

Магнитный пиннинг и значительное увеличение критического тока в $YBaCuO$, допированном железом

К.С. Пигальский^{1,*}, Н.Н. Ефимов², П.Н. Васильев²,
А.В. Шабатин³, А.А. Вишнёв¹, Л.И. Трахтенберг^{1,4}

¹ *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, 119991 Россия, Москва, ул. Косыгина, 4;
e-mail: pigalskiy@gmail.com*

² *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991 Россия, Москва, Ленинский просп., 31*

³ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, 119071 Россия, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4*

⁴ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1*

Проведен анализ зависимостей плотности внутризеренного критического тока (J_c) и термодинамического критического поля (H_c) от содержания железа x для образцов состава $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.06$). Зависимости $J_c(x)$ имеют ярко выраженный максимум при оптимальной степени допирования $x_{opt} \sim 0.04$, соответствующей среднему расстоянию между магнитными дефектами ~ 2 нм. Увеличение J_c при $x \sim x_{opt}$ по сравнению с не допированным образцом, достигает двух порядков величины во внешнем магнитном поле $H = 1$ Тл при температурах вблизи 77 К. Величина x_{opt} слабо зависит от H и температуры. При этом, в отличие от вида зависимостей $J_c(x)$, H_c монотонно уменьшается с ростом x . Предложено модельное объяснение полученных результатов, основанное на существовании в окрестности дефекта нормальных областей, размеры которых порядка длин когерентности. Внутри таких областей не происходит экранирование моментов ионов железа при переходе образца в сверхпроводящее состояние. Рассмотрен механизм магнитного пиннинга, обусловленный взаимодействием магнитного момента дефекта с неоднородным полем вихревой решетки.

Ключевые слова: $YBaCuO$, допирование железом, критический ток, термодинамическое критическое поле, пиннинг на магнитных дефектах.

Введение. Поиск путей создания эффективных центров пиннинга с целью увеличения критического тока ВТСП материалов остается актуальным направлением исследований. Одним из методов является внедрение точечных дефектов, проводя замещения в различных катионных подрешетках. Слоистая структура соединения $YBa_2Cu_3O_y$ ($YBaCuO$), на основе которого в настоящее время созданы наиболее перспективные сверхпроводящие (СП) материалы для сильноточковых применений, допускает допирование иттриевого, бариевого и медных слоев. Несмотря на большое количество публикаций, посвященных катионным замещениям в этой системе, полного понимания их влияния на СП характеристики не достигнуто. В том числе, во многих случаях отсутствуют систематические исследования влияния на внутризеренный критический ток (J_c) плотности дефектов, а также наличия у них магнитного момента.

Эффекты, связанные с увеличением пиннинга при замещении иттрия на магнитные редкоземельные ионы, наблюдали на полевых зависимостях как статической намагниченности [1], так и низкочастотной магнитной проницаемости [2]. В [2] было высказано предположение о магнитном механизме пиннинга, связанного с взаимодействием вихревой решетки и системы магнитных катионов. Подтверждением существования такого взаимодействия является обнаруженное недавно значительное увеличение J_c в $YBaCuO$, допированного железом [3]. Наибольший эффект был получен для образцов состава $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$, синтезированных с использованием золь-гель технологии и содержащих примесные фазы $BaCuO_2$ и CuO , находящиеся в равновесии с основной ВТСП фазой [4].

В данной работе для системы $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ проведен анализ зависимостей плотности внутризеренного критического тока и термодинамического критического поля (H_c) от концентрации магнитных дефектов, создаваемых ионами железа в медных позициях в цепочечных плоскостях. Предложено объяснение выявленных закономерностей, основанное на формировании областей нормальной фазы в окрестности дефекта и взаимодействии магнитного момента дефекта с вихревой решеткой.

