



---

Антоненко С. В., Безотосный И. Ю., Дежурко К. И.,  
Евстигнеев В. В., Елесин В. Ф., Есин И. А., Жучков В. Е.,  
Захарченко И. В., Марьин В. П., Молчанов А. С.,  
Синченко А. А., Скопинцев Ю. П., Руднев И. А.,  
Шавкин С. В., Яскович А. Л., Вагина Н. С., Глаголева М. А.,  
Любимова Т. Ф., Сергиевский В. В., Демченко Н. Г.

064-87

**ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ**

**МОСКВА 1987**

Министерство высшего и среднего специального  
образования СССР

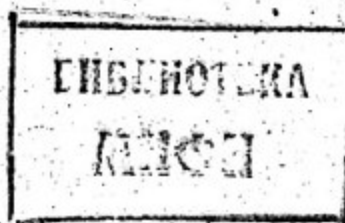
Московский ордена Трудового Красного Знамени  
инженерно-физический институт

Антоненко С.В., Безотосный И.Ю., Дежурко К.И., Ев-  
стигнеев В.В., Елесин В.Ф., Есин И.А., Зучков В.Е.,  
Захарченко И.В., Марьин В.П., Молчанов А.С., Синчен-  
ко А.А., Скопинцев Ю.П., Руднев И.А., Шавкин С.В.,  
Яскович А.Л., Вагина Н.С., Глаголева М.А., Любимо-  
ва Т.Ф., Сергиевский В.В., Демченко Н.Г.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ  
СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Препринт 064-87  
Библиотечный  
фонд  
ИИФУ ИИФП

Утверждено  
редсоветом института



Москва 1987

УДК 537.312.62

Антоненко С.В., Безотосный И.Ю., Дежурко К.И. и др. Изучение свойств оксидных высокотемпературных сверхпроводников. - М.: Препринт/МИФИ, 064-87, 1987. - 20.

Получены оксидные высокотемпературные сверхпроводники с хорошими критическими параметрами. На полученных образцах проведены измерения критической температуры, критического тока, намагниченности, ВАХ контактов нормальный металл - керамика; исследованы рентгеновские дифракционные и гамма-резонансные спектры, ДТА. Изучено влияние отжига в вакууме, примесей на критическую температуру.

© Московский инженерно-физический институт, 1987 г.

Рукопись поступила в издательский отдел 03.II.87.

Ответственный за выпуск С.В. Антоненко

---

Л. - 49598	Подписано в печать 2/хII-1987 г.	Формат 60x84 I/16
П.л. 1,25	Уч.-изд. л. 1,25	Тираж 120 экз.
Изд. № 064-87	Заказ 3539	Цена 10 коп.

---

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается взрывообразный рост исследований и публикаций по свойствам оксидных высокотемпературных сверхпроводников. Начало этого процесса заложили швейцарские физики Беднорц Дж.Г. и Мюллер К.А. [1], которые обнаружили переход в сверхпроводящее состояние приблизительно при 30 К на соединении  $Ba-La-CuO$ . Это и другие подобные соединения были синтезированы и изучены ранее, в частности в работе Шапльгина И.С., Кахана Б.Г. и Лазарева В.Б. [2] еще в 1979 году. В их статье отмечался металлический характер проводимости твердых растворов  $Ln_{2-x}M_xCuO_4$ , где  $M - Ca, Sr, Ba, Pb$ ;  $Ln - La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ; были изучены состав и свойства этих соединений, определены параметры их элементарной ячейки. Однако авторам статьи [2] не удалось выявить сверхпроводящие свойства этих соединений. В начале 1987 года появилось сообщение доктора Чу К.У. и др. [3], в котором сообщалось о синтезе керамики  $Y-Ba-Cu-O$  с температурой перехода к сверхпроводимости - 98 К. Сейчас проводятся интенсивные исследования свойств уже названных соединений, а также иных лантаноидных соединений, чему и посвящена настоящая работа.

### I. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОКСИДНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Оксидные высокотемпературные сверхпроводники изготавливались по керамической технологии, а также с помощью горячего прессования, химического соосаждения. Использование методики горячего прессования позволяет готовить более плотные образцы с более высокими критическими параметрами. Были получены образцы с хорошими критическими температурами  $T_c$  составов  $M-Ba-Cu-O$ , где  $M - Y, La, Ho, Dy, Gd, Lu$ . В то же время не удалось получить сверхпроводящих соединений  $Y-Ba-Ag-O$ , а также с актиноидами. Измерения  $T_c$  проводились индуктивными и резистивными методами.  $T_c$  лучших образцов  $YBa_2Cu_3O_7$  были 92-89К,  $\Delta T_c$  были 1-2К.

При спекании керамики представляет интерес поведение отдельных компонентов, составляющих шихту, и их роль в процессе спекания. В качестве компонентов, составляющих шихту, использо-

