文章编号：1007 - 4252(2022)01 - 0001 - 104

MgB_2 的高压效应研究

桑丽娜[1,2]，李敏娟[2]，张义邴[2]，朱红妹[2]，李文献[1,*]，蔡传兵[2,*]

(1. 上海大学 材料科学与工程学院材料研究所，上海 200072；2. 上海大学 理学院物理系，上海市高温超导重点实验室，上海 200444)

摘要： 我们研究了高压对 MgB_2 块材超导的超导转变温度 T_c、临界电流密度 J_c、不可逆场 H_{irr} 以及钉扎机制的影响。结果显示压力降低了样品的 T_c 和 J_c，使不可逆线向低场移动。更有趣的是压力使样品中主要的钉扎机制由 δT_c 转变为 $\delta \ell$ 钉扎，即由于缺陷密度的分布导致电子运动的平均自由程在空间的涨落钉扎。另外，通过磁弛豫的测量，结果显示压力加快了磁通的蠕动，降低了有效钉扎能和 J_c，磁通束尺寸的大小变化不大。

关键词： 超导；磁通钉扎；高压

中图分类号： TH142.8　　**文献标志码：** A

Effect of In-situ Hydrostatic Pressure on MgB_2

SANG Li-na[1,2], LI Min-juan[2], ZHANG Yi-bing[2], ZHU Hong-mei[2], LI Wen-xian[1,*], CAI Chuan-bing[2,*]

(1. Institute of Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. Shanghai Key Laboratory of High Temperature Superconductors, Physics Department, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: We performed a systematic study of the superconducting transition temperature (T_c), critical current density (J_c), irreversibility field (H_{irr}) and flux pinning mechanism in MgB_2. The T_c and J_c are significantly decreased for low and high temperature and field, and the H_{irr} line is shifted to lower fields by the HP up to 1.2 GPa. Remarkably, we found that the hydrostatic pressure can induce a transition from the δT_c to the $\delta \ell$ pinning mechanism. The charge-carrier mean free path fluctuation, $\delta \ell$ pinning, is responsible for the pinning mechanism in MgB_2 at 1.2 GPa. According to the magnetic relaxation measurements, our results show that the pressure reduce the pinning energy and the critical current density, and increase the vortex creep rate. The size of flux bundles is almost constant.

收稿日期： 2021-11-29；　**修订日期：** 2021-12-29

基金项目： 国家重点研发计划(No. 2016YFF0101701)、中科院先导专项(No. XDB25000000)、国家自然科学基金面上项目(No. 51572166).

作者简介： 桑丽娜，女，博士，主要研究方向为高压超导(E-mail: ls906@shu.edu.cn).

通信作者： 蔡传兵，男，博士，教授，主要研究方向为超导材料(E-mail: cbcai@shu.edu.cn)；李文献，男，博士，教授，主要研究方向为功能纳米材料(E-mail: shuliwx@t.shu.edu.cn).

Key words: Superconductor; Flux pinning; Pressure

0 引言

2001 年具有超导转变温度 T_c 为 39 K 的 MgB_2 超导的发现不但突破了传统常规超导体微观理论(BCS)预言的简单金属间化合物的超导转变温度极限(约 24 K)，还具有许多“传统”高温超导材料不具备的超导特性。其相对较高的 T_c、多能带结构、无晶界弱连接问题以及低成本，很快引起了国际物理学界的广泛关注。但是干净的 MgB_2 超导材料的磁通钉扎能力相对比较弱，在外加磁场时，电流密度(J_c)急剧下降，载流能力差。目前所知，化学掺杂、高能离子辐照或注入以及高压已成为引入缺陷来提高 J_c 的三种主要方法。通过化学掺杂可增加磁通钉扎中心密度进而实现 J_c 的提高；高能离子辐照的处理同样是引入点状或柱状缺陷等来增加钉扎密度。而过量的掺杂以及高剂量的辐照同时也在破坏样品的超导电性，以致失超。由于前期我们组研究的 $Sr_4V_2O_6Fe_2As_2$[1]、$NaFe_{0.97}Co_{0.03}As$[2] 和(Ba，K)Fe_2As_2[3]、$Fe_{1-x}Co_xSe_{0.5}Te_{0.5}$[4-5] 等铁基超导体的超导电性 T_c 在高压效应下都得到了显著提高[6-7]。而且高压除了上述对 T_c 的影响之外，对于 J_c 和磁通钉扎的增强也具有很多的优点：1) 减小晶格参数并缩小晶胞尺寸，降低各向异性；2) 改善晶界的连接性，克服弱连接问题；3) 通过增加缺陷引入更多钉扎中心，导致 J_c 进一步提高。为了研究高压对 MgB_2 的影响，以及其在压力下的钉扎机制，本文做了详细的实验以及分析。