Образцы. Серия образцов $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ с различным содержанием железа в диапазоне $0 \leq x \leq 0.06$ была синтезирована с применением на первой стадии нитратно-цитратного варианта золь-гель технологии. Перевод стехиометрической смеси исходных компонентов в раствор с последующим образованием геля и его сжиганием позволяет получить однородную и химически активную шихту. В результате значительно ускоряется процесс синтеза, а также достигается однородное распределение небольшого количества допанта по объему кристаллитов. Методика синтеза и условия высокотемпературных отжигов приведены в [4, 5]. Структурные параметры рассчитывали из рентгеновских данных

с применением программного обеспечения рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab SE. Микрофотографии со сколов образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе QUANTA 650 FEG. Выполнен количественный анализ полученных изображений, рассчитаны параметры функций распределения по размерам кристаллитов и их средние размеры D_{ev} . Для определения температур перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) проведены измерения температурных зависимостей низкочастотной комплексной магнитной восприимчивости. Экспериментальные результаты исследований структурных и сверхпроводящих свойств подробно рассмотрены в [4], полученные данные сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Параметры (a, b, c) и объем (V_{cell}) элементарной ячейки, орторомбическое искажение $\sigma = (b - a)/(b + a)$, средний размер кристаллитов (D_{ev}), температура перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) для образцов $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ с различным содержанием железа x

x	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V_{cell}, \text{Å}^3$	$10^4\sigma$	$D_{ev}, \text{мкм}$	$T_c, \text{К}$
0	3.8196	3.8857	11.6883	173.45	8.6	37.1	91.6
0.01	3.8200	3.8842	11.6828	173.35	8.3	36.8	91.6
0.02	3.8226	3.8839	11.6806	173.42	7.9	36.5	91.5
0.03	3.8244	3.8837	11.6811	173.50	7.7	34.7	91.4
0.04	3.8278	3.8830	11.6811	173.62	7.3	33.5	91.1
0.05	3.8308	3.8820	11.6829	173.74	6.6	32.3	90.9
0.06	3.8345	3.8795	11.6827	173.79	5.8	33.0	89.9

Количественный фазовый анализ, выполненный в [4], показал, что в исследованных образцах, также как и в образцах состава $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$, в которых напрямую допировали медную подрешетку, железо замещает не иттрий, а медь. При этом, железо занимает медные позиции в цепочечных плоскостях [6]. В результате, вследствие меньшего содержания иттрия относительно стехиометрии, в исследованных образцах происходит образование примесных фаз $BaCuO_2$ и CuO . Примесные фазы находятся в равновесии с основной ВТСП фазой, а их количество увеличивается с ростом содержания железа.

Результаты и их обсуждение. Механизмы пиннинга. Основным результатом работы [4] является определение зависимостей плотности внутризеренного критического тока от магнитного поля, температуры и содержания железа. С этой целью были проведены

измерения гистерезиса намагниченности (M) при увеличении и уменьшении внешнего магнитного поля до 6 Тл в температурном диапазоне 40 – 85 К. Величины J_c рассчитывали из размаха гистерезиса M в рамках модели критического состояния Бина, используя данные электронной микроскопии о размерах кристаллитов. В частности, было получено, что при увеличении допирования железом величина J_c изменяется не монотонно, а имеет резкий максимум при оптимальной степени допирования $x_{\text{opt}} \sim 0.04$. С целью дальнейшего анализа, представим эти результаты в виде зависимостей J_c от среднего расстояния между замещенными железом позициями в цепочечной ab плоскости $d_{\text{imp}} = (ab/x)^{1/2}$ (рис. 1).