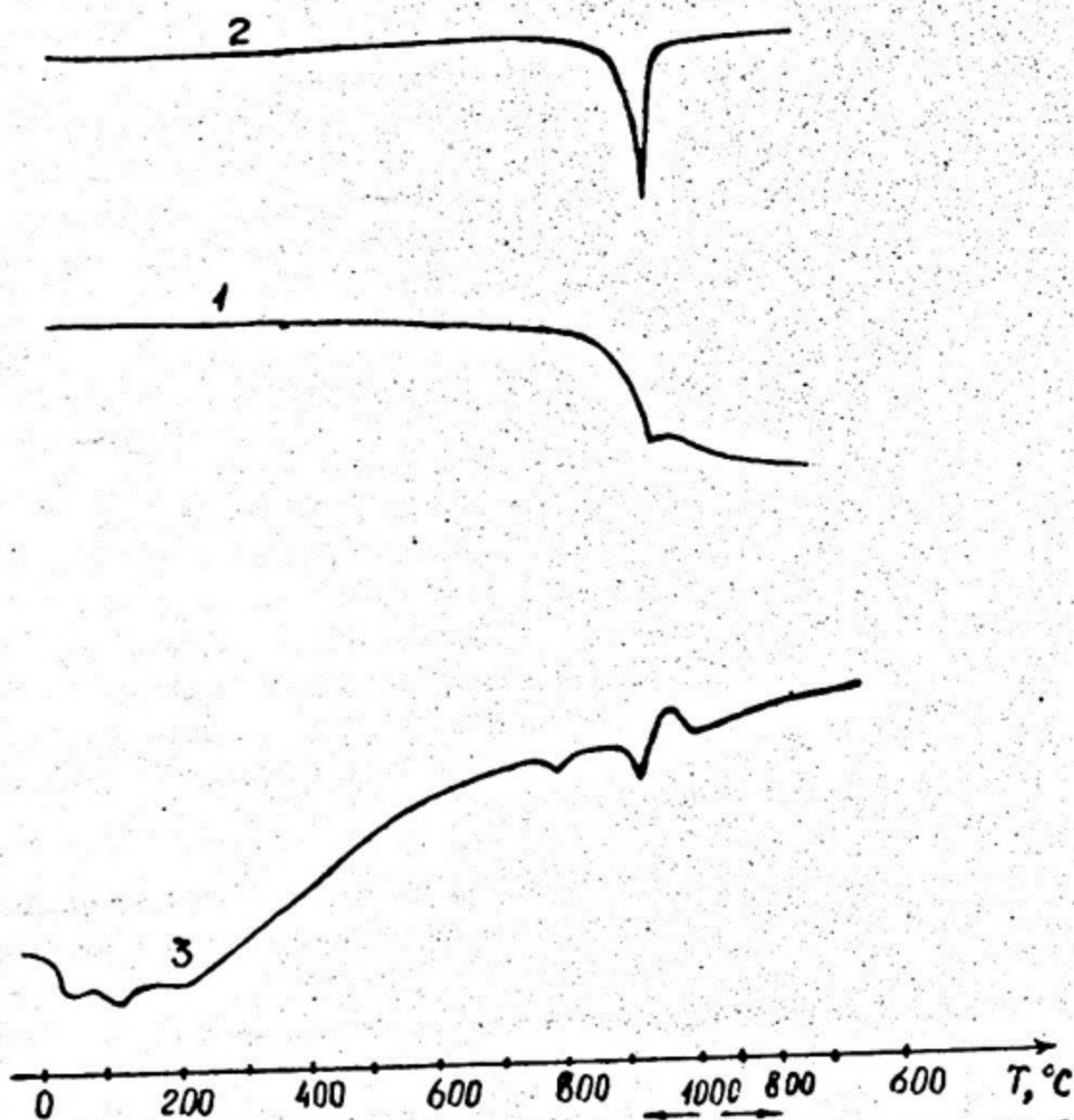


Рис. 1. Термический анализ шихты  $Y_2O_3/Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O/CrO_3$ :  
 1 - изменение веса образца (TG);  
 2 - скорость изменения веса образца (DTG);  
 3 - дифференциальный термический анализ образца (DTA)

вались  $\text{CuO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCO}_3$ .  $\text{CuO}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  были в обоих составах и к ним добавлялись  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  либо  $\text{BaCO}_3$ . Основные характеристики веществ, представляющие интерес, указаны в таблице по работам [4,5]. На рис. 1 анализ шихты  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}/\text{CuO}$ .

Вещество	$\text{CuO}$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaCO}_3$
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	-	2410	77,9	806
$t_{\text{р-р}}, ^\circ\text{C}$	1026	-	780	1450

Кроме того следует отметить, что  $\text{BaCO}_3$  при  $t = 811^\circ\text{C}$  из модификации витерит переходит в  $\beta$ -модификацию и при  $t = 982^\circ\text{C}$  из  $\beta$  в  $\alpha$ -модификацию, а в  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при  $t = 780^\circ\text{C}$  уходит внутрикристаллическая вода.

Термический анализ компонентов шихты, самой шихты и образцов проводился на "Дериватографе Q - 1500D" при следующих условиях: навеска не превышала 50 мг; инерт отсутствовал; нагрев производился со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $1000^\circ\text{C}$ ; регистрировались T, TG, DTG, DTA. Полученные дериватограммы показывают, что начальный вес образцов из  $\text{CuO}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  увеличивается примерно на 1% и, исходя из анализа кривой DTA, можно заключить, что образцы из указанных материалов не претерпевают превращений в исследуемом интервале температур. Анализ хода кривых TG и DTG для  $\text{BaCO}_3$  показал, что в области температур  $600-908^\circ\text{C}$  начальный вес образца увеличился на 2%, но при дальнейшем нагревании опять уменьшился до начального веса. На кривой DTA эндотермические пики наблюдались при  $810^\circ\text{C}$  и  $973^\circ\text{C}$ , что соответствует переходу  $\text{BaCO}_3$  из модификации витерит в  $\beta$ -модификацию и переходу из  $\beta$  в  $\alpha$ -модификацию соответственно. При нагревании образца  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  от начальной температуры до  $145^\circ\text{C}$  начальный вес образца уменьшался примерно на 40%. Дальнейшее нагревание образца до  $586^\circ\text{C}$  не приводило к изменению его веса, а в интервале от  $586 \div 1000^\circ\text{C}$  вес образца уменьшался еще на 4%. На кривой DTA  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  наблюдались 3 эндотермических пика. Первый пик наблюдался от начала нагрева и до  $180^\circ\text{C}$ , он состоит как бы из трех пиков соответствующих температурам  $77^\circ\text{C}$  (плавление),  $98^\circ\text{C}$  (кипение воды) и  $145^\circ\text{C}$ . Второй пик наблюдался в интервале  $365 \div 390^\circ\text{C}$ , что близко к температуре плавления  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ( $T_{\text{пл}} = 408^\circ\text{C}$ ). Третий пик наблюдался при  $938^\circ\text{C}$ .

Термический анализ шихты  $\text{CuO}/\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (3/2 по весу),  $m_0 = 39$  мг, показал, что в области нагрева до  $130^\circ\text{C}$  вес образца уменьшался на 10 мг; от  $130$  до  $440^\circ\text{C}$  вес практически не изменялся, а в области  $440\text{--}775^\circ\text{C}$  вес увеличился на 5 мг, в интервале  $813\text{--}913^\circ\text{C}$  вес уменьшился на  $\sim 1$  мг, а в интервале до  $933^\circ\text{C}$  уменьшился еще на  $\sim 2$  мг. На кривой ДТА до  $115^\circ\text{C}$  наблюдался эндотермический пик, кроме того незначительные эндотермические пики наблюдались при  $363$  и  $813^\circ\text{C}$ . При  $913\text{--}950^\circ\text{C}$  наблюдался эндотермический пик, соответствующий падению веса. Стабилизации веса при  $950\text{--}990^\circ\text{C}$  соответствовал эндотермический пик, за которым последовал эндотермический пик с соответствующим уменьшением веса.

Термический анализ шихты  $\text{CuO}/\text{BaCO}_3$  (3/2 по весу),  $m_0 = 45$  мг, показал, что в области до  $370^\circ\text{C}$  вес образца уменьшился  $\sim$  на 1 мг, в области  $370\text{--}683^\circ\text{C}$  — увеличение веса на 2 мг, в области  $683\text{--}787^\circ\text{C}$  вес практически не изменялся, при нагревании до  $912^\circ\text{C}$  вес уменьшался незначительно, при  $912^\circ\text{C}$  скорость уменьшения веса образца резко увеличилась, при  $1000^\circ\text{C}$  суммарное уменьшение веса составило 6,3 мг. На кривой ДТА наблюдалось три эндотермических пика, первый при  $798^\circ\text{C}$  — это близко к температуре перехода модификации витерит в  $\beta$ -модификацию, второй и третий пики при  $912$  и  $975^\circ\text{C}$ , последний пик соответствует переходу из  $\beta$ - в  $\alpha$ -модификацию, это происходит с уменьшением веса образца. Таким образом, термический анализ компонентов согласуется со справочными данными этих веществ. А термический анализ шихт  $\text{CuO}/\text{BaCO}_3$  и  $\text{CuO}/\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  показал, что в области  $910^\circ\text{C}$  в смеси протекают эндотермические реакции с уменьшением веса так же, как и в шихтах, состоящих из  $\text{CuO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{BaCO}_3$  и  $\text{CuO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

В экспериментах, проведенных на дериватографе с готовыми образцами, хорошо прослеживается эндотермический максимум ДТА при  $860^\circ\text{C}$ , при  $950^\circ\text{C}$  начинается интенсивная потеря веса ( $\sim 3\%$ ) и наблюдается экзотермический пик [11].

