

Критическая температура сверхпроводящего перехода отдельных фаз висмутовых многофазных купратов после охлаждения в магнитном поле до температуры 77 К

Дж.Г. Чигвинадзе, С.М. Ашимов

*Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили
Институт физики им. Э. Андроликашвили, ул. Тамарашвили, 6, г. Тбилиси, 0177, Грузия
E-mail: chigvinadze@yahoo.com; ashimov.sabir@rambler.ru*

Дж.В. Акривос

*San Jose State University, One Washington Square, San Jose, CA 95192, USA
E-mail: jacrivos@athens.sjsu.edu*

Д.Д. Гуламова

*Институт материаловедения НПО «Физика–Солнце» АН Узбекистана
ул. Г. Мавлянова, 2Б, г. Ташкент, 700084, Узбекистан
E-mail: gulamova@uzsci.net*

Статья поступила в редакцию 5 июня 2018 г., после переработки 31 августа 2018 г.
опубликована онлайн 25 февраля 2019 г.

С использованием высокочувствительной торсионной колебательной техники определены критические температуры сверхпроводящего перехода T_c отдельных фаз многофазных купратов $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 2-30$) в постоянном внешнем магнитном поле H в интервале температур 77–270 К. Обнаружено, что пики затухания колебаний более отчетливо проявляются при быстром охлаждении образца во внешнем магнитном поле (FC) до температуры 77 К и медленном отогреве до комнатной температуры. Увеличение времени выдержки образца в магнитном поле при 77 К приводит к увеличению температуры T_c различных фаз и усилению интенсивности сигнала, соответствующего высокотемпературным фазам с $T_c \geq 240$ К. Структурные исследования показали, что с увеличением времени выдержки образцов при 77 К в результате их сжатия рост концентрации напряжений на межзеренных границах, по-видимому, способствует увеличению плотности дефектов и усилению пиннинга вихрей Абрикосова, т.е. создает новые (дополнительные) условия их «замораживания» при FC процедуре. Установлено, что в образцах ряда $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 2-30$) с увеличением n значение критической температуры T_c возрастает от 107 К до ≥ 240 К.

Ключевые слова: пиннинг, замораживание, время выдержки, магнитное поле.

Введение

В последние десятилетия прогресс в керамическом материаловедении, прежде всего, связан с развитием технологий получения сверхпроводящей керамики [1]. Естественно, что первоначально внимание исследователей концентрировалось на поисках новых оксидных фаз с более высокой температурой сверхпроводящего

перехода [2]. Именно такому поиску были посвящены исследования висмутовых многофазных купратов, синтезированных расплавной технологией под воздействием солнечной энергии в работе [3], где наблюдались явления, связанные с наличием в объеме образца после процедуры FC «замороженных» магнитных потоков в сверхпроводящих «капельных» областях. По мере повышения температуры и перехода этих областей в нор-

мальное n -состояние запиннигованные вихревые нити высвобождались. Этот механизм рассматривался в качестве причины наблюдавшихся изменений в диссипативных процессах и свидетельствовал о существовании сверхпроводящих фаз вплоть до $T \geq 240$ К.

Настоящая работа является логическим продолжением исследований, начатых в [3], с целью определения условий, позволяющих надежно обнаруживать диамагнитные свойства отдельных высокотемпературных фаз $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$, в том числе условий технологического процесса приготовления ВТСП образцов.

Для получения керамических высокотемпературных сверхпроводников, пригодных для практического применения, перспективными являются расплавные технологии и методы получения композитных материалов. Одна из важных задач, по мнению авторов [4], — повышение эффективности пиннинга за счет стимулированной кристаллизации мелкодисперсных включений, «собственных» по отношению к базовой системе, а также поиск состава и условий зарождения примесных фаз, которые, будучи термодинамически стабильными в сверхпроводящей матрице, не подавляют сверхпроводимость и образуют мелкодисперсные включения на границах кристаллитов. Важную роль при получении таких композитов должно сыграть использование высокоомогенных прекурсоров. Расплавные технологии позволяют получать аморфные и стеклокристаллические прекурсоры для последующего синтеза текстурированных примесных фаз с характерными малоугловыми межзеренными границами и контролируемым распределением, которые служат центрами пиннинга в сверхпроводящей керамике. Перспективность таких исследований, направленных на поиск Bi -содержащих сверхпроводящих купратов с высокой T_c , была обоснована в [3] результатами синтеза фазы с $T_c = 200$ К и прогнозом образования фаз с высокой критической температурой в системе $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ при больших значениях n .