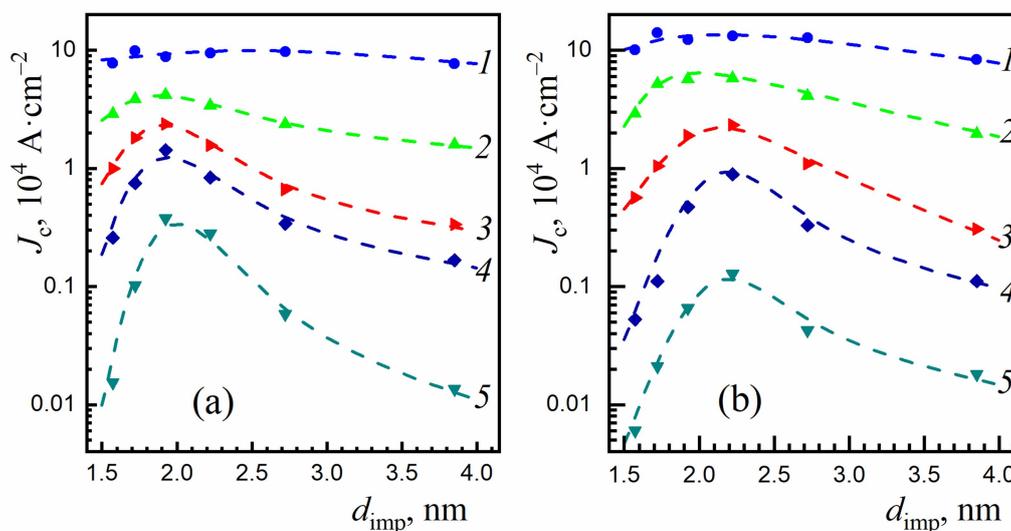


Рис. 1. Плотность внутризеренного критического тока для образцов $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ в зависимости от среднего расстояния d_{imp} в ab плоскости между магнитными дефектами, создаваемыми замещением Cu на Fe в медь-кислородных цепочках во внешнем магнитном поле 1 Тл (а) и 2 Тл (б) при температурах, К: 40 (1), 60 (2), 70 (3), 75 (4), 80 (5). Пунктирные кривые проведены для удобства восприятия.

На зависимостях $J_c(d_{\text{imp}})$ хорошо видны максимумы, которые становятся все более выраженными с ростом температуры и приближении ее к критической, так что при температурах вблизи азотной и в поле 1 Тл эффект увеличения J_c по сравнению с безжелезным образцом при оптимальной величине допирования достигает двух порядков. Отметим, что максимуму J_c на рис. 1 соответствует среднее расстояние между магнитными дефектами $d_{\text{opt}} \sim 2$ нм, которое оказывается слабо чувствительным к величине внешнего поля, а следовательно, к параметрам вихревой решетки.

В случае обычного механизма пиннинга уменьшение собственной энергии вихря при перекрытии его кора и области с пониженным значением параметра порядка вблизи дефекта связано с величиной термодинамического критического поля [7]. С целью определения

зависимостей H_c от содержания железа проведен количественный анализ средних линий магнитных гистерезисов $M_{av}(H)$ в диапазоне полей $H_{c1} \ll H \ll H_{c2}$, в котором величины M_{av} близки к термодинамически равновесной намагниченности (H_{c1} и H_{c2} – первое и второе критические поля, соответственно). Для сравнения с экспериментом расчет равновесной намагниченности в СП состоянии проводили, используя результаты [8], полученные в рамках вариационного приближения и учитывающие пространственное изменение параметра порядка в сердцевинах вихрей с помощью вариационной функции [9]. На рис. 2 показаны изменения H_c в зависимости от x при тех же температурах, что и на рис. 1. Видно, что в отличие от критического тока, с увеличением x происходит монотонное уменьшение H_c , которое для исследованного диапазона x составляет величину $\sim 30\%$.

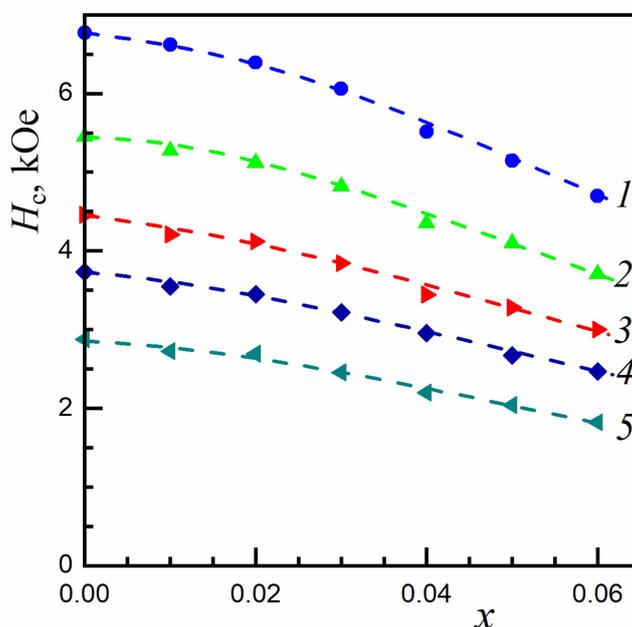


Рис. 2. Зависимости термодинамического критического поля для образцов $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ от величины допирования x при температурах, К: 40 (1), 60 (2), 70 (3), 75 (4), 80 (5).