## 2. РЕНТГЕНОВСКИЙ ДИФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ И ВОЗДЕЙСТВИЕ НА НИХ ОТЖИГА

Из данных по рентгеновской дифракции следует, что приготовленные образцы  $\text{La-Sr-Cu-O}$  были практически однофазными со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (тетрагональная ячейка), параметры решетки  $a = 3,775 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ;  $c = 13,25 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Получены практически од-

нофазные образцы  $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  с ромбической решеткой. Образцы также содержали небольшие количества примесей, часто упоминающихся в литературе:  $\text{CuO}$ ,  $\gamma_2\text{BaCuO}_5$ ,  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\gamma\text{CuO}_2$ . Из-за низкой симметрии кристаллической решетки этого соединения часто возникает ситуация, когда несколько дифракционных пиков, соответствующих отражению от плоскостей с различными межплоскостными расстояниями, перекрываются, образуя сложный мультиплет, которому невозможно приписать однозначные индексы. Для обработки такого рода спектров была разработана методика индицирования дифрактограммы и расчета параметров элементарной ячейки с учетом мультиплетного характера измеренных дифракционных пиков. Параметры решетки для образцов  $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  равны  $a=3,8207\pm 0,0008 \text{ \AA}$ ;  $b=3,8872\pm 0,0008 \text{ \AA}$ ;  $c=11,696\pm 0,002 \text{ \AA}$ . Были проиндицированы все дифракционные линии для этого соединения. Размер кристаллитов оказался равным  $700\pm 100 \text{ \AA}$ , и этот размер очень чувствителен к технологии приготовления образцов.

В ряде работ [6-8] был обнаружен структурный переход из орторомбической фазы  $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  в тетрагональную при отжиге в аргоне и азоте, а также при быстром охлаждении образцов в атмосфере кислорода и в воздухе. Сверхпроводящие свойства у этой фазы отсутствовали. В то же время мы не нашли работ, в которых исследовались бы структурные изменения, происходящие в сверхпроводящих керамиках при отжиге в вакууме.

Был произведен отжиг образцов  $\text{La-Sr-Cu-O}$  и  $\gamma\text{-Ba-Cu-O}$  в вакууме при различных температурах в течение 30 мин с изменением  $T_c$  и рентгеноструктурным анализом образцов после каждой ступени отжига. Было исследовано по несколько образцов этих соединений и полученные результаты показали хорошую воспроизводимость. Установлено, что отжиг в вакууме приводит к более быстрой деградации сверхпроводимости в образцах  $\gamma\text{-Ba-Cu-O}$ , по сравнению с отжигом в газонаполненной среде [6]. При температурах отжига  $T \lesssim 300^\circ\text{C}$  иногда происходило некоторое улучшение сверхпроводящих свойств исследуемых образцов, но при росте  $T$  эти свойства начинают ухудшаться (рис. 2.). Для  $\gamma\text{-Ba-Cu-O}$  при  $T \sim 400 \div 500^\circ\text{C}$  наблюдается резкое падение  $T_c$  и при  $T \sim 500 \div 600^\circ\text{C}$  сверхпроводимость пропадает. Для образцов  $\text{La-Sr-Cu-O}$  это происходит при  $T \sim 700^\circ\text{C}$  и  $T \sim 900 \div 1000^\circ\text{C}$  соответственно. На образцах  $\text{La-Sr-Cu-O}$  при всех температурах отжига не было зарегистрировано существенных изменений дифракционной картины.

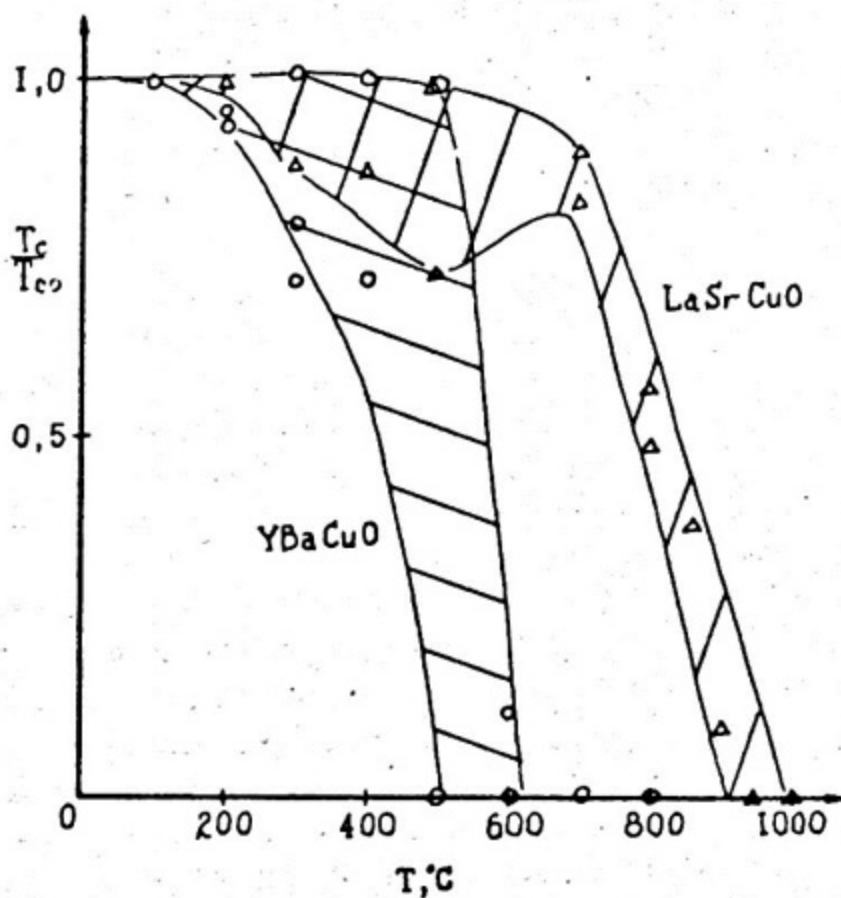


Рис. 2. Зависимость относительного изменения критической температуры  $T_c/T_{c0}$  ( $T_{c0}$  – критическая температура исходных образцов) от температуры отжига  $T$  для  $Y-Ba-Cu-O$  и  $La-Sr-Cu-O$ . Заштрихованные области соответствуют областям, в которые попадают экспериментальные точки

В образцах  $Y-Ba-Cu-O$  до температуры отжига  $400^{\circ}C$  наблюдалось незначительное изменение дифракционной картины. Отмечен небольшой рост объема элементарной ячейки (на  $\sim 0,15\%$ ) и периодов решетки  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ . При отжиге  $\sim 400^{\circ}C$  зафиксирован структурный переход в тетрагональную фазу с периодами решетки  $a=3,862 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ;  $c=11,796 \pm 0,002 \text{ \AA}$ . При этом отмечено резкое возрастание объема элементарной ячейки (на  $\sim 1,0\%$ ). Данный переход сопровождался существенным падением  $T_c$  (измеряемым индуктивным методом). При отжиге  $500^{\circ}C$  сверхпроводимость практически отсутствовала, а на поверхности образца выделялась металлическая медь. Был сошлифован верхний слой образца и отмечено отсутствие металлической меди внутри образца. При отжиге  $600^{\circ}C$  произошла полная деградация сверхпроводимости во всех образцах, за исключением одного, который изначально был неоднородным. При температурах отжига  $\sim 800^{\circ}C$  появились линии других фаз, что связано, по-видимому, с разрушением фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ . Затем был проведен отжиг образцов в воздухе при температуре  $930^{\circ}C$  в течение 3 часов с последующим медленным охлаждением. В результате критическая температура почти полностью восстановилась (была  $82K$ , стала  $78,5K$ ), а рентгеноструктурный анализ показал наличие орторомбической фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ , причем на поверхности образца ее было значительно меньше, чем в глубине, количество примесей имело обратное соотношение.

