исследование их сверхпроводящих характеристик [12–14]. Повышение сверхпроводящих параметров, как правило, осуществляется за счет использования таких методов, как: добавление искусственных центров пиннинга (ИЦП) [15, 16], радиационное облучение [17–19] или изменение состава по редкоземельному элементу или его замена [20, 21]. Все они направлены на создание однородного распределения дефектов, которые являются центрами закрепления вихрей Абрикосова [22]. Оптимальная концентрация дефектов позволяет распределяться вихрям таким образом, чтобы в сверхпроводнике образовывалась вихревая решетка, способствующая повышению плотности критического тока. Более подробно изученными являются ВТСП ленты 2-го поколения на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO). Это связано с тем фактом, что температура сверхпроводящего перехода напрямую зависит от ионного радиуса редкоземельного элемента [23]. ВТСП ленты 2-го поколения на основе $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (GdBCO) ($\text{Gd}^{3+} = 0.105$ нм) в сравнении с YBCO ($\text{Y}^{3+} = 0.102$ нм),

¹⁾e-mail: degtyarenkopn@gmail.com

имеют более высокую температуру сверхпроводящего перехода $T_c \sim 93$ К, для YBCO $T_c = 88-89$ К, а также демонстрируют оптимальные характеристики при азотной температуре $T = 77$ К, $I_c = 1000$ А в собственном поле, $I_c = 400$ А при $B \parallel c = 6$ Тл [24].

Исходя из вышеописанного, целью настоящей работы являлось систематическое исследование влияния избытка Gd на сверхпроводящие свойства ВТСП лент 2-го поколения на основе пленок $Gd_{1+x}Ba_{2-y}Cu_3O_{7-\delta}$. Проведен микроструктурный анализ образцов, изготовлены микромостики для прямых токовых измерений и получены угловые зависимости критического тока в различных магнитных полях. Полученные результаты влияния избытка Gd на сверхпроводящие параметры внесут вклад в промышленную оптимизацию получения ВТСП лент 2-го поколения.

2. Экспериментальная часть. Для экспериментальных исследований были использованы образцы ВТСП лент 2-го поколения шириной 12 мм на основе GdBCO, полученные на производственном оборудовании с промышленными скоростями осаждения.

Сверхпроводящий слой напыляли на подложку из сплава Хастеллой С-276 с буферными подслоями $LaMnO_3$ /IBAD-MgO/a- Y_2O_3 /a- Al_2O_3 . Для напыления сверхпроводящего слоя использовался метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО). Распыление мишеней с различным избытком Gd относительно стехиометрического состава проводилось при помощи Хе-Сл эксимерного лазера с длиной волны $\lambda = 308$ нм и энергией импульса около 700 мДж. В зоне осаждения буферная лента-подложка нагревалась путем механического контакта с горячей пластиной из инконеля, температура которой составляла порядка 1000 °С. Скорость протяжки ленты-подложки варьировалась в диапазоне 45–60 м/ч [25]. После осаждения ВТСП пленки были защищены слоем напыленного серебра толщиной 2 мкм. Для получения оптимальных значений по содержанию кислорода был проведен отжиг в атмосфере чистого кислорода. В результате получали образцы ВТСП лент с избытком по Gd: +0 %, +15 %, +30 %, с толщиной СП пленки для каждого из образцов порядка 1.8 мкм.

Исследования методами электронной микроскопии проводили на просвечивающем (растровом) электронном микроскопе (П(Р)ЭМ) Titan 80-300, оснащенном корректором сферических аберраций пробы в режиме темного поля с использованием высокоуглового кольцевого детектора. Образцы для исследований получали методом сфокусиро-

ванного ионного пучка (ФИП) на сканирующем электронно-ионном микроскопе (РЭИМ) Helios Nanolab 600i.