Возможным механизмом такого изменения H_c является увеличение лондоновской глубины проникновения вследствие изменений в электронной системе, вызванных дефектностью. Однако замещения, происходящие в цепочечной плоскости, могут оказывать только опосредованное влияние на электронные состояния CuO_2 плоскости, например вследствие некоторого уменьшения величины дырочного допирования. Одним из проявлений влияния допирования цепочечной плоскости на параметры СП состояния является небольшое (в пределах двух градусов) уменьшение T_c (см. таблицу 1).

Другим, альтернативным механизмом наблюдаемого изменения H_c является уменьшение объема СП фазы вследствие образования вблизи каждого дефекта нормальной области. Подавление сверхпроводимости возможно как следствие структурных искажений, вносимых дополнительным кислородом из-за разности валентностей ионов меди и железа [10], так и благодаря рассеянию сверхпроводящих пар на магнитном моменте дефекта. В предположении эллиптической формы нормальных областей их объем составляет $V_{ns} = \pi(d_{ab})^2 d_c / 6$, где d_{ab} и d_c – размеры областей в ab плоскости и вдоль c оси, соответственно. Оценка размеров областей нормальной фазы, полученная в пренебрежении вкладом первого из рассмотренных механизмов, показывает, что наблюдаемому экспериментально уменьшению H_c соответствуют величины $d_{ab} \approx 2.8$ нм и $d_c \approx 0.4$ нм. Здесь учтено наличие магнитной анизотропии с параметром анизотропии, равным 7.

Проведенный анализ зависимостей $M_{av}(H)$ позволил помимо величин H_c рассчитать создаваемый дефектами парамагнитный вклад в магнитные свойства СП состояния. Полученные данные показали, что магнитный момент иона Fe^{3+} полностью сохраняется при СП переходе. Такое отсутствие экранирования магнитных моментов дефектов в СП состоянии является косвенным подтверждением сделанного предположения об образовании нормальных областей.

Рассмотрим один из возможных механизмов пиннинга вихревой решетки на магнитном дефекте. В качестве начального приближения ограничимся случаем взаимодействия изолированного магнитного момента J_{imp} с неоднородным магнитным полем вихревой системы. Будем рассматривать квадратную вихревую решетку с периодом $a_v = (\Phi_0/B)^{1/2}$, где Φ_0 – квант магнитного потока, B – средняя магнитная индукция, для которой в рассматриваемом диапазоне полей можно полагать $B \approx H$. Энергия взаимодействия имеет вид: $U_m = -g\mu_B J_{imp} B_v$, где g – фактор Ланде, μ_B – магнетон Бора. Полное поле B_v , создаваемое вихрями, находящимися в позициях r_i , в центре дефекта с координатой r_{imp} равно: $B_v = \sum b_i(|r_i - r_{imp}|)$, где b_i – поле одиночного вихря. Для более точного, по сравнению с лондоновским приближением, описанием поля вихря, будем использовать выражение, полученное в рамках вариационного приближения: $b_i(\rho) = (\Phi_0/2\pi\lambda_L^2)K_0(((\rho/\lambda_L)^2 + \xi_v^2)^{1/2})$, где λ_L – лондоновская глубина проникновения, K_0 – функция Макдональда, ξ_v – вариационный параметр ($\xi_v = \sqrt{2}/\kappa$, κ – параметр Гинзбурга-Ландау). На рис. 3 показана зависимость энергии магнитного взаимодействия от координаты дефекта вдоль диагонального направления квадратной решетки. Расчеты выполнены при значениях $J_{imp} = 5/2$ (магнитный момент иона Fe^{3+}), $g = 2$, $\kappa = 70$, $\lambda_L = 0.2$ мкм, $B = 1$ Тл.