Полученные результаты указывают на особую чувствительность сверхпроводящих свойств керамики к содержанию кислорода. При отжиге в вакууме скорее всего уменьшается концентрация кислорода, что приводит при определенном его уровне к структурному переходу в тетрагональную фазу. При этом исчезает сверхпроводимость [11].

### 3. КРИТИЧЕСКИЙ ТОК ОКСИДНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Критический ток  $I_c$  измерялся четырехконтактным методом на установке, описанной в [10]. Контакты к образцам создавались либо прижимным способом, либо припаивались к индиевым площадкам, втертым в образец. Во всех случаях сопротивление контактов было менее  $30 \text{ Ом}$ . Критический ток определялся по вольт-амперным характеристикам. За критический принимался ток, при котором на потенциальных контактах образца появлялось напряжение  $2,5 \text{ мВ}$ .

Плотность критического тока  $J_c$  рассчитывалась делением критического тока на полное сечение образца, которому придавалась форма прямоугольника. При измерениях в магнитном поле выдерживалась геометрия, при которой вектор магнитной индукции  $B$  был параллелен поверхности образца и перпендикулярен току (см. вставку на рис. 3.2.).

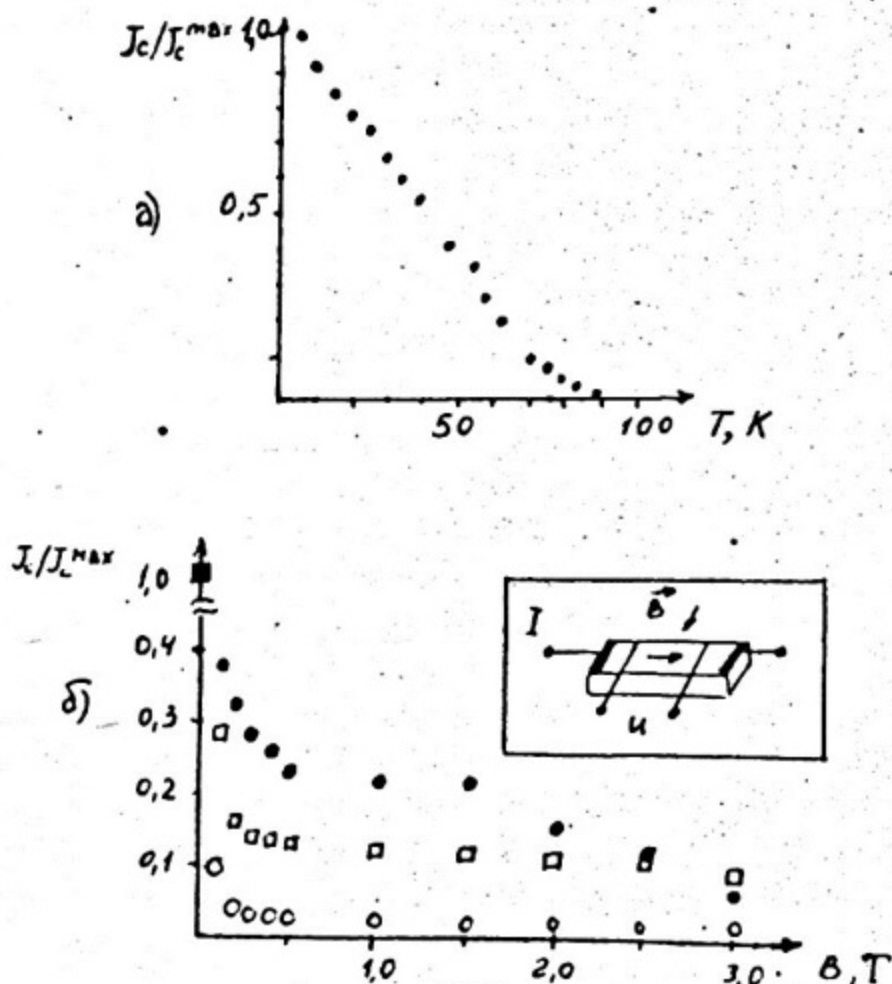


Рис. 3. Зависимость  $J_c/J_c^{\max}$ : а) от температуры,  $B = 0$ ; б) от поля  $\circ - T = 4,2$  К,  $\square - T = 20$  К,  $\bullet - T = 77$  К

На рис. 3.а) представлена зависимость нормированной плотности критического тока от температуры  $J_c/J_c^{\max}(T)$  для образца  $YBa_2Cu_3O_7$ . Зависимость имеет линейный характер в диапазоне температур  $4,2 \div 70$  К с дальнейшим плавным выхолаживанием в диапазоне  $70 - 90$  К.

Зависимость  $J_c/J_c^{\max}(B)$  для образца  $YBa_2Cu_3O_7$  при трех значениях температур (4,2 К; 20 К; 77,6 К) представлена на рис. 3.б) Характерным является резкое первоначальное падение  $J_c$  в полях до 0,2 Т. Обращает на себя внимание тот факт, что при уве-

личении температуры первоначальное относительное падение уменьшается:  $J_c (B=0)/J_c (B=0,2T)$  равно 27,6,3 для температур 4,2 К; 20 К; 77,6 К соответственно; т.е. увеличение температуры уменьшает зависимость  $J_c$  от поля. Кроме того, абсолютные значения плотности критического тока (на рисунках не приведены) при значениях магнитного поля  $B > 0,5 T$  для 4,2 К и 20 К практически совпадают (при  $T=77 K$  значение  $J_c$  меньше приблизительно в 10 раз), т.е. при увеличении магнитного поля зависимость  $J_c$  от температуры значительно ослабевает.

По данным рентгеновского дифракционного анализа изучаемые образцы содержали примесные фазы поэтому на основе вышеприведенных фактов эксперимента можно предположить, что увеличение температуры и магнитного поля приводит к деградации сверхпроводящих свойств иных фаз. К тому же, следует отметить, что  $J_c$  высокотемпературной и высокопольной фазы слабо зависит от магнитного поля и температуры соответственно. Однако последнее предположение требует дальнейшей экспериментальной проверки. Следует отметить, что  $J_c^{max}$  при  $T=77,6 K$  для образцов состава  $Y_{1-x}Ba_xCuO_4$  была  $0,4 A/cm^2$ , для состава  $YBa_2Cu_3O_7$  —  $1,5 A/cm^2$ , а для образцов того же состава, но приготовленных с помощью горячего прессования —  $63 A/cm^2$ . Таким образом, совершенствование технологии позволяет поднять  $J_c^{max}$  [13].