Транспортные характеристики ВТСП лент 2-го поколения измерялись при помощи прямых сильно-точных измерений, а для измерений в сильных магнитных полях были изготовлены микромостики. Для этого с помощью лазерной резки из исходных образцов были вырезаны сначала мостики размером порядка 1000 на 40 мкм, а затем они уменьшались до размеров 150 мкм на 5 мкм с помощью ФИП на РЭИМ Helios Nanolab 660. Фотография одного из полученных микромостиков представлена на рис. 1. Измерения на микромостиках проводились на установке Cryogenic CFMS (Cryogen Free Measurement System) в полях до 16 Тл при различной ориентации внешнего магнитного поля по отношению к плоскости образца. Определение критического тока осуществлялось транспортным методом по критерию 1 мкВ/см. Температура сверхпроводящего перехода определялась из измеренных температурных зависимостей сопротивления на установке PPMS.

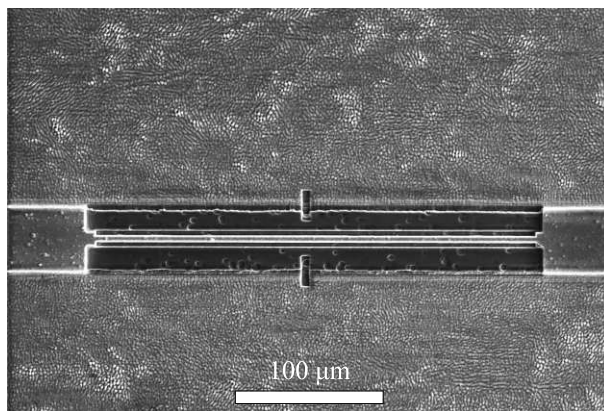


Рис. 1. Фотография мостика образца для измерений на установке CFMS

3. Результаты и обсуждение. На темнопольных ПРЭМ изображениях микроструктур (рис. 1а–с) с различным содержанием Gd (+0 %, +15 %, +30 %), наблюдаются включения в виде параллельных нитей (скопление точечных дефектов), расположенных вдоль плоскости ab . Согласно фазовой диаграмме, представленной в работе [26], эти включения могут являться несверхпроводящей фазой типа Gd_2CuO_4 , которая кристаллизуется в направлении $(00l)$.

Увеличение избытка Gd приводит к росту количества и характерного размера поперечного сечения этих включений, а также расстояния между ними.

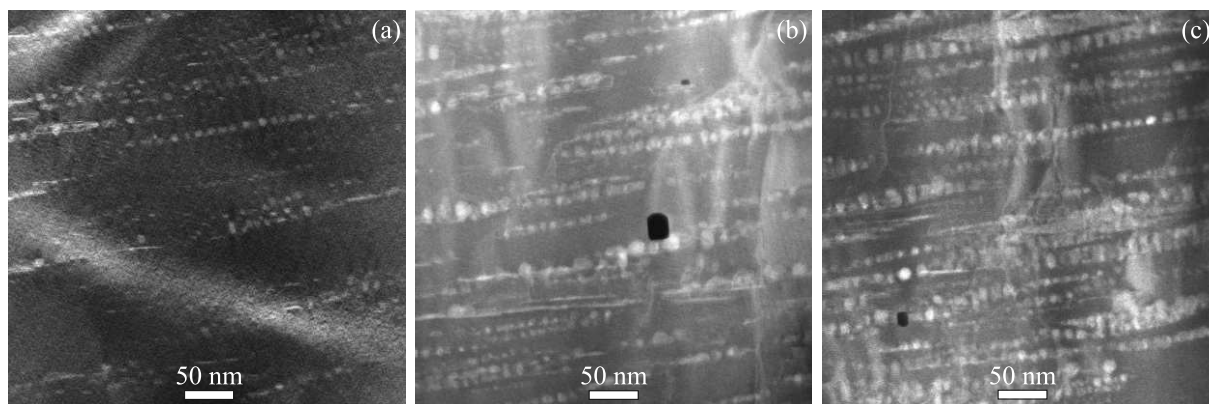


Рис. 2. Темнопольные ПРЭМ изображения микроструктур образцов с различной концентрацией избытка Gd: (a) – +0 %; (b) – +15 %; (c) – +30 %

