

Н-379



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

17-96-217

На правах рукописи
УДК 538.945,
536.421.5

НГУЕН ВАН ВЬОНГ

ГРАНУЛЯРНЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ
СВЕРХПРОВОДНИКИ:
ТЕХНОЛОГИЯ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Специальность: 01.04.07 — физика твердого тела

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Дубна 1996

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Со времени открытия швейцарскими физиками из фирмы IBM в Цюрихе Беднорцем и Мюллером в начале 1986 г. [1] явления высокотемпературной сверхпроводимости при изучении свойств соединения $La_xBa_{1-x}CuO_{2+\delta}$ прошло почти десять лет. Конечной целью изучения такого явления являются: 1) открытие химических составов сверхпроводников, которые обладают температурой перехода в сверхпроводящее состояние T_c порядка комнатной температуры и сверхпроводящими свойствами позволяющими их повседневные применения; 2) полное объяснение механизма высокотемпературной сверхпроводимости. Такая цель вызывает большой энтузиазм исследователей при проведении работ в этой области.

На сегодняшний день исследование высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) можно разделить на следующие направления: 1) теоретические исследования, занимающиеся поиском нового механизма явления высокотемпературной сверхпроводимости; 2) экспериментальные исследования, включающие в себя три основных направления: всестороннее изучение физико-химических свойств ВТСП, сильно- и слаботочные применения ВТСП и поиск новых составов с более высокой T_c .

У ВТСП-материалов существует одна особенность, которая сильно влияет на результаты исследовательских работ, проведенных по выше упомянутым направлениям. Такой особенностью является их гранулярность. Она связана, в настоящее время, с техническими трудностями при синтезе монокристаллических образцов со шкалой однородности порядка длины когерентности ξ , которая для ВТСП-материалов оказывается очень малой, $\xi \sim 10 \text{ \AA}$. Гранулярные ВТСП-материалы всегда состоят из двух систем: основная система

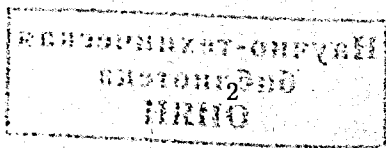
**Научно-техническая
библиотека
ОИЯИ**

является множеством гранул (гранулярная область – ГО), имеющих определенный химический состав и неосновная система (межгранулярная область – МГО), которая окружает основную систему и отличается от последней по химическому составу, морфологии и физико-химическим свойствам.

В поиске новых химических составов ВТСП были достигнуты успехи. Ву и соавторы [2] открыли в начале 1987 г. состав $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, в котором T_c перешла порог температуры кипения жидкого азота при н. у. и равна $\sim 90K$ по сравнению с значением $40K$ в соединении $La_{2-x}(Ba/Sr)_xCuO_4$. T_c сделала следующий скачок при открытии состава $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$ Маедой и др. [3] и $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$ [4], где в зависимости от индекса n , соответствующего числу сверхпроводящих плоскостей CuO_2 в кристаллической элементарной ячейке T_c может достигать значения $\sim 120K$. Поиск нового состава кропотливо продолжается и увенчался еще одним успехом с открытием Пулитиным, Антиповым и др. [5] состава $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2+2n+x}$, где новое значение $T_c \approx 130K$ опять вдохновляет исследователей. Отметим одно обстоятельство, все эти соединения являются гранулярными, причем имеется тенденция роста степени гранулярности с повышением величины T_c .

Поскольку гранулярность нарушает монолитность ВТСП-образцов, таким образом она намного осложняет интерпретации полученных данных, и тем самым ограничивает достоверность многочисленных данных, необходимых для построения теории высокотемпературной сверхпроводимости. Отсюда вытекает вывод о том, что параллельно поиску нового состава ВТСП-материалов необходимо провести и исследования по получению монолитных образцов известных составов, о чем не было сообщения в литературе.

Важным для сверхпроводников является изучение их отклика на воздействие магнитного поля H , без которого нельзя однозначно подтвердить наличие в них явление сверхпроводимости. Гранулярные структуры ВТСП-



материалов существенным образом влияют на результаты измерений намагниченности и затрудняют проведение количественного анализа этих результатов. В [6] показано, что для такого рода изучения качественно можно применять модель критического состояния [7], где критический ток J_c либо не зависит от H либо пропорционален $1/H$. Такие зависимости $J_c(H)$ не справедливы для МГО, которая существует в ВТСП-образцах как неотъемлемая часть. Поскольку именно МГО является источником всех особенностей магнитных откликов ВТСП-образцов, то остро стоит вопрос о расширении модели критического состояния для описания намагниченности в МГО, где связь между тремя основными параметрами $J_c - H - T$ носит более свободный характер.

В зависимости от своей структуры, МГО может являться и сверхпроводником, и естественно между МГО и ГО должно существовать взаимодействие. Такому явлению посвящаются в последнее время интенсивные экспериментальные исследования [8-11]; результаты которых демонстрируют эффект концентрации магнитного поля на поверхностях гранул и влияние диамагнитного состояния гранулярной области на гистерезис магнитных откликов в образце. Теоретическое исследование в этом направлении дает прогноз о возможном существовании и обратного эффекта – разрежения магнитного поля внутри системы, состоящей из диамагнитных гранул. Выяснение таких эффектов носит не только академическое значение, касающееся гранулярной картины ВТСП-образцов, но и практическое значение при применении ВТСП в качестве изделий, работающих под воздействием внешнего магнитного поля. Поэтому ясна необходимость дальнейшего изучения этой проблемы.

Известно, что важнейшим среди применений сверхпроводящих материалов является сверхпроводящий квантовый интерференционный датчик (СКВИД). Наблюдаемый в работе [12] эффект сквидирования в объеме-

керамических образцах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ вызывает большой интерес возможного применения ВТСП в создании СКВИДов, работающих при 77К, которое обеспечит большой прогресс в магнитометрии. Действительно, в начале 90-ых годов, Васильев Б.В. и его группа сделали первые шаги в этом направлении [13-15], в результате были созданы чувствительные радиочастотные СКВИДы на основе керамик $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Одним недостатком таких изделий являлось короткое время жизни, они быстро деградировали при термическом циклировании и при хранении на воздухе. В последующее время, создание СКВИДов переориентировано на применение дорогостоящей технологии тонкой пленки для изготовления высококачественных и перспективных в интегральном исполнении тонкопленочных СКВИДов [16]. В последние годы перед автором была поставлена задача создания толстопленочных радиочастотных СКВИДов, которые имели бы хорошие характеристики, как в полученных объемокерамических СКВИДах но обладали бы высокой стойкостью в эксплуатации и хранении и простотой изготовления по сравнению с тонкопленочными СКВИДами. В такую задачу входит разработка способа изготовления толстой пленки на подходящей подложке, регулирование гранулярности и свойств этих пленок и методика создания толстопленочного контура квантования и локализации в нем слабой связи. С учетом последних достижений в изготовлении сверхпроводящей проволоки на основе висмутовой системы [17], которые могут быть использованы для изготовления трансформатора магнитных потоков, названная задача имеет перспективу в создании магнетометров, работающих при 77К, что является одним из достижений в применении ВТСП в целом.

После открытия соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ сразу было установлено, что сверхпроводящей является только ромбическая фаза. Значение T_c и сверхпроводящие свойства улучшаются с повышением ромбичности элементарной ячейки, которая в свою очередь увеличивается с повышением содержания

кислорода в ячейке ($7 - \delta$) до своего равновесного значения ~ 7 . Исследованию процесса диффузии атомов кислорода из окружающей атмосферы в керамиках $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ посвящены многочисленные экспериментальные и теоретические работы. Полученный большой разброс в определении коэффициента диффузии D и его зависимости от температуры и парциального давления кислорода связывается с гранулярной структурой исследуемых образцов. Поэтому автором была поставлена задача о анализе такого процесса диффузии в стационарном и кинетическом режимах в гранулярных системах с целью получения его аналитического описания для выработки рекомендации при изготовлении керамических образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с заданными свойствами.