#### 4. НАМАГНИЧЕННОСТЬ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КЕРАМИК В СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Измерение намагниченности образцов на основе соединений  $La-Sr-Cu-O$  и  $Y-Ba-Cu-O$  проводилось с помощью магнитометра на основе сверхпроводящего квантового интерференционного прибора (СКВИП). Образец, имеющий форму таблетки диаметром 4 мм и толщиной 2 мм размещался в вакуумируемом объеме между сверхпроводящим соленоидом и приемной катушкой сверхпроводящего трансформатора магнитного потока (СТМП). Вторичная катушка СТМП была индуктивно связана с датчиком СКВИП шиммермановского типа. Расстояние между приемной катушкой СТМП и образцом составляло 1 мм при диаметре приемной катушки 1,5 мм. Вся измерительная система размещалась в криостате с жидким гелием. В эксперименте измерялся поток магнитного поля через приемную катушку СТМП при изменении магнитного поля соленоида при наличии образца в зоне из-

мерения и без него. Разница измеренных значений магнитного потока пропорциональна намагниченности образца. Критическая температура  $T_c$  определялась по температурной зависимости намагниченности.

На рис. 4. приведены кривые намагничивания для образца  $La_{1.8}Sr_{0.2}CaCu_2$  с  $T_c = 35,1$  К, снятые при различных температурах. Такой вид зависимости  $M(H)$  характерен для всех исследованных образцов. В слабых магнитных полях ( $H < H_{c1}$ ) наблюдается сильное отклонение зависимости  $M(H)$  от линейного закона. Как видно из рисунка зависимость  $M(H)$  имеет точку максимума, соответствующую магнитному полю  $H_1$ , и точку минимума, соответствующую магнитному полю  $H_2$ . Для полной кривой намагничивания характерно наличие сильного гистерезиса.

С повышением температуры значения магнитного поля  $H_1$  и также магнитного поля  $H_2$  уменьшаются, а петля гистерезиса стягивается. При температуре  $\sim 20$  К величина  $H_1$  становится менее 1 э. Эффект нелинейности зависимости  $M(H)$  в слабых магнитных полях полностью пропадает при температуре  $T^*$ , значение которой для всех образцов оказалось ниже значения  $T_c$ .

В области магнитных полей ( $H_{c1} > H > H_2$ ) зависимость  $M(H)$  линейна. Однако, с ростом температуры наблюдается уменьшение наклона линейного участка зависимости  $M(H)$ . Такое поведение намагниченности может свидетельствовать о постепенном уменьшении объемной доли сверхпроводящей фазы образцов с повышением температуры. Таким образом, динамика перехода из сверхпроводящего состояния в нормальное керамических образцов качественно отличается от динамики переходов обычных металлических сверхпроводников, для которых в полях  $H < H_{c1}$  угол наклона кривой зависимости  $M(H)$  не изменяется вплоть до критической температуры.

Для образцов керамики на основе  $Y-Ba-Cu-O$  качественный вид зависимости  $M(H)$  оказался таким же как и для образцов на основе  $La-Sr-Cu-O$ . Однако, значения магнитных полей  $H_1$  и  $H_2$ , а также значение эффективной температуры  $T^*$  оказались в два-три раза больше для керамики  $Y-Ba-Cu-O$ , чем для  $La-Sr-Cu-O$ . Для образцов одного состава оказалось, что значение магнитных полей  $H_1$  и  $H_2$  при  $T = 4,2$  К, а также значение температуры  $T^*$  тем больше, чем больше доля сверхпроводящей фазы исследованных образцов.

Таким образом, наблюдаемые нелинейные явления в области сла-

-M, Э

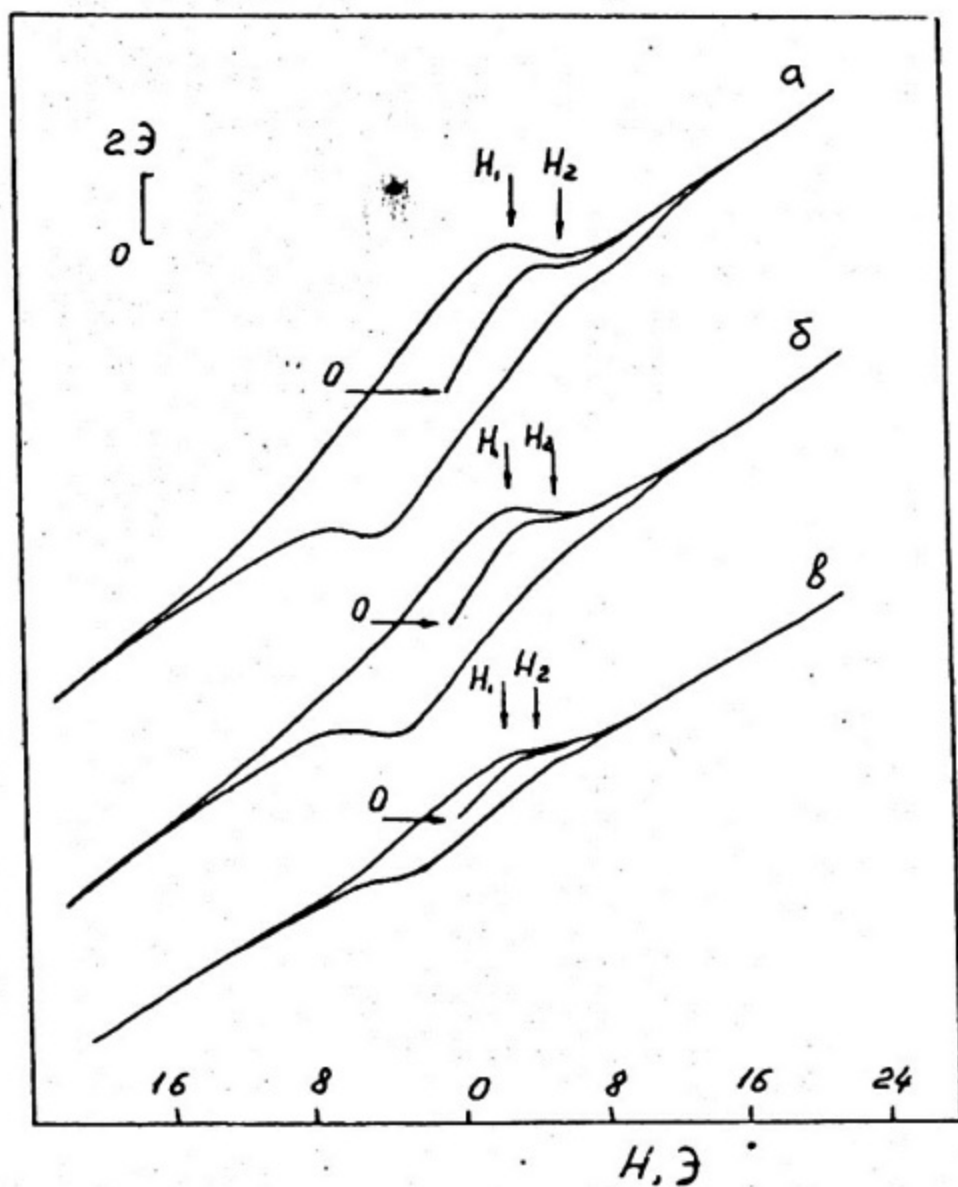


Рис. 4. Зависимость намагниченности  $M$  от приложенного магнитного поля  $H$  для образца  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ :  
а)  $T=5,5$  К; б)  $T=12,8$  К; в)  $T=16,1$  К

бых магнитных полей могут быть непосредственно связаны со свойствами сверхпроводящей фазы исследованных керамик.