1 实验方法

我们采用固相熔融法成功制备了 MgB_2 块材。首先，称量高纯度(Alfa Aesar，99.99%) Mg 和 B 粉末，按化学计量混合，并在充满氩气保护的手套箱内将粉末充分研磨，然后将之压制成圆片，在氩气气氛下进行烧结，以 5 ℃/min 的速度加热到 800 ℃并在该温度下保持 1 h，随后冷却至室温，即可得到 MgB_2 超导块材。我们采用综合物性测量系统(PPMS，Quantum Design)进行了不同温度下的磁性测量。根据 Bean 临界态模型计算临界电流密度 J_c，$J_c = 20\Delta M/a(1-a/3b)$，其中 a 和 b 是垂直于外加磁场方向样品的宽度和长度，ΔM 是样品 MH 磁滞回线升场和降场的磁化强度之差，单位 emu/cm^3。

2 实验结果与讨论

图 1(a)显示了 MgB_2 样品的零场冷(ZFC)和场冷(FC)的磁化曲线 $M-T$。样品在压力 1.2 GPa 下，T_c 从 37.5 K 降到 35.8 K。图 1(b)显示了样品在无压力时不同温度下的磁滞回线($M-H$ 曲线)，我们可以很清晰地在低温观测到磁通跳跃现象，该现象主要是因为大电流或在高磁通密度梯度时发生。低温下的磁化 J_c 比较大造成了洛伦兹力就比较大，而低温下用于导热的正常态电子相对比较少，磁通运动产生的热量无法快速导热出去，样品局部温度会持续上升，又会带来磁通的进一步运动，进而表现出了磁通跳跃现象。随着温度的升高，这一现象会逐渐消失，如图所示。根据 Bean 模型，得出不同压力下的 J_c。图 2(a-d)显示了样品在不同温度和压力下的 J_c-B 曲线，P = 0 GPa 和 1.2 GPa。在 2 K 时，样品自场 J_c 从 2.5×10^5 A/cm^2(0 GPa)降到 1×10^5 A/cm^2(1.2 GPa)，尤其是在高温高场下下降更加明显。

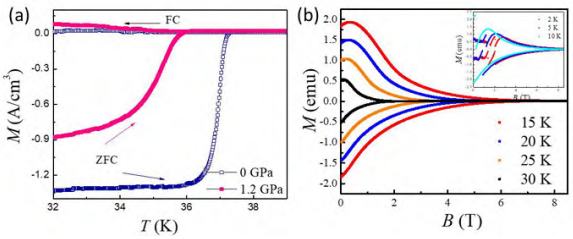

图 1　(a) MgB_2 不同压力下零场冷和场冷的磁化曲线 $M-T$；(b) MgB_2 不同温度下的 MH 磁滞回线

Fig. 1 (a) Temperature dependence of zero-field-cooled and field-cooled (ZFC and FC) moments at different pressures for MgB_2; (b) $M-H$ measurements of MgB_2 sample at different temperatures

除了 J_c 的大幅降低，我们发现不可逆线 H_{irr} 在压力下向低温低场移动也非常显著，如图 3 所示。同时，根据磁化强度随外加磁场的变化可以大致得出下临界场 H_{c1}，压力同样也导致了 H_{c1} 的降低。由金兹堡朗道理论定义的两个参数：超导相干长度 ξ 和穿透深度 λ，其与上临界场和下临界场的关系为：