Цель работы

Итак, цели работы направлены на решения следующих проблем:

- доказательство наличия гранулярности как свойства присущего ВТСП образцам.
- описание процесса диффузии атомов кислорода из окружающей атмосферы в гранулярной системе $YBa_2Cu_3O_x$ в стационарном и кинетическом режимах. Анализ литературных и собственных экспериментальных данных о содержании кислорода в элементарной ячейке, полученных с помощью обработки нейтронных дифрактограмм по методу Ритвельда, которые сняты на изготовленных керамических образцах с помощью дифрактометра ДН-2, установленного на импульсном реакторе ИБР-2. Определение коэффициента диффузии D и его зависимости от температуры и парциального давления кислорода.
- Развитие модели критического состояния для адекватного описания намагниченности и ее зависимости от температуры, постоянного и переменного

магнитных полей в гранулярных ВТСП-образцах. Поиск метода определения температурной и магнитополевой зависимостей плотности критического тока межгранулярной области в гранулярных ВТСП-образцах. Выработка методики определения параметров гранулярной структуры и характеристик центров пиннинга, устанавливающих температурную и магнитополевую зависимости критического тока. Объяснение особенностей магнитных откликов в ВТСП-образцах, связанных с наличием в них межгранулярной области. Подтверждение экспериментально эффекта разрежения магнитного поля внутри ВТСП-образцов.

– Подтверждение необходимости и возможности развития нового направления по созданию квазимонолитных ВТСП-образцов. Оценка роли этого направления в дальнейшем развитии исследования ВТСП.

– Разработка способа изготовления сверхпроводящей толстой пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и методики создания высокостабильных толсто пленочных радиочастотных СКВИДов. Оценка перспективы такого направления в создании СКВИДов.

Научная новизна и практическая ценность работы

Научная новизна заключается в: 1) разработке нового способа изготовления толстых пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ методом окрашивания на подложке Y_2BaCuO_5 и получении оригинальной методики создания одноиндуктивных толсто пленочных радиочастотных СКВИДов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с использованием процесса послышной деградации пленки; 2) развитии модели критического состояния с ее успешным применением для объяснения особенностей магнитных откликов в ВТСП-образцах; 3) обосновании возможности и необходимости развития перспективного направления исследования по созданию квазимонолитных ВТСП-образцов.

Практическая ценность работы следующая: 1) получены аналитические выражения описания процесса повышения содержания кислорода в элементарной ячейке керамических образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, которые использовались и используются в выработке технологических рекомендаций для получения образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с заданными свойствами; 2) разработаны процедуры для определения плотности критического тока межгранулярной области, обработки результатов измерений температурных и магнитополевых зависимостей динамической восприимчивости в гранулярных ВТСП-образцах и определения параметров гранулярной структуры и центров пиннинга. Эти процедуры имеют большое практическое значение для изучения физических процессов, происходящих в гранулярных ВТСП-образцах; 3) толсто пленочные СКВИДы, изготовленные по предлагаемому способу при дальнейшем усовершенствовании могут найти применение в создании магнетометра, работающего при 77К.

Основные результаты диссертации

Основные результаты диссертации, выносимые на защиту, сформулированы следующим образом:

1. Сверхпроводящая фаза $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\delta \ll 1$) формируется из исходной несверхпроводящей фазы $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ непосредственно с помощью диффузии атомов кислорода из окружающей атмосферы в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ при ее отжиге. В гранулярных высокотемпературных сверхпроводниках, такой процесс диффузии можно рассматривать как совокупность параллельных процессов диффузии атомов кислорода в каждой изолированной грануле. Одноточный акт диффузии атомов кислорода в каждой грануле хорошо описывается одномерным, зависящим от времени уравнением диффузии. Решение этого уравнения описывает изменение содержания кислорода в элементар-

ной ячейке $\delta(t)$ во времени отжига t и служит основой для изучения процесса диффузии атомов кислорода в керамике $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$, который может происходить в двух режимах: стационарном (при постоянной температуре) и динамическом (при охлаждении или нагревании образца). Такое решение имеет вид:

$$\frac{\delta(t) - \delta_0}{\delta_{\text{рав}} - \delta_0} = \frac{2}{L_0} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_0^{L_0} \operatorname{erfc} \frac{nL_0 + z}{2\sqrt{Y}} dz.$$

Здесь L_0 - средний размер гранул, δ_0 и $\delta_{\text{рав}}$ - начальное и равновесное содержания кислорода, соответственно. Величина Y равна $Y = \int_0^t D(t') dt'$, где D - коэффициент диффузии атомов кислорода, который зависит от времени отжига t за счет изменения температуры во времени.

2. В процессе диффузии кислорода из окружающей среды в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ($\delta \ll 1$) состояние исследуемого материала проходит три стадии:

а) Быстрое первоначальное образование твердого раствора $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ - кислород тетрагональной фазы, в котором коэффициент диффузии $D = D_1$ в интервале температур $200 - 700^\circ\text{C}$ и давлении кислорода $1.4 - 10.7$ атм выражается следующей формулой:

$$D_1(\text{см}^2/\text{сек}) = (2.3 - 4.6) \cdot 10^{-7} (\sqrt{P_{\text{O}_2}(\text{атм.})} - 0.7)^2 \exp\left(\frac{-0.14(\text{эВ})}{KT}\right).$$

б) Дальнейшее развитие системы в тетрагональной фазе, неупорядоченной по цепочкам $Cu - O$. В этой фазе коэффициент $D = D_2$ оценивается выражением:

$$D_2(\text{см}^2/\text{сек}) = (0.84 - 3.4) \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-0.6(\text{эВ})}{KT}\right).$$

в) После тетра-ромбического перехода, в ромбической фазе коэффициент диффузии оказывается меньше, чем в тетрагональной фазе и постепенно уменьшается до нуля с достижением идеальной ромбической фазы $YBa_2Cu_3O_7$.

3. Развита расширенная модель критического состояния (РМКС) с использованием функционала для плотности критического тока типа $J_c = \alpha(T)/|B|^\beta$ с произвольным видом функции $\alpha(T)$ и произвольным значением фактора β . РМКС хорошо описывает процесс намагничивания в межгранульной и гранульной областях в отдельности и образца в целом с учетом взаимосвязи между этими областями.

4. В рамках РМКС детально описаны особенности динамической восприимчивости в гранулярных ВТСП-образцах, такие как: поведение пика на кривой мнимой части первой гармоники динамической восприимчивости χ_1'' в зависимости от температуры T , амплитуды измерительного переменного поля H_0 и внешнего постоянного поля H_{dc} ; возникновение четной гармоники динамической восприимчивости, измеряемой в поле H_{dc} ; двухпиковый эффект первой гармоники динамической восприимчивости, измеренной в наложенных постоянном H_{dc} и переменном H_{ac} полях со всеми его особенностями. Показано, что причиной таких особенностей является сильная магнитополевая зависимость плотности критического тока межгранульной области.

5. Предложена процедура обработки результатов измерений динамической восприимчивости в рамках РМКС для определения параметров гранулярной структуры (объемные доли гранулярной и межгранулярной областей и средний размер гранул), и характеристик центров пиннинга, определяющих температурную и магнитополевую зависимости критического тока в межгранулярной и гранулярной областях гранулярных ВТСП-образцов.

6. Разработан метод для определения температурной и магнитополевой зависимостей плотности критического тока межгранулярной области в ВТСП-образцах $J_c^j(H, T)$. Получены функции $J_c^j(H, T)$ для различных керамических и толстопленочных образцов соединений $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и

$Bi_{1.65}Pb_{0.35}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$. Сделан вывод о том, что в межгранульной области критический ток контролируется механизмом развязывания (decoupling mechanism), причем из температурных зависимостей $J_c^j(T)$ следует, что в исследуемых ВТСП-образцах слабые связи обычно имеют структуру S-N-S. В висмутовой системе $Bi_{1.65}Pb_{0.35}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ $J_c^j(T)$ более сильно зависит от температуры чем в иттриевой системе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

7. Разработан способ изготовления сверхпроводящих толстых пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на подложках Y_2BaCuO_5 , в основе которого лежит реакция в квазибинарной системе между фазой Y_2BaCuO_5 и смесью ($3BaCuO_2 + 2CuO$), нанесенной на подложку методом окраски. Полученные пленки высокоплотные ($\rho \sim \rho_{\text{рентг}} \sim 6.3 \text{ г/см}^3$) и могут иметь любые формы (по формам подложки) с толщиной в диапазоне 50 – 200 мкм. Межгранульная область обладает параметрами: объемная доля $f_n \sim 70\%$, температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_{c_j} = 87 \text{ K}$, $J_c^j \sim 10^2 - 10^3 \text{ A/см}^2$ при 77 K в нулевом поле и может достигать $\sim 10^5 \text{ A/см}^2$ при легирования серебром.

8. Исследован процесс создания центров пиннинга в вышесказанных толстых пленках $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Такими центрами пиннинга являются микронные частицы фазы Y_2BaCuO_5 , выделенные в пленке $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в процессе ее плавления при 985°C и последующего охлаждения, проходящего через точку перитектики. Найден оптимальный режим для выделения таких частиц в качестве центров пиннинга. В таких толстых пленках способность пиннинга магнитных потоков увеличена примерно в 5 раз.