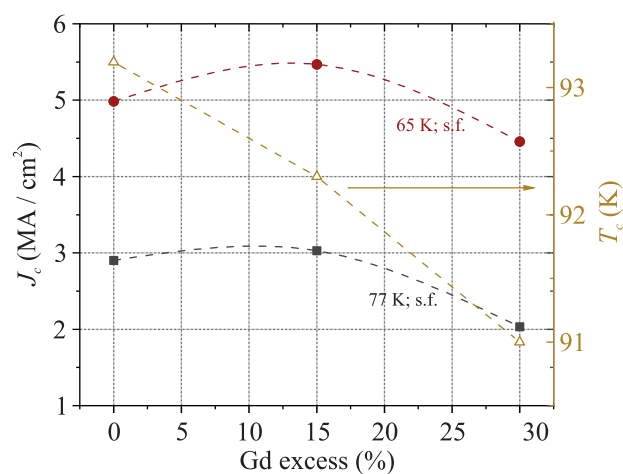


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость критического тока и температуры сверхпроводящего перехода в ВТСП – 2 ленты с разным содержанием Gd

Результаты прямых измерений критического тока при 77 К без внешнего магнитного поля для исходных образцов представлены на рис. 3. Наблюдается небольшое увеличение критического тока уже при наличии избытка +15 % Gd, при этом температура сверхпроводящего перехода остается неизменной. Так как длина когерентности при высоких температурах большая и сопоставима по значению с размером наблюдаемых включений, то вихрю легче закрепиться на них. Дальнейшее увеличение избытка Gd до +30 % приводит к падению критического тока как по сравнению со стехиометрическим образцом, так и по сравнению с образцом, где избыток достигает +15 % Gd. В этом случае за счет увеличения концентрации включений происходит уменьшение сверхпроводящих областей, что приводит к уменьшению критического тока. При этом его критическая температура становится ниже на 2 К. Вероятно, паде-

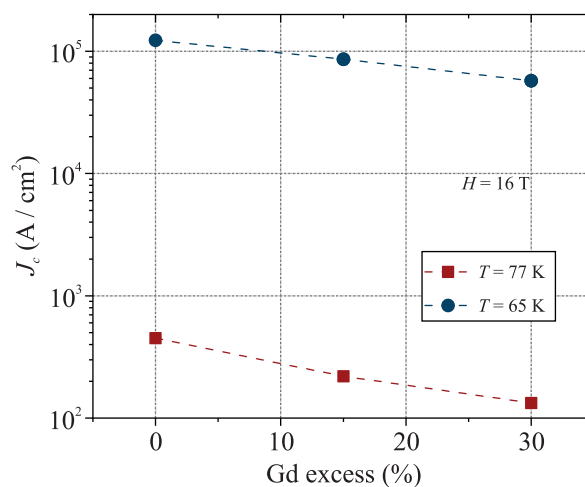


Рис. 4. Зависимость критического тока на 12 мм ленте от стехиометрического состава ленты. Отчетливо видно снижение критического тока при перенасыщении Gd при температуре измерений 77 и 65 К

ние критической температуры свидетельствует о возникновении напряжений на границе СП матрица–несверхпроводящая фаза Gd_2CuO_4 , увеличивающиеся с увеличением избытка по Gd.

Характер изменения критического тока в поле 16 Тл при температурах 77 и 65 К представлен на рис. 4. Наблюдается незначительное монотонное снижение критического тока с увеличением избытка по Gd. По всей видимости, это объясняется тем фактом, что при этих температурах размер образовавшихся дефектов в СП пленке значительно больше вихрей Абрикосова.