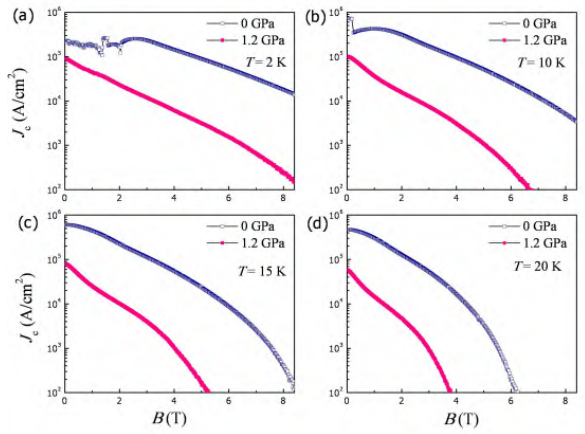

图 2 样品分别在 0 GPa 和 1.2 GPa 压力下(a) 2 K;(b) 10 K;(c) 15 K;(d) 20 K 的 J_c 随磁场的变化

Fig. 2 J_c vs. field under different pressures at 2 K, 10 K, 15 K, and 20 K for MgB_2

$H_{c1}(T) = \Phi_0/4\pi\lambda(T)^2$、$H_{c2}(T) = \Phi_0/2\pi\xi(T)^2$,说明压力效应增加了 MgB_2 样品的穿透深度和超导相干长度,即涡旋的半径以及磁场的衰减长度增加,这与高压对铁基超导的影响完全不同,接下来我们来进一步探究高压对 MgB_2 钉扎机制的影响。

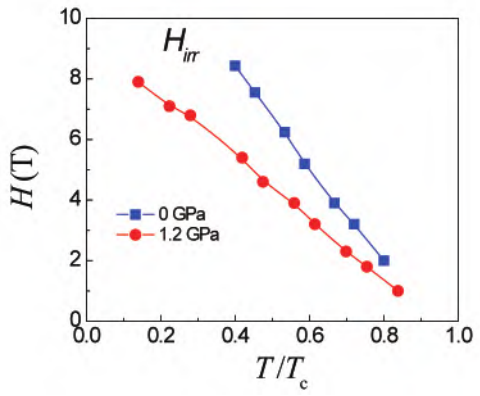

图 3 不同压力下 H_{irr} 随约化温度变化的依赖关系

Fig. 3 H_{irr} vs. T/T_c for MgB_2 at 0 and 1.2 GPa

根据集体钉扎理论,外加磁场低于 H^* 时,J_c 几乎不受影响,单磁通钉扎机制占主导。样品中缺陷的分布和磁通线的相互作用会引起磁通线的钉扎。依据集体钉扎理论,有两种主要的钉扎机制:δT_c 钉扎(T_c 中的随机分布空间变化)和 $\delta\ell$ 钉扎(电荷载流子平均自由路径 ℓ 中的空间变化),说明单涡旋钉扎时,J_c 显示出与温度有关的不同行为的钉扎机制。为了进一步研究样品中的钉扎机制行为,我们对临界电流密度做了进一步的分析[8-10]。

$$H_{sb} = J_{sv} H_{c2} \quad (1)$$

J_{sv} 是单磁通钉扎区域的临界电流密度,H_{c2} 是上临界磁场。在高磁场区域(即高于 H^*),$J_c(H)$ 遵循下面的规律:

$$J_c(H) = J_c(0)\, exp\left\{-\left(\frac{H}{H_0}\right)\frac{3}{2}\right\} \quad (2)$$

温度和 H^* 的关系可用下列公式表示:

$$H_{sb}(T) = H_{sb}(0)\left(\frac{1-t^2}{1+t^2}\right)v \quad (3)$$

v 为 2/3 和 2 时分别代表 δT_c 或者 $\delta\ell$ 钉扎机制。约化温度 $t = T/T_c$。把公式(3)代入公式(1),J_{sv} 分别遵循以下规律[8-9]:

$\delta\ell$ 钉扎: $J_{sv}(t)/J_c(0) = (1-t^2)^{5/2}(1+t^2)^{-1/2}$ (4)

δT_c 钉扎: $J_{sv}(t)/J_c(0) = (1-t^2)^{7/6}(1+t^2)^{-6/5}$ (5)

图 4(b) 的结果显示压力改变了 MgB_2 的钉扎机制,由原先的 δT_c 钉扎转变为 $\delta\ell$ 钉扎。MgB_2 多晶块体、薄膜和单晶中主要的钉扎机制通常是 δT_c 钉扎占主导。我们知道超导的相干长度与载流子的平均自由程 ℓ 成正比。因此,压力增强了 MgB_2 中的平均自由程的钉扎,这也说明了压力降低了 MgB_2 的临界电流的原因。

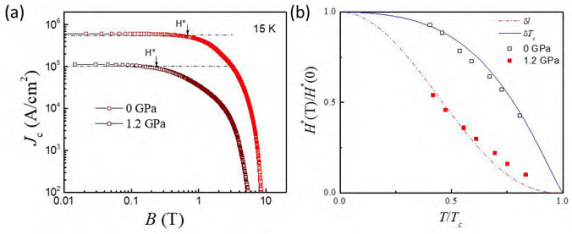

图 4 (a) 15 K 时在 0 GPa 和 1.2 GPa 下 J_c 随磁场的变化以及 H^* 的获得;(b) $H^*(T)/H^*(0)$ 与约化温度 $t = T/T_c$ 的依赖关系

Fig. 4 J_c vs. field at 15 K for MgB_2, H^*, were obtained from the experimental $J_c(B)$ curves; (b) Normalized measured $H^*(T)/H(0)$ vs. $t = T/T_c$ under different pressures for MgB_2 sample

另外,我们还研究了钉扎力密度 $F_P = J_c \times B$。根据 Dew-Hughes 钉扎模型,由公式 $f_p \propto h^p(1-h)^q$ 进

行拟合（$h = H/H_{irr}$），不同的p、q值代表不同的钉扎机制。$p = 1$，$q = 2$代表点钉扎机制，而$p = 1/2$，$q = 2$代表面钉扎类型，结果如图 5 所示，无论压力大小，MgB_2样品中的主要钉扎来自于面钉扎。

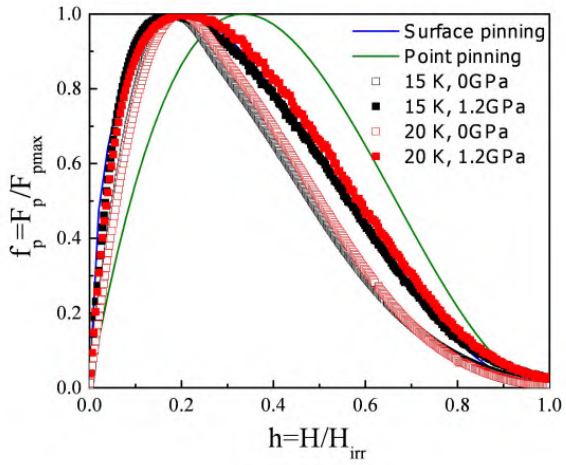

图 5　温度 15 K 和 20 K 时在 0 GPa 和 1.2 GPa 下的约化钉扎力$f_p = F_p/F_{p\,max}$与约化磁场$h = H/H_{irr}$的依赖关系

Fig. 5 Plots of the normalized pinning force ($f_p = F_p/F_{p,max}$) vs. h

通过磁弛豫的测量，即磁化强度M随时间t的变化关系，可以得到表征磁通蠕动快慢的弛豫率S，$S = |d\ln M/d\ln t|$（其中t是时间）[11]，还能得出钉扎能U_0。图 6(a)(b)是在 1 T 时 0 GPa 和 1.2 GPa 压力下不同温度的磁化强度M与时间t的双对数变化曲线。