9. Доказано, что в отличие от керамических образцов, изготовленных по стандартной порошковой технологии, процесс деградации сверхпроводящих свойств в полученных толстых пленках происходит послойно. Толстые пленки являются очень стойкими к воздействию окружающей атмосферы. Устано-

влено, что в насыщенном водяном паре над поверхностью кипящей воды при нормальном атмосферном давлении пленка деградирует послойно со скоростью $v(\text{мкм/мин}) = 4.5/\sqrt{t(\text{мин})}$. Более того, при таком процессе сверхпроводящие свойства оставшейся непродегradировавшей части образца почти не меняются.

10. Разработан способ создания одноиндуктивных толстопленочных радиочастотных СКВИДов на основе толстой пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, причем локализация слабой связи в толстопленочном сверхпроводящем контуре реализуется с помощью вышеупомянутой послойной деградации для уменьшения толщины контура, содержащего область микромостика. Впервые изготовлены одноиндуктивные радиочастотные толстопленочные СКВИДы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ по этой методике, которые имеют параметры: уровень белого шума $S_\Phi \sim 2 \cdot 10^{-4} \Phi_0/\text{Гц}^{1/2}$ (Φ_0 -квант магнитного потока) для частот выше 1 Гц, энергетическое разрешение $\epsilon \sim 3 \cdot 10^{-27} \text{ Дж/Гц}$ и избыточный шум (1/f) ниже 1 Гц. Простота и гибкость методики изготовления СКВИДов, их стойкость и надежность в эксплуатации и сравнительно хорошие качества делают толстопленочные ВТСП СКВИДы перспективными в слаботочных применениях ВТСП.

11. При воздействии внешнего магнитного поля, в ВТСП-образцах предварительно охлаждаемых в нулевом поле, обычно имеет место эффект концентрации поля на границе между гранулами, вызываемый диамагнетизмом сверхпроводящих гранул. Однако автору, впервые удалось доказать экспериментально, при изучении гистерезисного поведения первой гармоники динамической восприимчивости в керамике $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, что в зависимости от гранулярной структуры исследуемого образца, может иметь место и обратный эффект – эффект разрежения поля, причиной которого является взаимная компенсация влияния диамагнетизма гранул. Такой эффект предсказали

Ходгдон, Наварро и Кампбелл [18] при теоретическом изучении диамагнитного взаимодействия между сверхпроводящими гранулами в ВТСП-образце.

12. Существование этих двух эффектов свидетельствует о сильном влиянии гранулярной структуры ВТСП-образцов на физические явления, происходящие в этих образцах. Для того, чтобы получить истинные картины физических явлений в ВТСП-материалах, исследования должны быть проведены в образцах, состоящих только из гранулярной области заданного химического состава. Для этой цели, автором был разработан процесс пересинтеза для получения квазимонолитных керамических ВТСП-образцов, у которых межгранулярная область сводится к минимуму, а гранулярная область состоит из больших и сильно связанных между собой гранул.

13. Предложено, что параллельно поиску нового состава высокотемпературных сверхпроводников с более высокой температурой перехода T_c , становится необходимым и возможным новое направление исследования по разработке технологии для изготовления квазимонолитных керамических ВТСП-образцов (КМ ВТСП) уже известных химических составов, критерием которых, кроме резкого снижения сопротивления и эффекта мейсснера, является их бесгистерезисное поведение динамической восприимчивости при циклировании внешнего постоянного магнитного поля. Перспектива такого направления исследования основывается на следующих соображениях: а) КМ ВТСП играют предпочтительно важную роль для фундаментальных исследований, поскольку только с помощью проведенных экспериментов на этих образцах мы можем получить полный набор достоверной информации, касающейся сверхпроводящих свойств исследуемой сверхпроводящей фазы; б) для прикладных применений КМ ВТСП имеет преимущество перед массивными образцами, изготовленным с помощью других методов. В последних для повышения критического тока нужны выделения различных родов центров пиннинга. По-

вышение качества КМ ВТСП связано с подавлением влияния межгранулярной области, и поэтому, сверхпроводящие свойства в этих образцах должны приблизиться к высоким теоретическим пределам для класса сверхпроводников с малой длиной когерентности. Автор не исключает, что оба этих направления когда-нибудь смогут состыковаться.

Апробация работы

Представленные в диссертации результаты докладывались на совещании по ВТСП (Италия, Триест, март 1990 г.), весеннем колледже наук материалов (Италия, Триест, май 1991), XVI Семинаре по прикладной сверхпроводящей электронике и биомагнетизму (Киев, Украина, июнь 1993), Симпозиуме по слабой сверхпроводимости (Смоленица, Словакия, июнь 1994), XVII семинаре по прикладной сверхпроводящей электронике и биомагнетизму (Киев, Украина, июль 1994), 30-м Всероссийском Совещании по физике низких температур (Дубна, Россия, сентябрь, 1994).

Публикации

Основные результаты опубликованы в 15 работах.

Объем и структура диссертации

Диссертация написана на 253 страницах машинописного текста, включающих в себя 91 рисунок, 12 таблиц, 2 приложения и список литературы из 240 наименований. Диссертация состоит из введения, 6 глав и заключения. В каждой главе приведены краткие выводы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении дано краткое представление об актуальности проблемы исследования ВТСП. Поскольку проведенная работа содержит широкий спектр объектов исследования включая способы изготовления ВТСП-образцов, методики и результаты изучения их свойств и их применение, то состояние каждой из этих проблем представлено в каждой главе, касающейся той или иной проблемы. При проведении своей работы отмечена точка зрения автора, основанная на гранулярности ВТСП. Представлена общая структура диссертации.

Первая глава посвящена обоснованию гранулярности как свойства прищущего всем известным до сих пор ВТСП-материалам.

Гранулярность – это свойство материалов, возникающее в связи с тем, что они не могут быть изготовлены с помощью каких-то технологических методов в виде монолитных образцов. Гранулярные материалы, как выше сказано, всегда состоят из двух областей: гранулярная область (ГО) и межгранулярная область (МГО).

В случае, если ГО может избавиться от МГО то материал становится гранулярным. Гранулярные материалы, в отличие от гранулярных материалов, состоят из несвязанных между собой гранул, которые могут сливаться друг с другом с помощью каких-то технологических способов, образуя при этом монолитные материалы.

В ВТСП-материалах признак гранулярности был отмечен в работе Беднорца и Мюллера [1], где авторы сообщили о слабом полупроводниковом поведении образца в температурной области выше, чем температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c и сильном сдвиге T_c под воздействием слабого внешнего магнитного поля.

До сих пор, внимание исследователей не достаточно уделялось изучению гранулярности как "собственного" свойства ВТСП-материалов. В основном, исследователи сосредоточивали усилия на выявлении существования гранулярности (см. обзоры [19, 20]), анализе ее влияний на свойства образца [21].

После открытия сверхпроводимости в системе La-Ba-Cu-O и обнаружения высокотемпературной сверхпроводимости при $T_c \sim 90\text{K}$ с помощью замещения La на Y [2] прямые измерения магнитного потока $\Phi_0 = hc/2e = 2.07 \cdot 10^{-15} \text{ Вб}$ при изучении ступени Шапиро джозефсоновского контакта в соединениях $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [22, 23] и квантования магнитного потока в сверхпроводящем кольце, изготовленном из материала $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{0.8}\text{CuO}_4$ [24] показали, что спаренные куперовские пары носителей с зарядом $2e$ образуются в сверхпроводящем состоянии у этих материалов. Туннельный эффект [25] однозначно показывает формирование энергетической щели Δ в спектре носителей заряда. В связи с высоким значением T_c , естественно предполагается, что щель Δ в ВТСП больше, чем в низкотемпературных сверхпроводниках (НТСП). Это означает, что всякое внешнее воздействие, переводящее ВТСП-материалы из сверхпроводящего состояния в нормальное должно, в принципе, быть большим, чем для НТСП. В частности, термодинамическое критическое магнитное поле H_c для соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ оценивается порядка 2 Тесла при $T = 0\text{K}$ [26]. Энергия конденсации куперовских пар $E_{\text{конд}}$ равна $\sim 10^4 \text{ Дж/м}^3$ при 77К, что на два порядка больше $E_{\text{конд}}$ в материале Nb, который имеет $H_c \sim 0.17$ Тесла. В связи с этим, плотность критического тока в случае механизма распаривания, при котором кинетическая энергия спаренных электронов равна энергии конденсации, должна быть высокой. Такой распаренный критический ток оценивается по формуле $J_c^{dp} = H_c/\lambda_L$, где λ_L – лондоновская глубина проникновения. Для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ λ_L порядка $\sim 1000 \text{ \AA}$, так что J_c^{dp} порядка 10^9 А/см^2 [27].