Из температурной зависимости продольного удельного сопротивления ρ_{ab} во внешнем магнитном поле была получена зависимость верхнего критического поля от температуры. Полученная экспе-

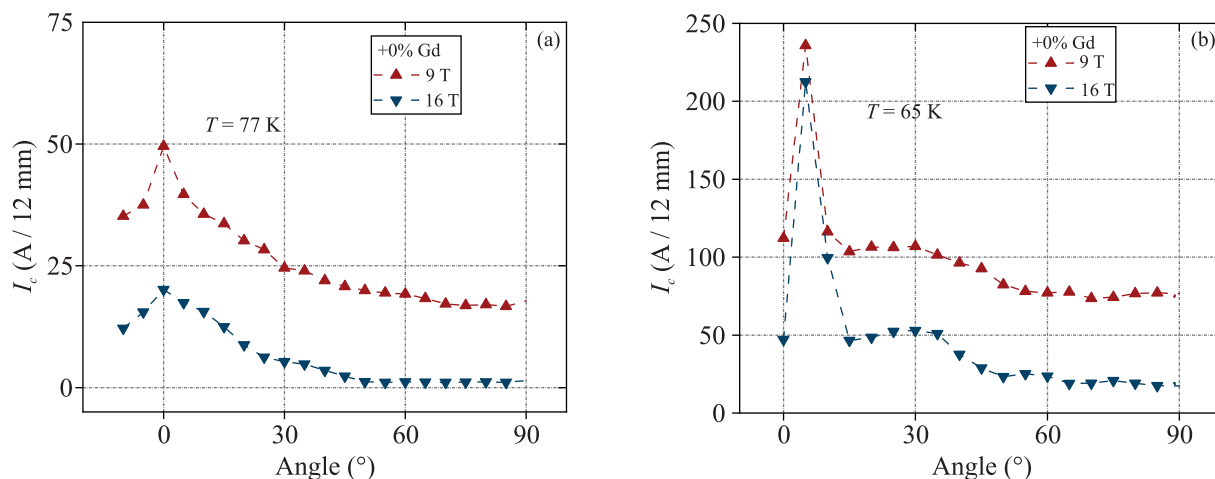


Рис. 5. (Цветной онлайн) Угловые зависимости критического тока образца +0 магнитных полях и при температурах 77 К (а) и 65 К (б)

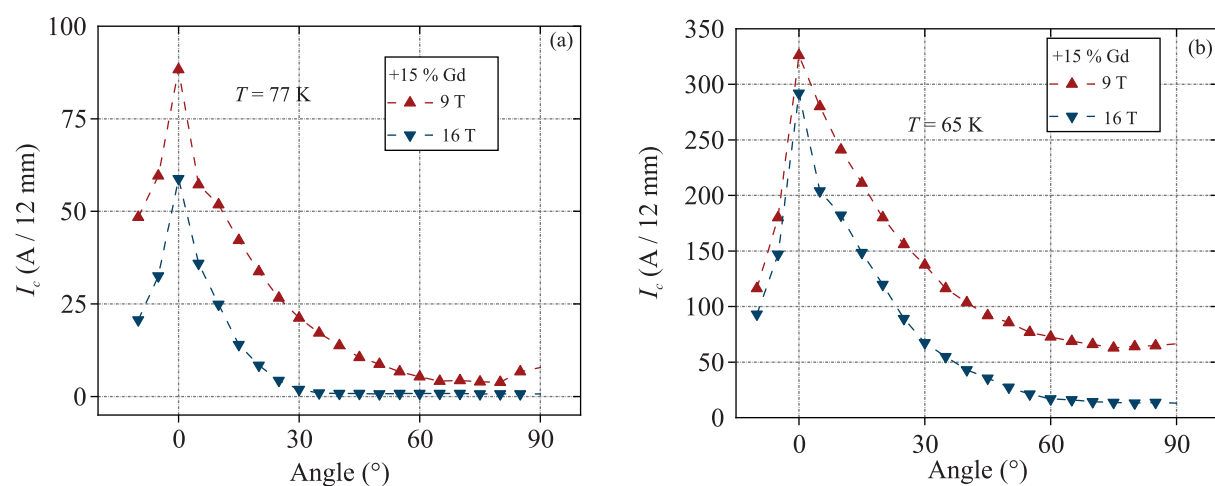


Рис. 6. (Цветной онлайн) Угловые зависимости критического тока образца +15 % Gd в приложенных магнитных полях и при температурах 77 и 65 К