Установлено, что вид температурной зависимости намагниченности  $M$  существенной зависит от магнитного поля  $H$ , в котором проводятся измерения. В зависимости от приложенного магнитного поля  $M(T)$  может быть монотонно убывающей, а может иметь точки перегиба или даже точки максимума. При  $H = 1,5 \text{ Э}$ ,  $T = 10 \text{ К}$  наблюдается максимум  $M(T) = -0,5 \text{ Э}$ , а при  $H = 0,5 \text{ Э}$  и  $T = 12,5 \text{ К}$  наблюдается точка перегиба. Существенным для температурной зависимости  $M$  будет являться и магнитная предыстория образца. Подобные кривые наблюдались при измерении магнитной восприимчивости от температуры и в других работах [12, 16].

## 5. НЕЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КОНТАКТАХ НОРМАЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ - СВЕРХПРОВОДЯЩАЯ КЕРАМИКА

На образцах состава  $Y-Ba-Cu-O$  исследовались характеристики микроконтактов нормальный металл - сверхпроводник. Образование точечного контакта происходило непосредственно при низкой температуре с помощью механической системы передачи движения с коэффициентом передачи 1:100. Нормальным электродом служили электрохимически заточенные проволоки из меди диаметром от 0,1 мм до 0,4 мм. Радиус закругления острия иглы обычно не превышал 1 мкм. Вольт-амперные характеристики точечного контакта снимались с помощью стандартного четырехконтактного способа. Для более четкого определения особенностей ВАХ измерялись также зависимости  $dU/dI$  от напряжения  $U$  и от тока  $I$  через образец. Для исследования поведения контактов в магнитном поле вся система образования контакта помещалась в зазоре тороидального сверхпроводящего соленоида. С целью исключения паразитных явлений, возникающих в подводящих к образцу контактах, последние выполнялись в виде запрессованных в образец золотых проволок диаметром 30 мкм. Такое выполнение контактов обеспечивало надежный электрический контакт подводящих электродов непосредственно со сверхпроводящей фазой образцов.

Увеличение силы прижима иглы нормального электрода к керамике приводило к уменьшению сопротивления контакта, которое первоначально равнялось  $R = 10^3 - 10^4 \text{ Ом}$ , а на ВАХ проявлялись осо-

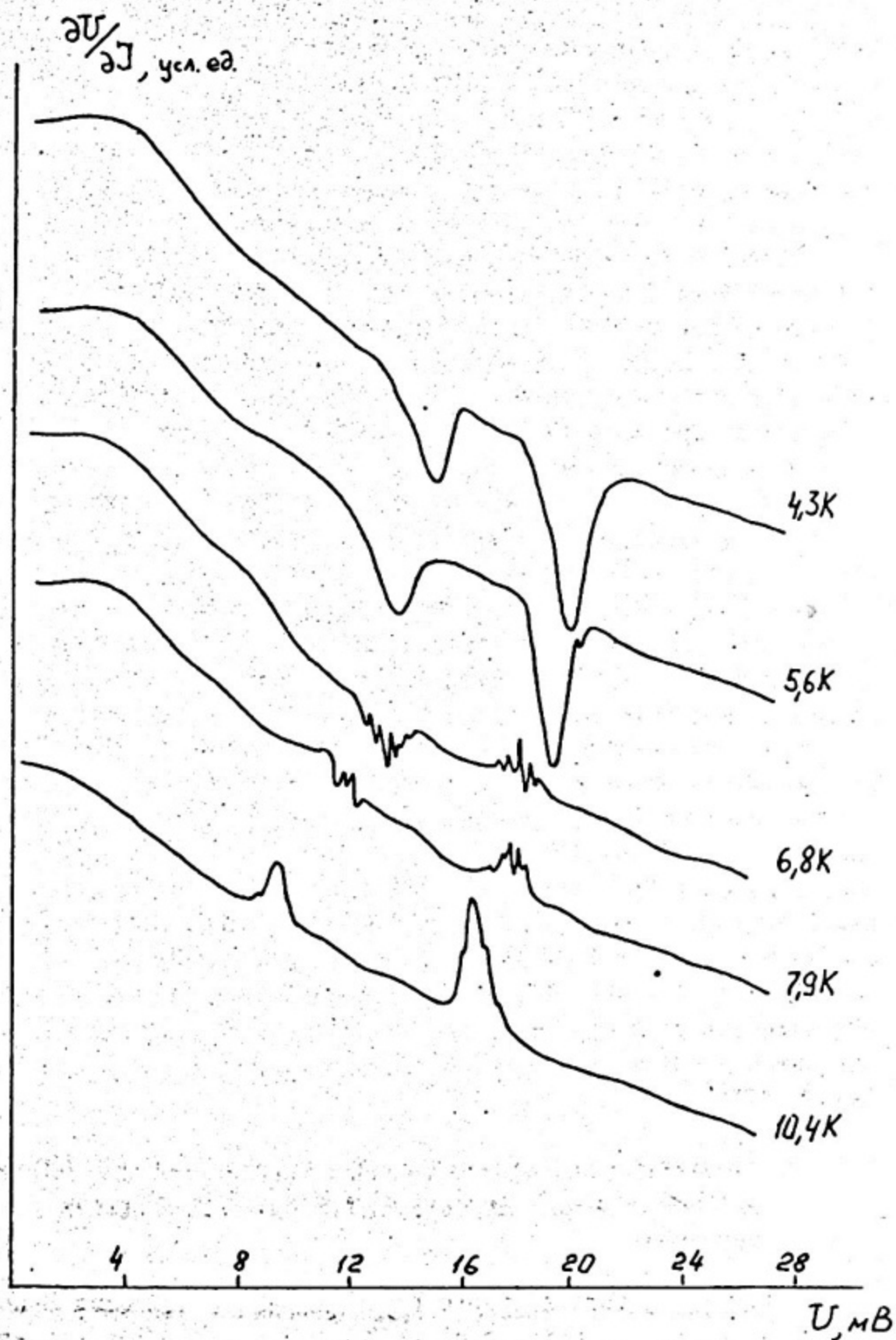


Рис. 5. Температурная эволюция нелинейных особенностей ВАХ точечного контакта

бенности. Для образцов керамики  $YBa_2Cu_3O_7$  эти нелинейные особенности выражались на зависимостях  $\partial u / \partial I(u)$  и  $\partial u / \partial I(I)$  в виде резких максимумов и минимумов. С повышением температуры положение этих особенностей смещалось в область меньших энергий. Причем в ряде случаев наблюдалось превращение минимумов в максимумы с повышением температуры (рис. 5).