С высокими значениями T_c и Δ связывается и сравнительно малая концен-

трация носителей n (порядка 10^{21} см^{-3} [26]), которая обуславливается отклонением химического состава от стехиометрического состава изоляционного состояния, при котором медь двухвалентна.

J_c^{dp} можно выразить через отношение между n и длиной когерентности ξ , $J_c^{dp} = neh/\pi m \xi$. Высокое значение J_c^{dp} тогда связано с малым значением ξ , которое компенсирует малую величину концентрации n . Величина ξ оказывается на несколько порядков меньше, чем в классических сверхпроводниках.

Итак, новый класс материалов ВТСП, по сравнению с классическими НТСП-материалами, имеют более высокую температуру T_c , большую энергию конденсации $E_{\text{конд}}$, более низкую концентрацию носителей n и намного меньшую длину когерентности ξ .

Два последних параметра являются собственными источниками гранулярности ВТСП-материалов.

Малая длина когерентности ξ :

Видно, что в ВТСП-материалах, всякие неоднородности, имеющие протяженность на расстоянии, сравнимом с ξ , которые вольно или невольно образуются в процессе изготовления образцов, обязательно приводят к возникновению побочной среды, которая ухудшает или даже разрушает сверхпроводимость основной среды материала. Мы называем эти среды, как упомянуто в начале, МГО и ГО, соответственно. Влияние таких неоднородностей на сверхпроводимость материала возрастает если, как в случае для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, ξ принимает значение, сравнимое с параметром ячейки, поскольку очень трудно управлять процессом изготовления материала на атомарном уровне.

Низкая концентрация носителей

Низкая концентрация носителей приводит к возможности образования межгранулярных границ, которые ведут себя как слабые связи. Если такие границы обладают плотностью состояния заряда N из-за не сбалансирован-

ной компенсации заряда в окрестностях этих границ, то будет создаваться потенциальный барьер, толщина d которого зависит от величины n , причем $d=N/n$ [26]. Поэтому, низкая концентрация n может привести к тому, что толщина d барьера становится сравнима или даже больше, чем длина когерентности ξ .

Из вышесказанного следует, что причина, приводящая к возникновению гранулярности в ВТСП-материалах тесно связана с фундаментальными свойствами этих материалов. Отсюда, отнюдь, не следует заключение, что гранулярность - это фундаментальное свойство ВТСП-материалов. Гранулярность в ВТСП-материалах связана с техническими трудностями (пока) в изготовлении монолитных образцов со шкалой однородности порядка длины когерентности ξ .

Далее проведен анализ аспектов, связанных с используемыми технологическими процессами для изготовлений ВТСП-образцов (взяты для примера двух систем $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$), вызывающих гранулярность в этих образцах. Такими аспектами являются незавершение реакции в твердой фазе, происходящей по диффузионному механизму, для синтеза керамических образцов и отсутствие точки конгруэнтного плавления, приводящее к разложению фаз при кристаллизации монокристаллических образцов.

Представлена коротко качественная классификация гранулярности, которая касается происхождения тех-или иных аспектов, вызывающих гранулярность в ВТСП-образцах.

Сделан вывод о том, что независимо от того, какой из перечисленных факторов лежит в основе ухудшения сверхпроводящих свойств ВТСП-образцов в целом по отношению к тем параметрам гранул ГО, все они в конечном счете приводят к образованию МГО охватывающей ГО. Поэтому в модельном отношении ВТСП-образцы можно рассматривать как смесь изолированных "сильных" по физическим свойствам и однородных по химиче-

скому составу гранул встроенных в неоднородную по составу и структуре межгранульную подсистему, которая обладает более слабыми сверхпроводящими свойствами.

Во второй главе представлено исследование процесса диффузии кислорода в гранулярной керамике $YBa_2Cu_3O_x$ (YBCO). YBCO-керамика, полученный в результате синтеза при $T_{\text{син}}$, находится в тетрагональной фазе (пространственная группа $P4/mmm$) с составом $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ с $\delta \ll 1$ (YBCO6), которая не является сверхпроводящей. Сверхпроводимость возникает при $\delta \sim 0.3$ и усиливается по мере повышения δ до ~ 1 . Процесс формирования сверхпроводящей фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\delta \ll 1$) (YBCO7) (пр. гр. $Pmmm$) из фазы YBCO6 можно рассмотреть либо как процесс превращения тетрагональной фазы в ромбическую, либо как процесс формирования твердого раствора YBCO7 из двух компонент YBCO6 и кислорода.

Результатом такого процесса является повышение содержания кислорода в элементарной ячейке YBCO. Механизмом такого процесса является диффузия атомов кислорода из окружающей среды в образец. Рассмотрим элементарную ячейку соединения $YBa_2Cu_3O_x$ ($6 < x < 7$) (рис.1). Координатные позиции атомов в ячейке и их заселенности в своих местах определяются с помощью обработки нейтронных дифракционных спектров по методу Ритвельда [28]. В результате диффузии, заселенности атомов кислорода в плоскости $Cu1$ (с обозначением $O5$ и $O4$ для атомов кислорода, находящихся на оси a и b , соответственно)

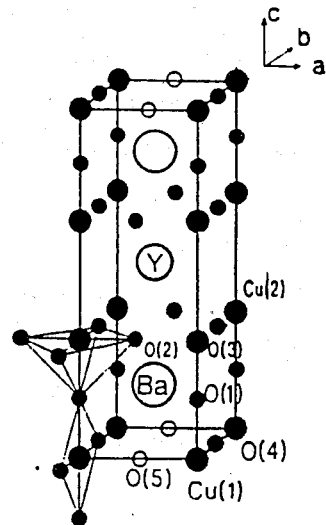


Рис.1

меняются. Такое изменение приводит к изменению параметров ячейки a и b , вследствие чего происходит превращение тетрагональной модификации в ромбическую. Повышение содержания кислорода в плоскости $Cu1$ вместе с передачей дырок из этой плоскости в плоскость $Cu2$ приводит к возникновению сверхпроводимости в данном соединении.

Для процесса диффузии кислорода в YBCO отмечаются следующие характерные черты:

1. Содержание кислорода не может превышать равновесное содержание $x_{\text{рав}}(T) = 6 + \delta_{\text{рав}}(T)$, которое является функцией от температуры [29]. Такая функция имеет приближенную формулу:

$$x_{\text{рав}}(T) = 6.93685 + 7.84959 \cdot 10^{-5}T - 3.01854 \cdot 10^{-6}T^2 + 2.38422 \cdot 10^{-8}T^3 - 7.48581 \cdot 10^{-11}T^4 + 8.71322 \cdot 10^{-14}T^5 - 3.41385 \cdot 10^{-17}T^6 \quad (1)$$

2. Существуют различные режимы процесса диффузии. В стационарном режиме атомы кислорода из окружающей среды диффундируют при температуре $T_{\text{диф}}$ в образец, который был быстро закален из $T_{\text{син}}$. Кинетический режим соответствует диффузии атомов кислорода при охлаждении или нагревании образца.

3. Он состоит из многочисленных актов диффузии атомов кислорода в отдельных гранулах. Интенсивность процесса диффузии кислорода в грануле зависит от температуры, парциального давления кислорода окружающей среды и первоначального содержания кислорода в поверхностном слое гранулы.

Одиночный акт диффузии атомов кислорода в каждой грануле хорошо описывается одномерным, зависящим от времени уравнением диффузии:

$$\frac{\partial \delta(z, t)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 \delta(z, t)}{\partial z^2} \quad (2)$$

с краевыми условиями:

$$\delta(z, t = 0) = \delta_0, \quad (3)$$

$$\delta(z=0, t) = \delta(z=L_0, t) = \delta_{\text{рав}}(T_{\text{отж}}, P_{O_2}), \quad (4)$$

здесь t -текущее время диффузии (или отжига), z -текущая координата по эффективной длине диффузии L_0 , усредненной по всем гранулам, δ_0 и $\delta_{\text{рав}}$ -исходное и равновесное содержания кислорода в элементарной ячейке образца, соответственно.

Решение этого уравнения служит основой для изучения процесса диффузии атомов кислорода в керамике $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$, который может происходить в стационарном и кинетическом режимах. Такое решение имеет вид:

$$\frac{\delta(t) - \delta_0}{\delta_{\text{рав}} - \delta_0} = \frac{2}{L_0} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_0^{L_0} \operatorname{erfc} \frac{nL_0 + z}{2\sqrt{Y}} dz. \quad (5)$$

Здесь

$$Y = \int_0^t D(t') dt', \quad (6)$$

где D -коэффициент диффузии атомов кислорода, который зависит от времени отжига t за счет изменения температуры во времени.