риментальная зависимость была экстраполирована к нулевой температуре по модели Вертхамера–Гельфанда–Хоемберга [27]. По полученным данным было рассчитано верхнее критическое поле в пределе нулевой температуры для трех образцов: H_{c2} (+0 % Gd) = 48 Тл, H_{c2} (+15 % Gd) = 33.4 Тл и H_{c2} (+30 % Gd) = 42 Тл соответственно. Длина когерентности была оценена по формуле Гинзбурга–Ландау [28]. Значения длины когерентности составили для ξ (+0 % Gd) = 2.59 нм, ξ (+15 % Gd) = 3.13 нм и ξ (+30 % Gd) = 2.78 нм. Наблюдается, что с увеличением размеров и концентрации включений, длина когерентности увеличивается по сравнению с исходным образцом.

Далее были проведены измерения профиля критического тока как функция приложенного внешне-

го магнитного поля и его ориентации в конфигурации максимума силы Лоренца, т.е. для случая, когда поле перпендикулярно поверхности образца. На рис. 5 представлены угловые зависимости критического тока для стехиометрического образца. Отчетливо видно отсутствие пика, когда поле параллельно плоскости ab . Подавление критического тока в пике при 77 К составляет порядка 87 % и при 65 К порядка 95 % в поле 9 Тл по сравнению со значением критического тока в отсутствии внешнего магнитного поля. При 65 К отличие критического тока в полях не так существенно и по сравнению со значением критического тока без внешнего магнитного поля подавляется на 80 %. В случае, когда поле параллельно плоскости образца, для обеих температур и полей деградация критического тока более существенная.

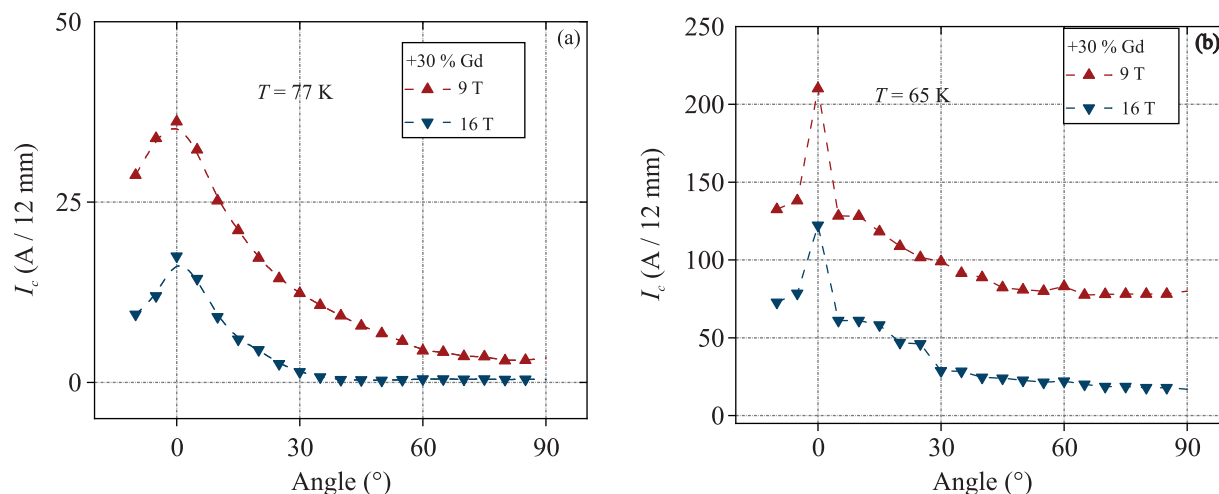


Рис. 7. (Цветной онлайн) Угловые зависимости критического тока образца +30 % Gd в приложенных магнитных полях и при температурах 77 и 65 K