为了进一步探索磁通钉扎涡旋的运动，我们采用扩展的梅列方法[12-13]，激活能如下所示：

$$U = -T\ln[dJ(t)/dt] + CT \qquad (6)$$

C 是拟合参数，$C = \ln(B\omega a/2\pi R)$，ω 是涡旋跳跃的频率，$R$是样品的半径，$a$是跳跃间距[14-16]。为了获得$U$对$J$的平滑依赖性，我们使用$U/G(T)$比例关系来描述钉扎能的变化，$G(T) = [1 - (T/T_c)^2]^{1.5}$[17]。在图 6(c)中，我们观察到所有的曲线可以很好地缩放在一起。指数μ是一个关键参数，表征了磁通格子的维数和磁通束的大小[18]，当μ= 1/7，5/2，7/9 时分别对应于单涡旋蠕动、小磁通束、大磁通束尺寸的钉扎[8,11,19]。

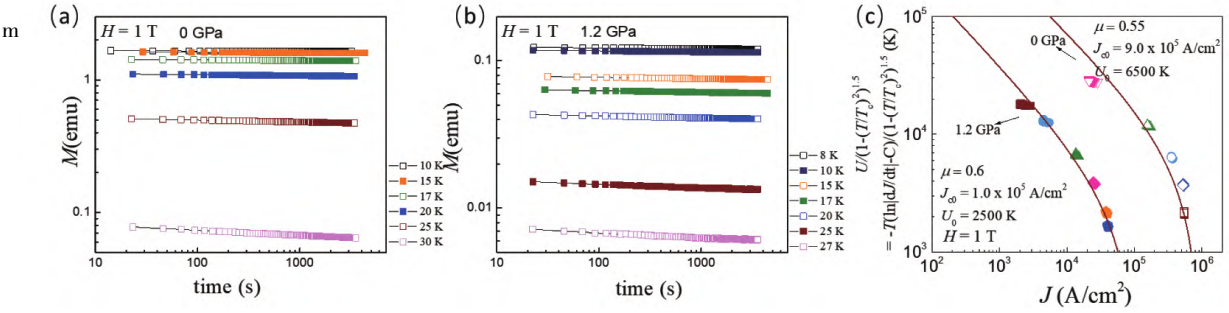

图 6　MgB_2在 1 T 不同温度下磁化强度M与时间t的双对数依赖关系（a）0 GPa 和（b）1.2 GPa；（c）$P = 0$ GPa 和$P = 1.2$ GPa 时，使用 Maley 分析确定的钉扎能在 1 T 时随临界电流密度的变化，实线是倒幂函数模型$U(J) = U_0[(J_{c0}/J)^{\mu} - 1]$的拟合

Fig. 6 Time dependence of magnetization during 1 h at different temperature with $H = 1$ T, (a) 0 GPa, (b) 1.2 GPa. (c) Current density dependence of the activation energy of the MgB_2 sample with and without pressure: at 1 T, as determined using the Maley analysis. The solid lines are fits of the data to the inverse power-law form $(J) = U_0[(J_{c0}/J)^{\mu} - 1]$

根据 Maley 方法，在 0 GPa 和 1.2 GPa 时，1 T 下拟合的μ值分别为 0.55 和 0.6，表明MgB_2样品里的涡旋蠕动尺寸主要是大磁通束尺寸的磁通钉扎。综上所述，压力加快了磁通的蠕动，降低了有效钉扎能和临界电流密度，磁通束尺寸的大小变化不大。

3　结论

研究了高压对MgB_2块材超导的T_c、J_c、H_{irr}以及钉扎机制的影响。结果显示高压降低了样品的T_c、J_c以及不可逆场H_{irr}。压力使样品中T_c随机分布空间变化的δT_c钉扎转变为了电荷载流子平均自由路径ℓ中空间变化的$\delta\ell$钉扎。压力还会增加各向异性，同时导致相干长度和平均自由程的增加。通过

磁弛豫的测量，结果显示压力加快了磁通的蠕动，降低了有效钉扎能和临界电流密度，磁通束尺寸的大小变化不大。

参考文献:

[1] Shabbir B, Wang X L, Ghorbani S R, et al. Hydrostatic pressure: A very effective approach to significantly enhance critical current density in granular iron pnictide superconductors [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 8213.