Анализ полученного решения и сопоставление с экспериментальными данными, взятыми из работы [30] позволяют сделать следующие выводы:

1. В процессе диффузии кислорода из окружающей среды в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ($\delta \ll 1$) состояние исследуемого материала проходит три стадии:

а) Быстрое первоначальное образование твердого раствора $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ - кислород тетрагональной фазы, в котором коэффициент диффузии $D = D_1$ в интервале температур $200 - 700^\circ C$ и давлении кислорода $1.4 - 10.7$ атм. выражается следующей формулой:

$$D_1(\text{см}^2/\text{сек}) = (2.3 - 4.6) \cdot 10^{-7} (\sqrt{P_{O_2}(\text{атм.})} - 0.7)^2 \exp\left(\frac{-0.14(\text{эВ})}{KT}\right). \quad (7)$$

б) Дальнейшее развитие системы в тетрагональной фазе, неупорядоченной по цепочкам $Cu - O$. В этой фазе коэффициент $D = D_2$ оценивается

выражением:

$$D_2(\text{см}^2/\text{сек}) = (0.84 - 3.4) \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-0.6(\text{эВ})}{KT}\right). \quad (8)$$

в) После тетра-ромбического перехода, в ромбической фазе коэффициент диффузии оказывается меньше, чем в тетрагональной фазе и постепенно уменьшается до нуля с достижением идеальной ромбической фазы $YBa_2Cu_3O_7$.

Для исследования стационарного режима диффузии исходные образцы, полученные из стабильной высокотемпературной тетрагональной фазы закалкой в жидком азоте, подвергались отжигу на воздухе при $350^\circ C$ в течение разного времени от 1 до 24 часов. Результаты определения содержания кислорода $x = 7 - \delta$ в элементарной ячейке этих образцов с помощью обработки снятых на них нейтронных

дифрактограмм по методу Ритвельда сравниваются с вычисленными по формуле (8) и показаны на рис.2. На данном рисунке показана зависимость содержания кислорода x образцов $YBa_2Cu_3O_x$ от времени отжига, где точки-экспериментальные данные а кривая-вычисленная с $L_0 = 0.25$ см., $D = 3 \cdot 10^{-6}$ см²/сек.

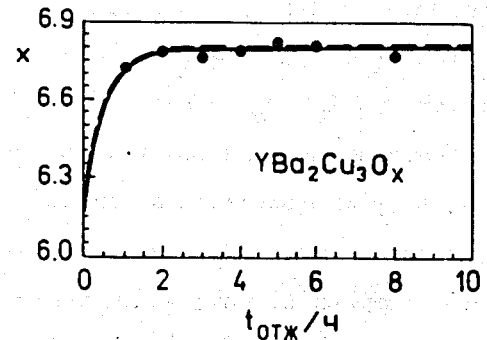


Рис.2

Атомы кислорода из окружающей среды с парциальным давлением кислорода P_{O_2} , после диссоциации молекулы O_2 при адсорбции на поверхности образца, диффундируют вглубь образца по позициям $O4$ через метастабильные позиции $O5$. Вероятность такого процесса зависит от того, насколько велика вероятность вакансии в позиции $O4$, окружающих данную позицию

О5. Соответственно, коэффициент диффузии кислорода имеет максимальное значение для $YBa_2Cu_3O_6$ и минимальное значение для $YBa_2Cu_3O_7$. Таким образом, для повышения содержания кислорода на поверхности гранул и тем самым его значения в объеме нужно увеличить вероятность ухода вакансии О4 на поверхность гранул. Для этой цели проведен отжиг образца YBCO6 одновременно с его измельчением. На рис.3 для зависимости δ от времени такого отжига наряду с экспериментальными точками представлены кривые, вычисленные по формуле (5) с параметрами 1- $L_0 = 8 \cdot 10^{-3}$ см, $D = 3 \cdot 10^{-9}$ см²/сек, $\delta_0 = 0.14$, $\delta_{рав} = 0.3$; 2- $L_0 = 7 \cdot 10^{-3}$ см, $D = 3 \cdot 10^{-9}$ см²/сек, $\delta_0 = 0.14$, $\delta_{рав} = 0.8$; 3- $L_0 = 4.5 \cdot 10^{-3}$ см, $D = 3 \cdot 10^{-9}$ см²/сек, $\delta_0 = 0.06$, $\delta_{рав} = 0.97$.

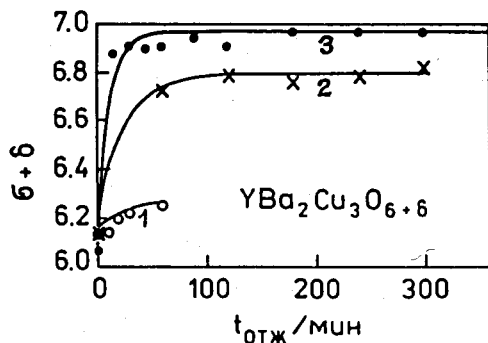


Рис.3

Очевидно, что экспериментальные результаты диффузии кислорода в YBCO6 с учетом влияния поверхности хорошо описывались в рамках простой одномерной модели диффузии. Подгоночным параметром при этом является длина диффузии L_0 , которая меняется в пределах $(4.5-8) \cdot 10^{-3}$ см и сравнима с размером зерен в исследуемых образцах.

Отметим, что из-за гранулярности исследуемых образцов нельзя точно определить длину диффузии L_0 , в результате чего предэкспоненциальный фактор D_0 и энергия активации E определены с большим разбросом. Поэтому необходимо дальнейшее изучение процесса диффузии, происходящего при сравнительно низкотемпературном нагреве ($T < 500^\circ C$), чтобы получить дополнительную информацию, касающуюся этих характерных параметров процесса диффузии. Применим вышесказанную одномерную диффу-

зионную модель для описания увеличения содержания кислорода $\delta + \delta_0$ в образце YBCO6 с исходным значением $\delta + \delta_0$ при его нагревании от $T_{нач}$ до $T_{кон}$. На рис.4 вместе с данными из работы [29] представлена кривая, вычисленная в рамках упомянутой модели и выражена в процентном изменении веса для однофазного образца YBCO6. При этом предполагалось, что

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E}{K(T_{нач} + v_{нагр}t)}\right) \quad (9)$$

Рис.4 показывает изменение содержания кислорода в процессе нагревания $YBa_2Cu_3O_{6.18}$: точки-результаты ТГА-измерений [29], проведенных с $v_{нагр} = 1^\circ C/мин.$ и $P_{O_2} = 1 атм.$ Сплошная кривая-вычисленные по (5) (6) и (9), выраженные в процентном изменении веса исходного состава $YBa_2Cu_3O_{6.18}$, $L_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ см, $D_0 = 2.1 \cdot 10^{-4}$ см²/сек, $E = 0.6 эВ.$

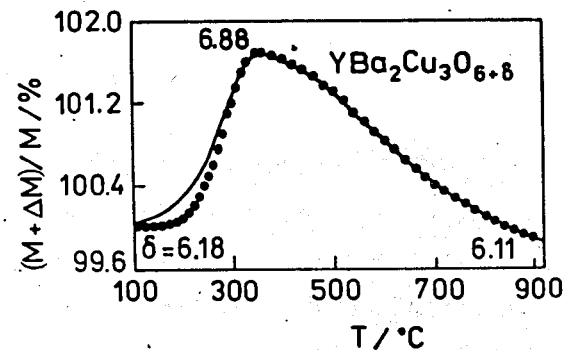


Рис.4

Такое хорошее совпадение между вычисленной кривой и экспериментальными данными а также анализ результатов содержания кислорода в исходных образцах $YBa_2Cu_3O_{6.1}$, нагретых на воздухе со скоростью в интервале $v_{нагр} = 0.5 - 3^\circ C/мин$ позволяют сделать вывод о справедливости формулы (8) для коэффициента диффузии D в тетрагональной фазе YBCO6 при отжиге в интервале $150 - 500^\circ C$.