Воздействие магнитного поля приводило к осциллирующей зависимости тока с соответствующими особенностями на ВАХ, что позволяет связать наблюдаемые особенности с проявлением эффекта Джозефсона. В частности, аналогичная зависимость тока от приложенного магнитного поля наблюдалась для обычных сверхпроводников при исследовании сверхпроводящих цепей с несколькими джозефсоновскими контактами.

Джозефсоновские слабые связи, вероятно, образуются в области точечного контакта при механическом воздействии иглы нормального электрода на поверхность исследуемой керамики. Давление иглы может приводить к частичному разрушению керамики в области контакта и к возникновению слабосвязанных сверхпроводящих гранул. При повышении температуры данные особенности, как правило, пропадают при температуре  $T=40-60$  К.

При повышении температуры в области больших энергий удалось наблюдать особенность на ВАХ контакта, которая может быть связана с наличием в исследованной керамике энергетической щели в спектре одночастичных возбуждений. Данная особенность выражалась минимумом на зависимости  $\partial u / \partial I(u)$  при напряжении  $u=100$  мВ при  $T=57$  К. С повышением температуры напряжение, соответствующее данной особенности, уменьшается и обращается в ноль при температуре  $T=84$  К, что для данного образца соответствует его критической температуре 87 К и  $\Delta T_c=4$  К. Вблизи критической температуры зависимость  $u(T)$  хорошо описывается формулой  $u(T)/T = a(1 - T/T_c)^{1/2}$ , где  $a = \text{const}$  [12].

## 6. ГАММА-РЕЗОНАНСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БАРИЙ-ИТТРИЕВОЙ КЕРАМИКИ. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ТЕМПЕРАТУРУ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПЕРЕХОДА

С помощью метода ядерного гамма-резонанса (эффекта Мёссбауэра) на примесных атомах железа ( $^{57}\text{Fe}$ ) и олова ( $^{119}\text{Sn}$ ) исследовались сверхпроводящие барий-иттриевые керамики.

Поскольку у бария, иттрия, меди и кислорода нет удобных мёссбауэровских изотопов в керамику пришлось вводить примеси. Примеси вводились в керамику при спекании, причём всегда изготавливались одновременно два образца: один без примесей, другой - с заданной концентрацией одной из примесей. Примесь добавлялась в шихту в виде оксидов  $Fe_2O_3$  или  $SrO_2$ . Использовались изотопы железа и олова  $^{57}Fe$  и  $^{119}Sn$ . Концентрации примесей составляли до 2 ат.% железа и до 10 ат.% олова (учитывались только атомы металлов). Для гамма-резонансных измерений использовались поглотители трёх различных видов: 1) порошки, полученные растиранием королька в агатовой ступке и осаждённые на металлическую фольгу с клеем БФ; 2) диски диаметром  $\sim 15$  мм, выпиленные из большого куска керамики и сошлифованные до толщины  $\leq 0,5$  мм; 3) спечённые керамические диски диаметром  $\sim 10$  мм и толщиной  $\sim 1$  мм. Выбирались только те поглотители, для которых контрольные образцы имели температуру сверхпроводящего перехода выше 65 К и ширину перехода не более 3 К при индуктивном методе измерения.

Гамма-резонансные спектры снимались в стандартной геометрии поглощения с источниками  $^{57}Co$  в  $Cr$  и  $Ca^{119}SnO_3$ . Образцы-поглотители помещались в специальные криостаты, температура изменялась от азотной до комнатной. Гамма-резонансные спектры примесных атомов железа (а) и олова (б) в барий-иттриевой керамике, измеренные при азотной температуре, приведены на рисунке 6.

Небольшая величина эффекта Мёссбауэра (резонансного поглощения) связана с малыми концентрациями примеси железа и олова и, следовательно, с малой эффективной толщиной поглотителей по соответствующим изотопам.

Легко заметить, что гамма-резонансные спектры железа имеют характерный дублетный вид. Это свидетельствует о том, что симметрия окружения атомов железа ниже кубической.

Спектр состоит из двух составляющих с изомерными сдвигами  $\delta_1 = 0,52 \pm 0,04$  мм/с и  $\delta_2 = 0,71 \pm 0,04$  мм/с и квадрупольными расщеплениями  $\Delta_1 E_Q = 3,86 \pm 0,04$  мм/с и  $\Delta_2 E_Q = 1,86 \pm 0,04$  мм/с и отношением вероятностей приблизительно 1:2.

Изомерный сдвиг свидетельствует о том, что валентность атомов железа близка к +3 и в том и в другом случае. Ширины

линий поглощения, особенно для второй составляющей, больше естественной ширины. Это означает наличие либо значительного разброса межатомных расстояний, как это наблюдается в стёклах, либо значительного разброса окружения, например, из-за различного числа кислородных вакансий в первой координационной сфере. Из анализа спектров следует, что атомы железа в соединении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  занимают места только тех атомов, которые имеют резко асимметричное окружение. В соответствии со структурой это могут быть только места атомов меди  $\text{Cu}-\text{I}$  и  $\text{Cu}-\text{II}$ . Заметим также, что отношение количеств этих мест равно 1:2. Таким образом, с большой долей вероятности можно считать, что атомы железа замещают в матрице барий-иттриевой керамики места атомов меди (два положения).

Гамма-резонансные спектры примесных атомов олова в барий-иттриевой керамике представляют собой суперпозицию двух одиночных линий либо одиночную линию и неразрешённый дублет, что свидетельствует о симметрии ближайшего окружения как о близкой к кубической. Изомерный сдвиг практически совпадает со сдвигом в спектрах оловянных керамик (например,  $\text{BaSnO}_3$  и  $\text{SnO}_2$ ). Это означает, что валентность атомов олова близка +4. Отметим, что названные выше соединения олова являются диэлектриками. Сделать однозначный вывод о том, какие места атомы олова занимают в решётке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  пока нельзя, но то, что не места атомов меди - очень вероятно, так как, во-первых, спектры железа и олова очень сильно различаются, а во-вторых, если примесь железа сильно влияет на температуру сверхпроводящего перехода (уменьшает её), то при добавлении олова  $T_c$  практически не меняется.

Измерены температурные зависимости параметров мессбауэровских спектров. Из-за малого резонансного поглощения, обусловленного малой концентрацией примесей, значительны экспериментальные ошибки. В пределах этих ошибок особенностей в температурных зависимостях на обнаружено. Вопрос о возможных структурных, фазовых и электронных переходах остаётся открытым [14, 15].