Преимущества энергоэкономного, экологичного метода синтеза на основе использования солнечной энергии заключаются в следующем: 1) особо чистые условия плавления без внесения примесей за счет контакта с технологическим оборудованием и тиглем; 2) полихроматическое солнечное излучение воздействует одновременно на все атомы обрабатываемого материала (в отличие от большинства монохроматических источников нагрева, влияющих преимущественно на определенный элемент), что приводит к резонансному возбуждению, усилению поляризации связей, образованию дополнительных дефектов [5]; 3) синтез осуществляется при равновесном парциальном давлении кислорода, поэтому синтезированные материалы содержат избыточный кислород. Избыточное содержание кислорода в оксидных соединениях, полученных плавлением в солнечной печи в Паркенте [6], создает условия для ста-

билизации Cu^{2+} ; 4) простота процесса плавления, закалки и термической обработки расплава в промышленных объемах.

Важным фактором гелиотехнологии плавления, оказывающим влияние на формирование текстуры кристаллов-зародышей и сверхпроводящих фаз на их основе, является большой градиент температуры, который сложно обеспечить при использовании традиционного термического оборудования. С фронтальной поверхности на расплав воздействует концентрированное солнечное излучение плотностью порядка $180\text{--}220$ Вт/см². Температура фронтальной поверхности расплава равная или выше температуры плавления заданного состава составляет $1300\text{--}1450$ °С. Противоположная сторона расплава находится на охлаждаемой водой подложке, температура которой составляет $4\text{--}14$ °С. Таким образом, температурный градиент в объеме расплава составляет три и более порядков. В таких условиях в объеме расплава образуются зародыши — гомологи переменного состава, которые «замораживаются» путем закалки. Образующиеся при последующей термообработке фазы наследуют состав и текстуру кристаллов-зародышей. Дальнейший синтез сверхпроводящих образцов включает в себя оптимизацию температуры и времени термообработки аморфных и стеклокристаллических прекурсоров.

Поскольку сверхпроводящие купраты являются сверхпроводниками второго рода [7] с довольно низким значением критического поля H_{c1} , уже в достаточно слабых магнитных полях проникающие в образец вихревые нити Абрикосова [8], не будучи пространственно закрепленными, приводят к потере сверхпроводимости. Поэтому непременным условием высоких транспортных токов в купратах является наличие центров пиннинга вихревых нитей, которыми могут служить как собственные дефекты кристаллической структуры, так и примесные фазы [9]. Как известно, пиннинг могут вызывать не только включения другой фазы, но и полости, поля деформаций, дислокации, флуктуации состава, границы зерен в анизотропных сверхпроводниках (которыми являются купраты), а также другие нарушения кристаллической структуры размерами порядка длины когерентности ξ . Для сверхпроводящих купратов характерны исключительно низкие значения параметра ξ , которые могут меняться на порядок от $\approx 0,3$ нм в направлении [001] до $\approx 1,5$ нм в плоскости (001) [10]. Анизотропия свойств купратов проявляется и в нормальном состоянии, так, например в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, проводимость в направлении [001] в 500 раз выше, чем в плоскости (001) [11].

Наличие у купратов сильной анизотропии параметра ξ и критического тока J_c означает, что хаотичная ориентация сверхпроводящих кристаллитов крайне нежелательна и ее необходимо устранять, максимально текстурируя керамику [12]. Разработанная в последние

годы и использованная в настоящей работе Solar Fast Alloys Quenching-T (SFAQ-T) расплавная технология [13,14] позволила получить устойчивые к распаду высоко текстурированные сверхпроводники на основе системы $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 2-12$) с критической температурой перехода $T_c \geq 150-181$ К [15,16].

Образцы и методика исследований

Исследованы однофазные сверхпроводники номинальных составов $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 5$ и 20), полученные с помощью (SFAQ-T) технологии из стеклокристаллических прекурсоров. Плавление смесей заданных составов осуществляли в «Большой» солнечной печи [6] мощностью 1 МВт лучистым потоком плотностью 120–140 Вт/см². Расплав закачивали путем диспергирования в условиях, которые обеспечивали «свободное» формирование текстуры кристаллитов в области большого температурного градиента. Это отличает данный метод закаливания расплава от большинства других методов, в которых отвод тепла осуществляют в условиях принудительного механического воздействия

на расплав, например, путем прокатки между вращающимися валками, сжатия между металлическими плитами и др., что препятствует свободному формированию текстуры [17].