Третья глава посвящена проблеме разработки и изучения магнитных откликов в гранулярных ВТСП-образцах. В начале главы была изложена опе-

ративная методика определения температурных и магнитопольных зависимостей плотности критического тока J_c^j межгранульной области в ВТСП-образцах. Такая методика базируется на измерениях зависимостей реальной (χ_1') и мнимой (χ_1'') частей первой гармоники динамической восприимчивости от температуры и внешнего постоянного поля H_{dc} в условиях не полного проникновения поля в образец. Сформулирован критерий для удовлетворения такого условия на опыте, который обязует линейность между χ'' и χ' по формуле $\chi_1'' = \frac{4}{3\pi}(\chi_1' + 1)$. Получены следующие рабочие формулы для такого рода определения:

$$(\chi_1' + 1) = \frac{H_0}{R} \frac{1}{J_c^j(H_{dc}, T)}, \quad (10)$$

$$\chi_1'' = \frac{4}{3\pi} \frac{H_0}{R} \frac{1}{J_c^j(H_{dc}, T)}, \quad (11)$$

где H_0 — амплитуда измерительного переменного поля H_{ac} .

Разрабатываемая методика была использована для определений $J_c^j(H, T)$ в образцах соединений $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.65}Pb_{0.35}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$, изготовленных по разным технологическим процедурам. Полученные зависимости $J_c^j(H, T)$ позволили сделать выводы о типе слабых связей в исследуемых образцах, влиянии легирования серебром на $J_c^j(H, T)$ в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и сравнении $J_c^j(H, T)$ в иттриевых и висмутовых соединениях.

В вышеизложенном методе определения $J_c^j(H, T)$ пренебрегали зависимостью J_c^j от H_{ac} , что справедливо при удовлетворении критерия измерения. В связи с интенсивным исследованием свойств МГО и ее роли в определении сверхпроводящих свойств образцов в целом, а также из-за отсутствия адекватного описания откликов МГО под воздействием поля и температуры, в этой главе было проведено развитие модели критического состояния для описания динамики магнитных потоков в сверхпроводниках второго рода, у которых зависимость $J_c(H, T)$ имеет более обобщенный вид, а именно $J_c = \alpha(T)/(B_0 + |B|)^\beta$, где $\alpha(T)$ — произвольная функция, выражающая тем-

пературную зависимость силы пиннинга пиннирующих центров, а полевая зависимость силы пиннинга выражается через функцию $(B_0 + |B|)^{-\beta}$ с произвольным значением фактора β . Решение проблемы связано с решением уравнения критического состояния $dB(r)/dr = \alpha(T)/(B_0 + |B|)^\beta$ для вычисления локального внутреннего поля $B(r)$. Следующими шагами были вычисления намагниченности в образце, петли намагниченности и динамической восприимчивости любого порядка гармоники. Построенное описание в рамках такой расширенной модели критического состояния (РМКС) позволило количественно анализировать температурные и полевые со всеми их особенностями зависимости динамической восприимчивости в ВТСП-образцах. Рис.5 демонстрирует сравнение расчетных (кривые) результатов и экспериментальных (точки) данных зависимостей $\chi_1'(T)$, $\chi_1''(T)$, измеренных с амплитудой переменного поля $H_0(A/m) = 20(\circ), 41(\square), 61(\Delta), 101(\diamond), 203(*)$ в керамике $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Параметры используемые в расчете: $\beta = 0.2$, $\alpha(T) = (1 - T/T_c^j)^{2.43}$, $f_n = 0.12$, $Rg = 5\text{мкм}$, $\alpha_0 = 5.6 \cdot 10^9$, $R = 0.001\text{м}$.

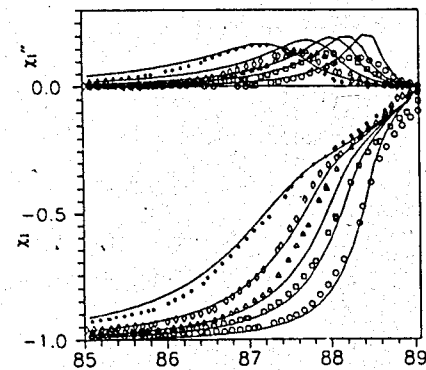


Рис.5

Представлена оперативная процедура, легко используемая на практике, для определения функции $\alpha(T)$ (для определенности была взята $\alpha = (1 - T/T_c^j)^q$ с произвольным фактором q), фактора β , объемных долей МГО и ГО и среднего размера гранул.

РМКС был успешно применен для количественного описания так называемого двухпикового эффекта динамической восприимчивости МГО, измеренной в наложенных полях H_{dc} и H_{ac} . Об этом свидетельствует рис.6, где сравнены экспериментальные данные и расчетные кривые такого эффекта.

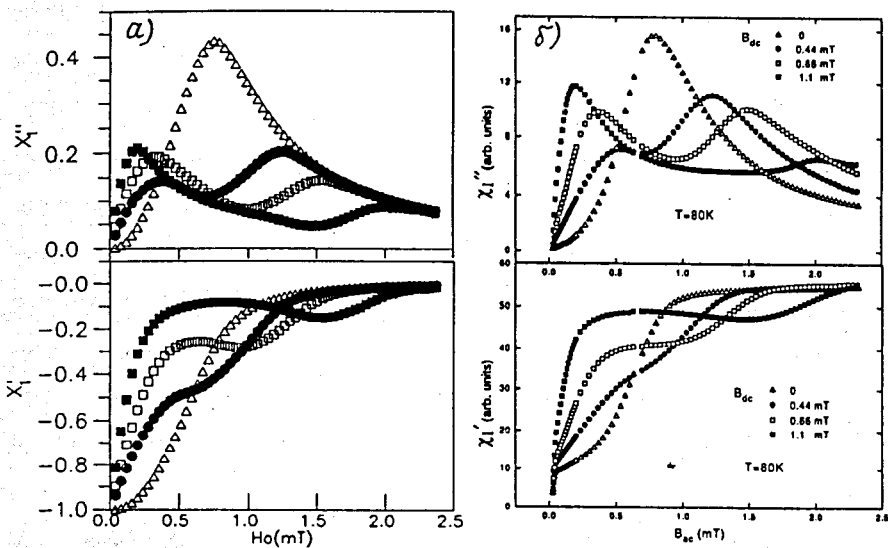


Рис.6 Сравнение между вычисленными и измеренными кривыми $\chi_1''(H_o)$ и $\chi_1'(H_o)$ при различных полях H_{dc} . а): Кривые вычисленные в рамках РМКС с параметрами $\beta = 1.2$, $H_p = 0.79$ мТл, $\gamma = 1.2$ для $H_{dc} = 0(\Delta)$, 0.44 (o), $0.66(\square)$ и 1.1 мТл (\square); б): Экспериментальные данные взяты из работы [31].

Четвертая глава посвящена разработке способа синтеза толстых пленок соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, направленных на их применение для создания СКВИДов. Разработан способ изготовления таких пленок методом окрашивания пасты ($3BaCu_2 + 2CuO$) на подложке Y_2BaCuO_5 . Основными моментами этого способа являются: 1) выбор подложки из фазы Y_2BaCuO_5 , которая с одной стороны является диэлектрической, что важно для последующих применений а с другой, является одной из компонент реакции для формирования фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Такая подложка называется химически активной, и поэтому приводит к хорошей адгезии полученных пленок к подложке; 2) формирование фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ происходит в процессе реакции в квази-

бинарной системе $Y_2BaCuO_5-(3BaCu_2 + 2CuO)$. 3) наличие расплавления

компоненты ($3BaCu_2 + 2CuO$) при формировании фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Детально описан процесс синтеза толстой пленки, на полученных образцах проведены структурный анализ, исследованы морфология и температурные зависимости сопротивления и эффект мейсснера. Пленки имеют толщины от 20 до 200 мкм, высокую плотность (безпористые), резистивная температура перехода образца $T_c \sim 90$ К, ширина перехода $\Delta T \sim 1-2$ К. МГО пленок хотя имеет большую объемную долю $f_n \sim 70\%$ но ее $T_c^j \sim 87$ К, а ее $J_c^j \sim 10^2 - 10^3$ А/см² и достигает значения 10^5 А/см² при легировании пленок серебром. Формы пленок

могут быть любые (по форме подложки), которые не меняются в процессе синтеза пленок. На рис.7 показана микрофотография пленки толщины ~ 100 мкм, синтезированной на цилиндрической подложке, где более плотная область- пленка а менее плотная- подложка.



Рис.7

Дальнейшее повышение плотности критического тока образца предусматривалось возможностью применения высокотемпературных процедур для выделения несверхпроводящих частиц в качестве центров пиннинга в этих пленках без нарушения контакта между подложкой и пленкой. Технологическая процедура для создания таких центров пиннинга была детально изложена в этой главе. Ее суть заключается в перитектическом разложении фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при $T > 980^\circ C$ с выделением частиц фазы Y_2BaCuO_5 . Резуль-

таты исследования сверхпроводящих свойств полученных пленок позволили найти оптимальный термический режим для выделения таких частиц, которые играют роль центров пиннинга и способствуют повышению плотности критического тока образца в 5 раз.