[2] Shabbir B, Wang X L, Ghorbani S R, et al. Giant enhancement in critical current density, up to a hundredfold, in superconducting $NaFe_{0.97}Co_{0.03}As$ single crystals under hydrostatic pressure [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 10606.

[3] Shabbir B, Wang X L, Ma Y, et al. Study of flux pinning mechanism under hydrostatic pressure in optimally doped (Ba, K) Fe_2As_2 single crystals [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 23044.

[4] Li Z, Sang L N, Liu P, et al. Atomically Thin Superconductors [J]. Small, 2021, 17(9): 1904788.

[5] Sang L N, Maheshwari P, Liu J X, et al. In-situ hydrostatic pressure induced significant suppression of magnetic relaxation and enhancement of flux pinning in $Fe_{1-x}Co_xSe_{0.5}Te_{0.5}$ single crystals [J]. Scripta Materialia, 2019, 171: 57-61.

[6] Jung S G, Kang J H, Park E, et al. Enhanced critical current density in the pressure-induced magnetic state of the high-temperature superconductor FeSe [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 16385.

[7] Takahashi H, Igawa K, Arii K, et al. Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound $LaO_{1-x}F_xFeAs$ [J]. Nature, 2008, 453(7193): 376-378.

[8] Blatter G, Feigel'man M V, Geshkenbein V B, et al. Vortices in high-temperature superconductors [J]. Reviews of modern physics, 1994, 66(4): 1125.

[9] Griessen R, Wen H H, VanDalen A J J, et al. Evidence for mean free path fluctuation induced pinning in $YBa_2Cu_3O_7$ and $YBa_2Cu_4O_8$ films [J]. Physical review letters, 1994, 72(12): 1910-1913.

[10] Shabbir B, Wang X L, Ghorbani S R, et al. Hydrostatic pressure induced transition from δT_C to $\delta \ell$ pinning mechanism in MgB_2 [J]. Superconductor Science and Technology, 2015, 28(5): 055001.

[11] Jin H, Chen L, Zhang Y H. Magnetic relaxation in high-temperature superconductors [J]. Physics Letters A, 1999, 255(3): 183-186.

[12] Maley M P, Willis J O, Lessure H, et al. Dependence of flux-creep activation energy upon current density in grain-aligned $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [J]. Physical Review B, 1990, 42(4): 2639-2642.

[13] Miu L, Miu D. On the sensitivity of the Maley technique for the analysis of vortex-creep activation energy in disordered superconductors [J]. Superconductor Science & Technology, 2010, 23(2): 025033.

[14] Taen T, Nakajima Y, Tamegai T, et al. Enhancement of critical current density and vortex activation energy in proton-irradiated Co-doped $BaFe_2As_2$ [J]. Physical Review B, 2012, 86(9): 094527.

[15] Shlyk L, Nenkov K, Krabbes G, et al. Melt-processed YBCO with Pt or Ce additions: comparison of pinning behavior [J]. Physica C: Supercond, 2005, 423(1): 22-28.

[16] Keshavarzi S, Qin M J, Soltanian S, et al. Vortex dynamics in pure and SiC-doped MgB_2 [J]. Physica C: Superconductivity, 2004, 408: 601-602.

[17] McHenry M E, Simizu S, Lessure H, et al. Dependence of the flux-creep activation energy on the magnetization current for a $La_{1.86}Sr_{0.14}CuO_4$ single crystal [J]. Physical Review B, 1991, 44(14): 7614-7624.

[18] Sun Y, Pyon S, Tamegai T, et al. Critical current density, vortex dynamics, and phase diagram of single-crystal FeSe [J]. Physical Review B, 2015, 92(14): 144509.

[19] Feigel'Man M V, Geshkenbein V B, Larkin A I, et al. Theory of collective flux creep [J]. Physical Review Letteers, 1989, 63(20): 2303-2306.