Для синтеза сверхпроводящих фаз из стеклокристаллических прекурсоров приготавливали образцы в форме дисков диаметром 11–26 мм, толщиной 1,5–3 мм, которые отжигали при температурах 843–851 °С ±2 °С в течение 3–115 ч на воздухе.

Для изучения микроструктуры образцов использовали электронные микроскопы «JEM, 1200EX11, Jeol» и «Zeiss», атомный микроскоп «ACM-550 AGILENT». Фазовый анализ образцов проводили методом рентгеновской дифрактометрии порошков с помощью устройства ДРОН УМ-1 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с применением Ni-фильтра.

Внешний вид полученных прекурсоров представлен на рис. 1(а)–(в). Анализ прекурсора-пластинки толщиной 60–74 нм, рис. 1(г), позволяет наблюдать на ее поверхности наноразмерные зародыши, диаметр которых по оценке с помощью приведенной шкалы яркости составляет порядка 14–18 нм.

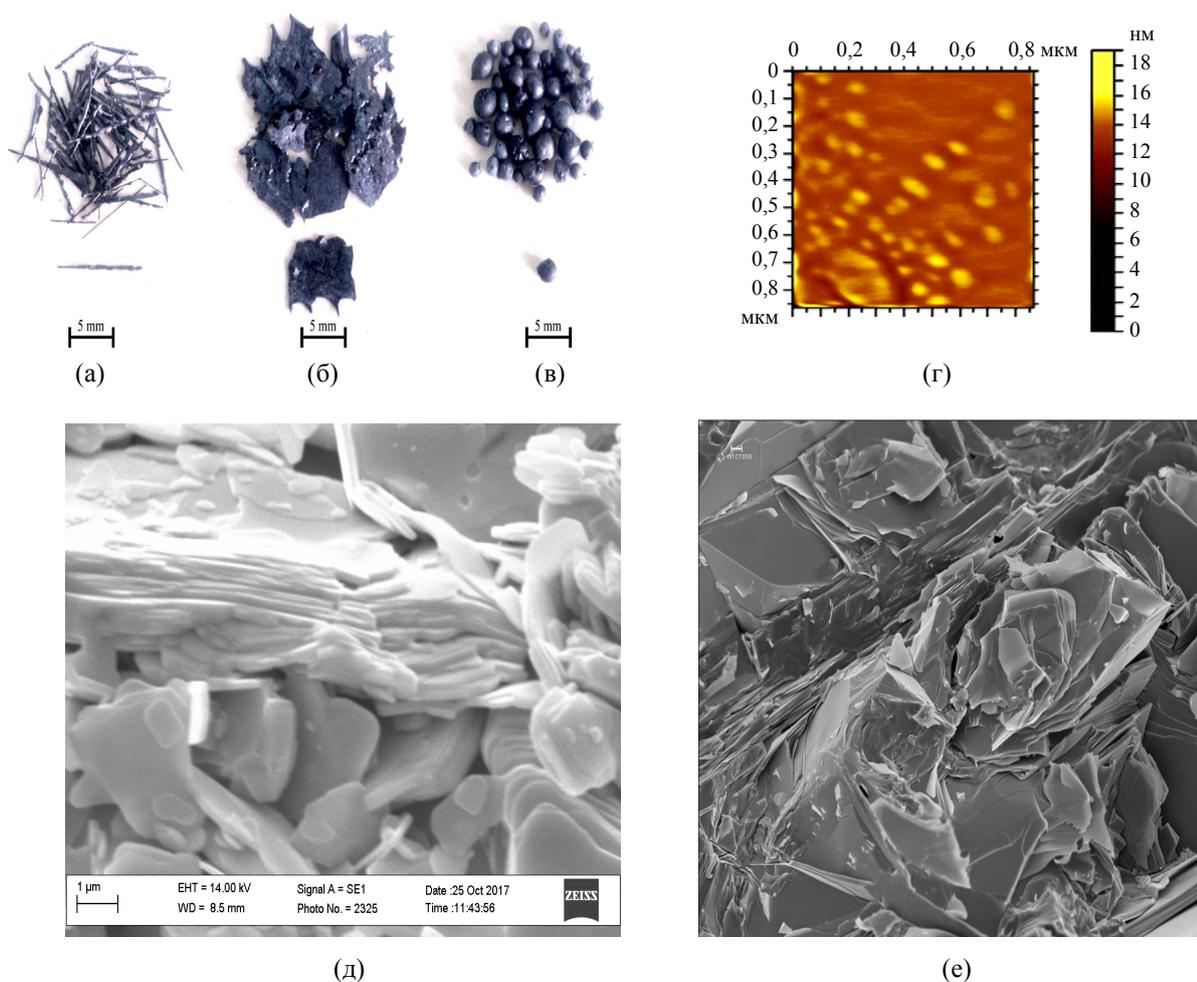


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Внешний вид прекурсоров (а)–(в); микроструктура поверхности прекурсора-пластинки с наноразмерными зародышами (г); пластинчатая микроструктура скола сверхпроводящего образца номинального состава $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}$ ($n = 20$), полученного SFAQ-T технологией (д), (е).

Для определения T_c использовался магнитомеханический метод торсионных колебаний в автоматизированной многопрофильной установке [18] обладающей чувствительностью на уровне СКВИД-магнитометра. Как было показано в [19], измерения СКВИД магнитометром намагниченности (M) и восприимчивости (χ), измерения температурных зависимостей периода колебаний t и декремента затухания δ магнитомеханическим методом, проведенные на одном и том же образце фуллерена Rb_3C_{60} , привели к одинаковой оценке $T_c \approx 30$ К с точностью 1 К. При этом отмечено совпадение характера зависимостей, полученных обоими методами.

Исследуемые в настоящей работе однофазные образцы висмутовых купратов представляли аксиально-симметричные пресованные таблетки диаметром 5 мм и толщиной 2 мм. Измерения проводились после процедуры FC образца в условиях аксиально-крутильных колебаний с частотой в интервале 0,1–1 Гц в поперечном постоянном магнитном поле. Учитывалось, что на результаты измерений существенно влияют предыстория образца, величина магнитного поля H , исходная ориентация образца относительно H , а также знак изменения температуры образца.