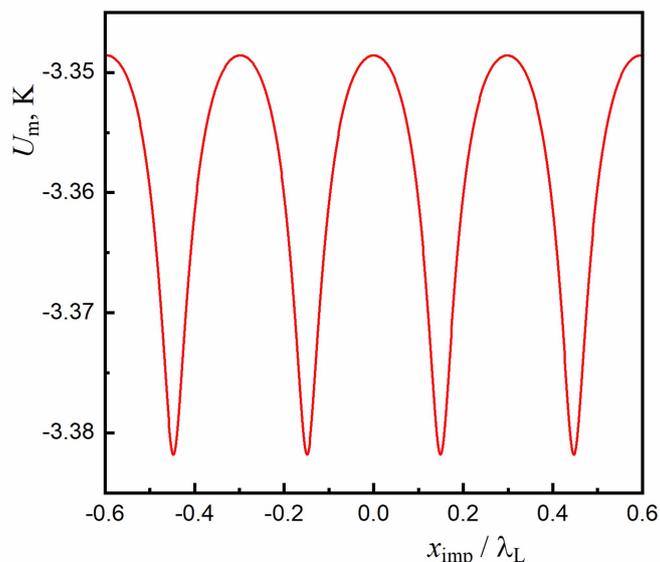


Рис. 3. Энергия магнитного дефекта в поле квадратной вихревой решетки в зависимости от его координаты вдоль диагонального направления, минимумы энергии отвечают совпадению позиций дефекта и центра вихря. Расчеты выполнены при значениях параметров $J_{imp} = 5/2$, $\kappa = 70$, $\lambda_L = 0.2$ мкм, $B = 1$ Тл.

Максимумам энергии отвечают позиции дефекта в центре квадратной ячейки, минимумам совпадение позиций дефекта и центров вихрей. Расчеты показывают, что с увеличением внешнего поля, хотя средняя энергия дефекта уменьшается пропорционально B , амплитуда модуляций U_m меняется слабо вследствие сжатия вихревой решетки и уменьшения амплитуды модуляции вихревого поля. Полученная потенциальная яма, обусловленная рассмотренным магнитным взаимодействием, оказывается очень мелкой. Возможно несколько механизмов его усиления, как связанных с образованием кластеров внедренных ионов, так и с существованием обменного взаимодействия ферромагнитного типа. Проявлением такого обмена в рассматриваемой системе является наблюдение секстетов на Мёссбауэровских спектрах при низких температурах [11]. Природа ферромагнитного обмена может быть связана с обменным взаимодействием РККИ типа, поскольку расстояние между дефектами $d_{opt} \sim 2$ нм оказывается близким к его характерному масштабу [12]. Как показывают результаты [13], наноразмерные области с ферромагнитным взаимодействием могут оказаться более эффективными центрами пиннинга, чем области нормальной фазы.

Заключение. Значительное увеличение критического тока при оптимальной величине допирования в системе $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ является следствием одновременной реализации в образцах нескольких независимых механизмов пиннинга. В занятых ионами Fe^{3+} медных

позициях в цепочечных плоскостях происходит образование дефектов, обладающих магнитным моментом. Уменьшение H_c при увеличении допирования указывает, что вблизи таких дефектов формируются области нормальной фазы с размерами, близкими длинам когерентности в соответствующих направлениях. Подавление параметра порядка могут вызывать как структурные искажения вблизи дефекта, так и рассеяние СП пар на его магнитном моменте. В результате формирование пиннинговой потенциальной ямы происходит как вследствие перекрытия его кора с нормальной областью дефекта, так и за счет взаимодействия с его магнитным моментом. Максимуму критического тока отвечает такое среднее расстояние между дефектами $d_{opt} \sim 2$ нм, которое оказывается близким по величине как размеру нормальной области вблизи дефекта d_{ab} , так и длине когерентности. Другим важным масштабом, который оказывается близок d_{opt} , является характерное расстояние между магнитными моментами при обменном взаимодействии РККИ-типа ферромагнитного знака. При $x > x_{opt}$ и, соответственно, $d_{imp} < d_{opt}$ следует ожидать появление перекрытия нормальных областей, что должно приводить к увеличению магнитной анизотропии и уменьшению эффективности пиннинга. Также, возможно изменение знака обменного взаимодействия. Еще один вид центров пиннинга в рассматриваемой системе формируется в областях поверхностных контактов кристаллитов ВТСП с примесными фазами. Для определения соотношения между величинами вкладов в общий пиннинг, создаваемых различными механизмами, требуются дальнейшие исследования.

Работа выполнена за счет субсидии Министерства науки и высшего образования России, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме "Междисциплинарные подходы к созданию и изучению микро-/наноструктурированных систем" (№ 125012200595-8).