В пятой главе основное внимание уделяется изучению деградации вышеупомянутой высокоплотной пленки. Проведено исследование деградации пленок, помещенных в насыщенный водяной пар над поверхностью кипящей воды при нормальном атмосферном давлении. Представлены результаты анализа процесса деградации в таких жестких условиях с помощью фазового анализа на рентгеновском дифрактометре и изучения динамической восприимчивости в деградированных пленках. Было сделано два важных вывода, которые служат основанием для оригинальных разработок СКВИДов. Такими выводами являются медленная послойная деградация полученных толстых пленок (в данном условии деградации скорость послойного уменьшения толщин равна $v(\text{мкм/мин}) = 4.5/\sqrt{t_0(\text{мин})}$) и слабое влияние деградации в таких условиях на сверхпроводящие свойства оставшейся части пленки после деградации.

Далее, мы отметим следующие особенности толстой пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, изготовленной на подложке Y_2BaCuO_5 методом окраски в пользу изготовления СКВИДов на их основе: 1) хорошие сверхпроводящие свойства пленки для создания контура квантования. 2) существование джозефсоновских контактов как в случае $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -керамических объемных образцов. Если механическое сужение позволит локализовать слабую связь контура квантования в месте микромостика у керамического объемного образца, то без всякого сомнения такой метод переносится для толстопленочных образцов. 3) предельно высокая плотность толстой пленки, коренным образом, меняет кар-

тину процесса деградации в пленке. В пористой среде как в объемной керамике, деградация образца является результатом одновременной деградации отдельных гранул. В высокоплотном толстопленочном образце деградация происходит послойно. Если при этом сверхпроводящие свойства оставшейся непродegradированной части несильно меняются, то можно применить этот послойный процесс для сужения микромостика и тем самым, локализовать слабую связь в контуре квантования для создания одноиндуктивных радиочастотных СКВИДов (ВЧ-СКВИДов).

На основе таких соображений была предложена и опробована новая методика создания одноиндуктивных радиочастотных СКВИДов. Подробно описан способ изготовления таких СКВИДов с применением технологии толстой пленки для формирования сверхпроводящего контура квантования на имитаторе одноиндуктивного СКВИДа, изготовленном из фазы Y_2BaCuO_5 с последующим сужением уже созданного на имитаторе микромостика для локализации слабой связи в контуре. Такая процедура схематически показана на следующем рисунке. На рис.8 показаны (а) общий вид имитатора одноиндуктивного СКВИДа, изготовленного из фазы Y_2BaCuO_5 ; (б) поперечное сечение толстопленочного ВЧ-СКВИДа. Показаны деградированный слой (//), контур квантования $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ со слабой связью (черный) и подложка Y_2BaCuO_5 .

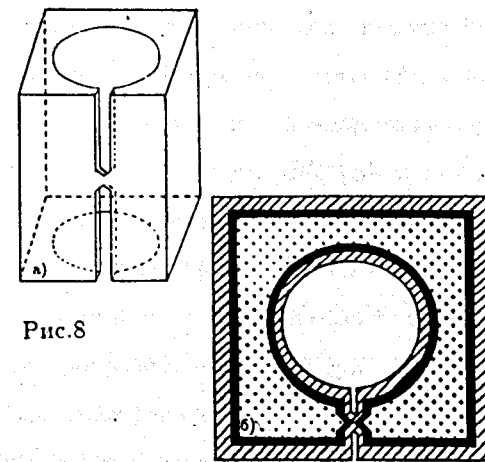


Рис.8

Впервые изготовленные одноиндуктивные толстопленочные радиочастотные СКВИДы имеют следующие параметры: уровень белого шума $S_{\Phi} \sim$

$2 \cdot 10^{-4} \Phi_0 / \Gamma_{\text{ц}}^{1/2}$ для частот выше 1 Гц, энергетическое разрешение $\epsilon \sim 3 \cdot 10^{-27}$ Дж/Гц и избыточный шум (1/f) ниже 1Гц.

Простота изготовления, возможность малосерийного производства, высокая стойкость и сравнительно хорошие характеристики таких толсто пленочных СКВИДов составляют основу для дальнейшего исследования и работ в этом направлении.

В заключительной шестой главе обсуждаются необходимость и возможность развития нового направления исследования по созданию квазимонолитных керамических ВТСП-образцов. Под квазимонолитными ВТСП-образцами мы подразумеваем керамические ВТСП-образцы, которые обладают: 1) высокой плотностью, близкой к рентгеновской плотности для данного химического состава образца; 2) очень большой, и в лучшем случае, стопроцентной объемной долей гранулярной области, в которой гранулы сильно связаны между собой, что в свою очередь обеспечивает хорошие сверхпроводящие свойства, близкие к теоретическими пределами для заданного химического состава ВТСП-образцов.

Проведены подробные исследования гистерезисного поведения первой гармоники динамической восприимчивости в различных образцах, имеющих различные гранулярные структуры, при циклировании внешнего магнитного поля H_{dc} . На основе полученных данных такого гистерезиса, измеренных при различных температурах и различных полях H_{ac} и H_{dc} , доказано, что наряду с эффектом концентрации поля в ВТСП образцах за счет отталкивания поля диамагнитными гранулами существует, в зависимости от гранулярной структуры, и обратный эффект – эффект разрежения поля в ВТСП образцах за счет компенсации подобных воздействий гранул при сгущенной упаковке этих гранул. Предсказание такого эффекта было сделано в работе [18] при теоретическом исследовании влияния гранулярной структуры на поле, действующее внутри ВТСП образца. Показано, что

реальная гранулярная структура исследуемых образцов принципиально влияет на достоверность результатов анализа магнитных свойств ВТСП образцов и для познания истинных сверхпроводящих свойств сверхпроводящей фазы, необходимо разработать технологии изготовления квазимонолитных образцов ВТСП. В этой главе представлены первые результаты синтеза таких образцов соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Сущность способа заключается в пересинтезе обычных керамик $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в эвтектическом расплаве ($3BaCuO_2 + 2CuO$) при $980 - 1000^\circ C$ с последующим медленным охлаждением необходимым для роста крупных гранул и улучшения контактов между ними. Такой способ подобен методу выращивания кристаллов в расплаве, но без использования тигля. Последняя проблема решена с помощью техники нанесения состава ($3BaCuO_2 + 2CuO$) на керамику $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, разработанной для синтеза толстой пленки. Детально описана процедура пересинтеза. Проведен фазовый анализ, исследована морфология на электронном микроскопе и изучены гранулярная структура и магнитные свойства пересинтезированных образцов в рамках упомянутой РМКС. Эти исследования позволили сделать основные выводы: 1) процесс пересинтеза керамических образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в эвтектическом расплаве ($3BaCuO_2 + 2CuO$) не разрушает гранулы исходного образца по фазовому составу и по сверхпроводящим свойствам; 2) наличие эвтектического расплава ($3BaCuO_2 + 2CuO$) при повторном спекании создает благоприятные условия для переформирования состава межгранулярной области, существовавшей до пересинтеза в стехиометрический состав $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, в результате чего объемная доля межгранулярной области снижается с 50% до 5%. Средний размер гранул увеличивается вдвое и связи между ними становятся более сильными. При дальнейшем повышении степени монолитности образца наблюдается приближение поведения пересинтезированных керамических образцов к поведению монокристаллических образцов, о чем свидетельствуют значения факторов

$q = 1$, $\beta = 1$ и безгистерезисное поведение динамической восприимчивости при циклировании H_{dc} .

В заключении подводятся итоги выполненной работы. Основные выводы (см. стр.7-13) представлены в более расширенном виде. Обсуждена перспектива направления исследования по созданию квазимонолитных ВТСП-образцов.