Характер поведения для образца с избытком Gd +15 %, представленный на рис. 6, демонстрирует аналогичное поведение, как и для исходного образца, т.е. пик в случае, когда поле параллельно оси c , отсутствует при обеих температурах – 77 и 65 K. По всей видимости, такой характер поведения обусловлен тем, что обнаруженные включения Gd_2CuO_4 выстраиваются в цепочки вдоль направления плоскости ab , образуя слоистую структуру (см. рис. 1). При этом стоит отметить, что дефекты имеют не регулярную структуру. Таким образом, вихри пересекают такие дефекты и взаимодействуют с ними как с точечно-подобными дефектами. Образуется большое число слабых связей, что приводит к частичному подавлению параметра порядка и, следовательно, падению критической температуры сверхпроводящего перехода.

Для образца с избытком по Gd +30 % (рис. 7) на угловых зависимостях критического тока также не наблюдается пика для случая, когда внешнее магнитное поле параллельно оси c . В этом образце по данным микроструктурных исследований концентрация включений типа Gd_2CuO_4 возрастает по сравнению с образцом с избытком по Gd +15 % (рис. 6). Эти два факта наводят на предположение о том, что образовавшаяся в результате избытка Gd слоистая структура является менее эффективной для пиннинга вихревой структуры. Это также подтверждается более сильным падением критического тока в сильных магнитных полях.

4. Выводы. В данной работе были изготовлены образцы ВТСП лент на основе соединения $GdBCO$ с избыточным содержанием Gd, которое достигалось путем внесения изменений в технологический про-

цесс (мишени, режимы). По данным микроструктурного анализа выявлено, что в образцах с избытком Gd присутствуют включения несверхпроводящей фазы типа Gd_2CuO_4 в виде слоев, параллельных плоскости ab . Показано, что 15 %-й избыток Gd приводит к росту критического тока при температурах 77 и 65 K в нулевом внешнем магнитном поле, однако дальнейшее увеличение избытка Gd до 30 % вызывает его уменьшение. При этом температура сверхпроводящего перехода в первом случае не изменяется, а во втором – падает, что может быть связано с изменением напряженности кристаллической решетки [25]. Тем не менее, в поле 16 Тл сильного падения критического тока при избытке Gd +15 % не наблюдается, что, предположительно, связано с изменением типа пиннинга вихревой решетки за счет образования включений фазы Gd_2CuO_4 , выступающих в роли дополнительных центров пиннинга вихревой решетки. Обнаружено, что на угловых зависимостях критического тока для образцов с избытком Gd отсутствует явный пик во внешнем магнитном поле, параллельном оси c , что подтверждает предположение о смене характера пиннинга вихревой решетки вследствие изменения характерных размеров включений. Полученные результаты проведенных исследований могут быть использованы для усовершенствования технологии изготовления ВТСП лент 2-го поколения с более высокой токонесущей способностью.

Магнитные измерения выполнены при поддержке Российского научного фонда # 22-22-00570.

Исследования микроструктуры и анализ полученных результатов выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования (Государственное задание ОИВТ РАН # 075-01129-23-00).