Список литературы

- [1] D.M. Gokhfeld, D.A. Balaev, I.S. Yakimov, M.I. Petrov, and S.V. Semenov. Tuning the peak effect in the $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ compound. *Ceram. Int.* **43**, 9985 (2017). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.011
- [2] K.S. Pigalskiy and L.I. Trakhtenberg. Enhancement of intrinsic pinning in the high-temperature superconductor $TmBa_2Cu_3O_y$: Manifestation of the interaction between vortices and a magnetic rare-earth ion. *J. Magn. Mater.* **497**, 165916 (2020). DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165916

- [3] K.S. Pigalskiy, A.A. Vishnev, N.N. Efimov, A.V. Shabatin, and L.I. Trakhtenberg. Enhancement of pinning and the peak effect in $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ high-temperature superconductors. *Curr. Appl. Phys.* **41**, 116 – 122 (2022). DOI: 10.1016/j.cap.2022.06.019
- [4] K.S. Pigalskiy, A.A. Vishnev, N.N. Efimov, A.V. Shabatin, and L.I. Trakhtenberg. The phase composition and structural, magnetic and superconducting properties of high-temperature superconductors $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.08$). *Ceram. Int.* **51**, 11037 – 11047 (2025). DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.12.523
- [5] Пигальский К.С., Вишнёв А.А., Ефимов Н.Н. и др. *ЖЭТФ* 166(2), 230 (2024).
K.S. Pigalskiy, A.A. Vishnev, N.N. Efimov, P.N. Vasiliev, A.V. Shabatin, and L.I. Trakhtenberg. Magnetic and superconducting properties of Fe-doped high-temperature superconductors $YBaCuO$ synthesized by sol-gel method. *J. Exp. Theor. Phys.* **166.2**, 230 – 238 (2024). DOI: 10.31857/S004445102408e108
- [6] J.M. Tarascon, P. Barboux, P.F. Miceli, L.H. Greene, G.W. Hull, M. Eibschutz, S.A. Sunshine. Structural and physical properties of the metal (M) substituted $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-y}$ perovskite. *Phys. Rev. B* **37**, 7458 – 7469 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevB.37.7458.
- [7] J.L. Tallon. Thermodynamics and critical current density in high- T_c superconductors. *IEEE Trans.: Appl. Supercond.* **25**, 8000806 (2015). DOI: 10.1109/TASC.2014.2379660
- [8] W.V. Pogosov, K.I. Kugel, A.L. Rakhmanov, and E.H. Brandt. Approximate Ginzburg-Landau solution for the regular flux-line lattice: Circular cell method. *Phys. Rev. B* **64**, 064517 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevB.64.064517
- [9] J.R. Clem. Simple model for the vortex core in a type II superconductor. *J. Low Temp. Phys.* **18**, 427 (1975).
- [10] E.F. Makarov, L.G. Mamsurova, Yu.V. Permyakov, K.S. Pigalskiy, and A.A. Vishnev. Interplane redistribution of oxygen in fine-grained HTSC. *Physica C* **415**, 29–39 (2004). DOI: 10.1016/j.physc.2004.07.019.
- [11] I.S. Lyubutin, V.G. Terziev, T.V. Dmitrieva, A.M. Balagurov, and S. Nasu. Magnetic ordering of Fe atoms in oxygen-saturated and oxygen-reduced $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$. *Physica C* **195**, 383 – 389 (1992). DOI: 10.1016/0921-4534(92)90365-J
- [12] A. Hütten, S. Mrozek, S. Heitmann, T. Hempel, H. Brückl, and G. Reiss. Evolution of the GMR-effect amplitude in copper/permalloy-multilayered thin films. *Acta mater.* **47(15)**, 4245 – 4252 (1999). DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00283-9

- [13] M.A. Sebastian, N.A. Pierce, I. Maartense, G. Kozlowski, and T.J. Haugan. Effect of nano-size magnetic additions on low temperature flux pinning of Y-Ba-Cu-O thin films. IEEE Trans. Appl. Supercond. **31**(5), 8000607 (2021). DOI: 10.1109/TASC.2021.3063077

Поступила в редакцию 17 октября 2025 г.

После доработки 10 декабря 2025 г.

Принята к публикации 10 декабря 2025 г.