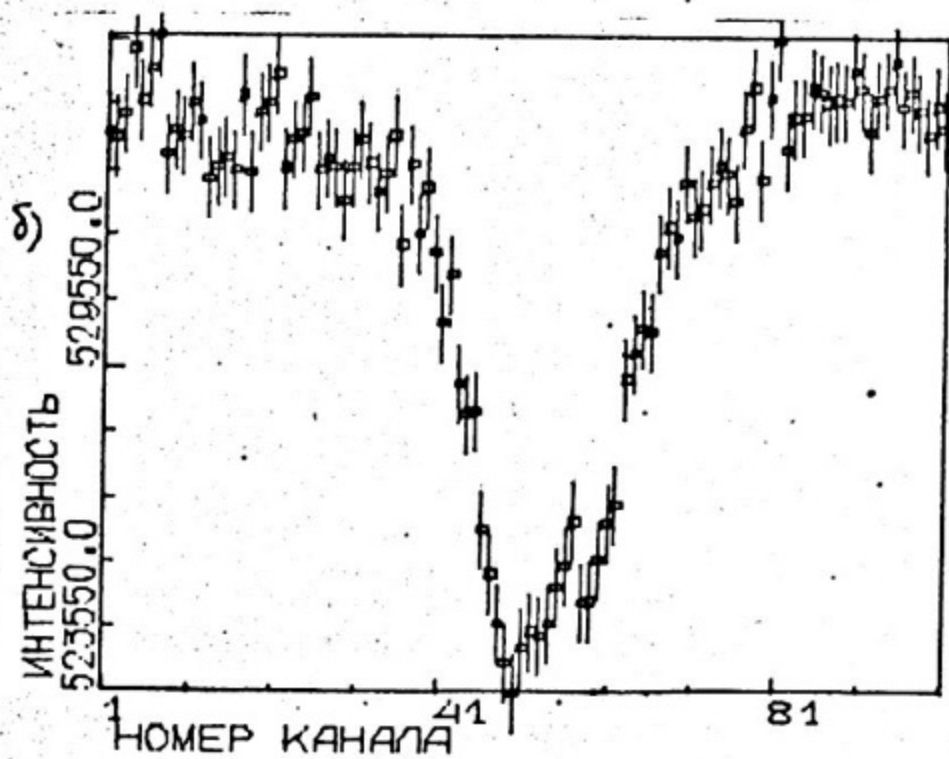
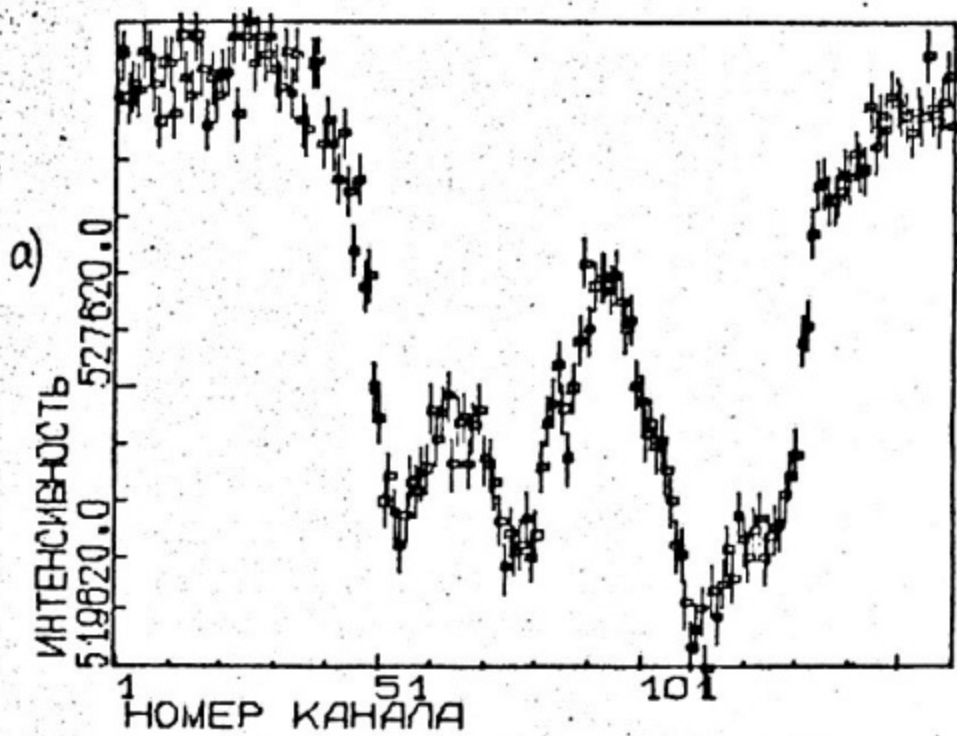


Рис. 6. Гамма-резонансный спектры: а) примесного железа, б) примесного олова

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bednarczyk J., Müller K.A., *Z. Phys.*, **664**, 1986, p. 189.
2. Wu M.K. et al. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908, (1987).
3. Шаплыгин И.С., Кахан Б.Г., Лазарев В.Б. - Журнал неорганической химии, т. XXIV, вып. 6, 1979.
4. Справочник химика, Л-М., 1963.
5. Топф Н.Д., Огородова Л.П., Мельгалова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений, - М.; МГУ, 1987.
6. Ken Yakino et al. - *Jap. Journ. of Appl. Phys.*, v. 26, N5, 1987, p. L 869-L 870.
7. Shigeo Sueno et al. - *Jap. Journ. of Appl. Phys.*, v. 26, N5, 1987, p. L 842-L 844.
8. Keikichi H. et al. - *Jap. Journ. of Appl. Phys.*, v. 26, N5, 1987, p. L 791-L 793.
9. Fugio I et al. - *Jap. Journ. of Appl. Phys.*, v. 26, N5, 1987, p. L 679-L 681.
10. Есин И.А., Руднев И.А. Зависимость критического тока сверхпроводящих плёнок  $Nb_3Sn$  от облучения, температуры и магнитной индукции. - В кн.: Изменение свойств сверхпроводящих соединений типа  $AlB_5$  под воздействием излучений. - М.: Энергоатомиздат, 1986, с. 49-53.
- II. Антоненко С.В., Дежурко К.И., Евстигнеев В.В., Елесин В.Ф., Захарченко И.В., Скопинцев Ю.П.; Шавкин С.В., Вагина Н.С., Глаголева М.Л., Любимова Т.Ф., Сергиевский В.В., Демченко Н.Г. Критические параметры оксидных высокотемпературных сверхпроводников и воздействие на них отжига. Тезисы рабочего совещания по проблемам высокотемпературной сверхпроводимости г. Свердловск - Заречный, 7-10 июля 1987 г.
12. Синченко А.А., Антоненко С.В., Вагина Н.С., Глаголева М.А., Любимова Т.Ф., Головашкин А.И., Мицен К.В., Иваненко О.И. Электрофизические свойства высокотемпературных оксидных сверхпроводников, там же.
13. Антоненко С.В., Есин И.А., Руднев И.А., Вагина Н.С., Глаголева М.А., Любимова Т.Ф. Критический ток оксидных высокотемпературных сверхпроводников, там же.
14. Антоненко С.В., Безотосный И.Ю., Глаголева М.А., Евстигнеев В.В., Елесин В.Ф., Антонов С.И. Влияние примесей на критическую температуру сверхпроводящих оксидов, там же.
15. Безотосный И.Ю., Глаголева М.А., Елесин В.Ф., Марьин В.П., Антонов С.И. Гамма-резонансные исследования высокотемпературных сверхпроводящих оксидов, там же.
16. Синченко А.А., Антоненко С.В., Вагина Н.С., Глаголева М.А., Любимова Т.Ф., Головашкин А.И., Мицен К.В., Иваненко О.И. Намагниченность сверхпроводящей керамики  $La-Sr-Cu-O$  в слабых магнитных полях, - ФТТ, т. 29, вып. 12, 1987, с. 3706-3708.