1. D. Uglietti, *Supercond. Sci. Technol.* **33**, 053001 (2019).
2. Y. H. Zhou, D. Park, and Y. Iwasa, *Nat. Sci. Rev.* **10**, 3 (2023).
3. M. T. Naus, R. W. Heussner, A. A. Squitieri, and D. C. Larbalestier, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7**, 1122 (1997).
4. A. Godeke, M. C. Jewell, C. M. Fischer, A. A. Squitieri, P. J. Lee, and D. C. Larbalestier, *J. Appl. Phys.* **97**, 9 (2005).
5. L. Rossi, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **17**, 1005 (2007).
6. K. I. Sasaki, T. Nakamoto, N. Kimura, T. Tomaru, T. Ogitsu, N. Higashi, and T. Ichihara, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **17**, 1083 (2007).
7. B. Turck, *IEEE Trans. Magn.* **32**, 2264 (1996).
8. N. Mitchell, D. Bessette, R. Gallix, C. Jong, J. Knaster, P. Libeyre, C. Sborchia, and F. Simon, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **18**, 435 (2008).
9. S. Zhang, S. Xu, Z. Fan, P. Jiang, Z. Han, G. Yang, and Y. Chen, *Supercond. Sci. Technol.* **31**, 125006 (2018).
10. G. Blatter, M. V. Feigelman, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 1125 (1994).
11. L. Bottura, S. Prestemon, L. Rossi, and A. V. Zlobin, *Front. Phys.* **10**, 935196 (2022).
12. E. Ban, Y. Matsuoka, T. Yoshimura, and K. Takahashi, *Thin Solid Films* **338**, 118 (1999).
13. M. Inoue, S. Nishimura, T. Kuga, M. Kiuchi, T. Kiss, M. Takeo, T. Matsushita, Y. Iijima, K. Kakimoto, T. Saitoh, S. Awaji, K. Watanabe, and Y. Shiohara, *Phys. C: Supercond.* **372**, 794 (2002).
14. M. Iwakuma, K. Toyota, M. Nigo, T. Kiss, K. Funaki, Y. Iijima, T. Saitoh, Y. Yamada, and Y. Shiohara, *Phys. C: Supercond.* **412**, 983 (2004).
15. V. Chepikov, N. Mineev, P. Degtyarenko, S. Lee, V. Petrykin, A. Ovcharov, A. Vasiliev, A. Kaul, V. Amelichev, A. Kamenev, A. Molodyk, and S. Samoilnikov, *Supercond. Sci. Technol.* **30**, 124001 (2017).
16. S. M. Choi, G. M. Shin, and S. I. Yoo, *Phys. C: Supercond.* **485**, 154 (2013).
17. K. Nakashima, N. Chikumoto, A. Ibi, S. Miyata, Y. Yamada, T. Kubo, A. Suzuki, and T. Terai, *Phys. C: Supercond.* **463**, 665 (2007).
18. E. Mezzetti, B. Minetti, D. Andreone, R. Cherubini, L. Gherardi, and P. Metra, *J. Supercond.* **5**, 185 (1992).
19. D. Huang, H. Gu, H. Shang, T. Li, B. Xie, Q. Zou, D. Chen, W. Chu, and F. Ding, *Supercond. Sci. Technol.* **34**, 045001 (2021).
20. T. Matsunami, Y. Ichino, Y. Yoshida, A. Ichinose, and K. Matsumoto, *Phys. Proc.* **27**, 236 (2012).
21. M. Miura, M. Yoshizumi, Y. Sutoh, K. Nakaoka, S. Miyata, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara, T. Goto, A. Yoshinaka, and A. Yajima, *Phys. C: Supercond.* **468**, 15-20, 1643 (2008).
22. A. A. Abrikosov, *Sov. Phys. JETP* **5**, 1174 (1957).
23. J. G. Lin, C. Y. Huang, Y. Y. Xue, C. W. Chu, X. W. Cao, and J. C. Ho, *Phys. Rev. B* **51**, 12900 (1995).
24. A. Molodyk, S. Samoilnikov, A. Markelov et al. (Collaboration), *Sci. Rep.* **11**, 2084 (2021).
25. A. V. Ovcharov, P. N. Degtyarenko, V. N. Chepikov, A. L. Vasiliev, S. Yu. Gavrilkin, I. A. Karateev, A. Yu. Tsvetkov, and A. R. Kaul, *Sci. Rep.* **9**, 15235 (2019).
26. O. Y. Gorbenko, S. V. Samoilnikov, I. E. Graboy, and A. R. Kaul, *Chem. Mater.* **14**, 4026 (2002).
27. E. Helfand, and N. R. Werthamer, *Phys. Rev.* **147**, 288 (1966).
28. V. L. Ginzburg and L. D. Landau, *ZhETF* **20**, 1064 (1950).