Список публикаций с основными результатами диссертации

1. Выонг Н. В. *Сверхпроводимость: Ф, X, T*, 1991, т.4, N.9, с.1728-1733// Описание процесса диффузии кислорода в керамике $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$
2. Балагуров А.М., Выонг Н.В., Куан Ч.А. и др. *Препринт ОИЯИ*, 1991, P17-91-378, Дубна// Диффузия кислорода в керамике $YBa_2Cu_3O_x$
3. Балагуров А.М., Выонг Н.В., Куан Ч.А., Куи Л.К., Чиеу Ф.К. *Препринт ОИЯИ*, 1991, P17-91-340, Дубна// Диффузия кислорода в керамике $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ при нагревании
4. Выонг Н.В., Тьонг В.Х., Куи Л.К. и Чиеу Ф.К. *Препринт ОИЯИ*, 1991, P17-91-342, Дубна// Влияние поверхности гранулы на установление содержания кислорода в керамике $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$
5. Nguyen V.V. *Abstract booklet, Spring college in materials science on "nucleation, growth and segregation in materials science and engineering"*, 6 may - 7 june, 1991, p.54// *Some aspects of the oxygen diffusion in YBCO ceramics*
6. Vuong N.V., Raspopina E.V and Huy B.T. *Supercond. Sci. Technol.*, 1993, v.6, pp.453-459// *Thick films of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ prepared on Y_2BaCuO_5 substrate*
7. Vuong N.V, Raspopina E.V., Scugar V.V et al. *Physica C*, 1994, v.233, pp.263-272// *Pinning center in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thick films prepared on*

Y_2BaCuO_5 substrates by the painting-on method

8. Vasiliev B.V., Vuong N.V., Raspopina E.V and Sermiyagin A.V *Physica C*, 1995, v.250, pp.1-6// *Degradation of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thick films prepared on Y_2BaCuO_5 substrates by the paint-on method and its use in forming one-hole RF-SQUIDS*
9. Выонг Н.В., Распопина Е.В. *Тезисы докладов XXX совещание по физике низких температур, 6-8 сентября 1994 г., часть 1, с.73-74*// Толстые пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ изготовленные на подложке Y_2BaCuO_5 методом окраски: технология, свойства, применение
10. Vuong N.V., Raspopina E.V., Dung N.V. and Huy B.T. *Preprint JINR*, 1995, E17-95-102, Dubna// *Determination of the field and temperature dependences of the intergrain critical current density $J_c^w(H, T)$ in high-temperature superconductors*
11. Vuong N.V. *Supercond. Sci. Technol.*, 1995, v.8, pp.783-790// *Intergrain magnetization in high-temperature superconductors*
12. Vuong N.V. *Physica C*, 1996, v.258, N.1&2, pp.77-83// *Two-peak effect of the high- T_c superconductor intergrain ac-susceptibility measured in a superposed DC and AC field*
13. Выонг Н.В., Распопина Е.В. и Яковенко Н.А. *Препринт ОИЯИ*, 1996, P17-96-27, Дубна// Пересинтез - новый подход к изготовлению массивных $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -керамик
14. Vuong N.V. *Препринт ОИЯИ*, 1996, P17-96-26, Дубна// Гистерезис динамической восприимчивости при циклировании внешнего постоянного поля H_{dc} в высокотемпературных сверхпроводниках
15. Novac A., Nguyen V.V., Fischer E. et al. *Material Science & Engineering* 1995, B.34, pp.147-151// *A stable resistive transition in Y-Ba-Cu-O system above 200K*

ЛИТЕРАТУРА

1. Bednorz J.G, Muller K.A.Z. *Phys. B-Condensed Matter*, 1986, v.64, N.2, pp.189-193.// Possible high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system
2. Wu M.K., Ashbyrn J.R., Torng C.J. et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, v.58, N.9, pp.908-910// Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure
3. Maeda H. in "The science of superconductivity and new materials". Proc. the Tokai Univ. Inter. Workshop. Tokyo, Japan 14-16 Nov. 1988. Progress in High Temperature Superconductivity, v.18, pp.79-88// Bi-based high- T_c superconductors
4. Seng Z.Z. and Hermann A.M. *Nature*, 1988, v.332, pp.138-139// Bulk superconductivity at 120K in the Tl-Ca/Ba-Cu-O system
5. Pulitin S.N., Antipov E.V., Chmaissem O. and Marezio M. *Nature*, 1993, v.362, pp.226-228// Superconductivity at 94K in $HgBa_2CuO_{4+\delta}$
Schilling A., Cantoni M., Guo J.D. and Ott H.R. *Nature*, 1993, v.363, pp.56-58
6. Muller K.H. *Physica C*, 1989, v.159, pp.717-726// AC susceptibility of high temperature superconductors in a critical state model
7. Bean C.P. *Phys. Rev. Lett*, 1992, v.8, N.6, pp.250-253// Magnetization of hard superconductors and *Rev. Mod. Physics*, 1964, v.36, pp.31-39// Magnetization of high-field superconductors
8. Taylor K.N.R., Wang J. and Russell G.J. *Mod. Phys. Lett. B*, 1993, v.7, N.2, pp.83-89// Investigation of the hysteresis effects in the field dependence of the ac susceptibility of YBCO
9. Андреевский К.Н., Бирюкова Е.А., Гигаури Э.И. и др. *Сверхпроводимость: Ф., Х., Т.*, 1992, т.5, N.2, с.326-331// Влияние межгранульного YBa_2BiO_6 на электрические и магнитные свойства иттриевой ВТСП-керамики

10. Dhingra I., Moorthy V.N. and Das B.K. *Supercond. Sci. Technol.*, 1995, v.8, pp.252-258// Hysteresis behavior of ac susceptibility in HTSCs
11. Sun H.B., Russell G.J. and Taylor K.N.R. *Physica C*, 1995, v.243, pp.139-152// DC magnetic field effects for ceramic $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ using isothermal AC susceptibility
12. Colclough M.S., Gough C.E., Keene M. et al. *Nature*, 1987, v.328, pp.47-52// Radio frequency SQUID operation using a ceramic high- T_c superconductors
13. Vasiliev B.V. *J. Appl. Supercond.*, 1993, v.1, N.10-12, pp.1699-1706// High temperature ceramic rf-SQUIDS
14. Vasiliev B.V. *J. Supercond.*, 1991, v.4, N.4, pp.271-277// High-temperature ceramic SQUIDS
15. Vasiliev B.V., Uchaikin S.V. *Physica C*, 1991, v.185-189, pp.2543-2544// On characteristic voltage of the high T_c superconductor
16. Полушкин В.Н. *Сверхпроводимость: Ф,Х,Т*, 1993, т.6, N.5, с.895-947// Основы для разработки высокотемпературных сквидовских систем в интегральном исполнении (обзор)
17. Beales T.P, Friend C.M., Segir W. et al. *Supercond. Sci. Technol.*, 1996, v.9, pp.43-47// A dc transmission cable prototype using high-temperature superconductors
18. Hodgdon M.L., Navarro R. and Campbell L.J. *Europhys. Lett.*, 1991, v.16, N.7, pp.677-682// Meissner-state diamagnetism in granular high- T_c superconductors
19. Немошкаленко В.В., Васильев М.А. и Филиппов А.С. *Металлофизика*, 1991, т.13, N.2, с.3-23// Физико-химическая природа слабых связей в ВТСП-керамиках

20. Jagannadham K. and Narayan J. *Mater. Sci. & Eng. B*, 1994, v.26, N.182, pp.75-102// *Microstructure and properties of high- T_c superconducting materials*
21. Мейлихов Е.З. *УФН*, т.163, 1993, N.3, с.25-54// *Структурные особенности ВТСП-керамик и их критический ток и вольтамперная характеристика*
22. Yamashita T., Kawakami A., Nishihara T et al. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1987, v.26, N.5, L635 and LL671-672// *AC Josephson effect in point-contacts of Ba-Y-Cu-O ceramics*
23. Esteve D., Martini J.M., Urbina C. et al. *Europhys. Lett.*, 1987, v.3, N.11, pp.1237-1242// *Observation of the a.c. Josephson effect inside cooper-oxide-based superconductors*
24. Gough C.E., Colclough M.S., Forgan E.M. et al. *Nature*, 1987, v.326, N.6116, pp.855// *Fluxquantization in a high- T_c superconductor*
25. Sera M., Shamoto S., Sato M. *Sol. St. Comm.*, 1988, v.65, N.9, pp.997-999// *Electron tunneling studies of high- T_c superconductors $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$*
26. Kitazawa K. in "The science of superconductivity and new materials". *Proc. the Tokai Univ. Inter. Workshop. Tokyo, Japan 14-16 Nov. 1988. Progress in High Temperature Superconductivity*, v.18, pp.15-23// *Discussions on critical current of oxide superconductors*
27. Mannhart J. in "Earlier and recent aspects of superconductivity". Eds: Bednorz J.G. and Muller K.A.. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1990. *Springer Series in Solid State Sciences*, v.90, pp.208-221// *What limits the critical current density in high- T_c superconductors*
28. Neutron Scattering at a pulsed source Eds. Newport R.J, Rainford B.D. and Cywinski R. Adam Hilger, Bristol and Philadelphia. 1988