Впервые метод торсионных колебаний был использован для исследования энергетических потерь (диссипации) в смешанном состоянии жестких сверхпроводников в работах [20,21], где отмечалась высокая чувствительность (10–17 Вт) торсионной системы. Использование этих возможностей позволило определить такие критические параметры, как T_c или первое критическое поле H_{c1} [22], исследовать анизотропию силы пиннинга F_p в оксидных ВТСП [23,24], а также собственные (intrinsic) магнитные характеристики ВТСП [18,25–28]. Такие исследования способствуют изучению вопросов симметрии параметра порядка, механизма спаривания и, следовательно, механизма высокотемпературной сверхпроводимости. Кроме того, исследуя диссипативные процессы вблизи T_c , можно наблюдать и изучать эффекты «плавления» [29,30] магнитной вихревой решетки Абрикосова в ВТСП.

В настоящей работе исследуются явления в многофазных висмутовых купратах Bi/Pb , связанные с наличием после FC процедуры в объеме образца «замороженных» магнитных потоков в сверхпроводящих «капельных» областях, которые постепенно (по мере повышения температуры) переходят в нормальное (N) состояние и высвобождают запиннигованные вихревые нити.

В связи с этим определение температуры фазового перехода T_c проводилось как по измерениям периода колебаний сверхпроводника $t = 2\pi/\omega$, ω — частота в постоянном магнитном поле H , так и по характеру температурной зависимости логарифмического декремента затухания $\delta(T)$, характеризующей диссипативный про-

цесс. Зависимости $t(T)$ и $\delta(T)$, дополняя друг друга, позволили судить о наличии магнитных вихревых нитей в исследуемом образце, т.е. о состоянии образца.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Поскольку сила пиннинга зависит от температуры и стремится к нулю по мере приближения к T_c , с ростом концентрации свободных вихрей частота колебаний ω резко уменьшается. При этом на зависимости $\delta(T)$ для однофазных образцов ВТСП после процедуры FC появляется резкий максимум, связанный с постепенным откреплением вихрей Абрикосова от пиннинг-центров, их вязким движением в матрице образца при колебаниях, «плавлением» вихревой решетки Абрикосова с постепенным исчезновением вихревой структуры, которое сопровождается уменьшением декремента затухания при $T \geq T_c$. Соответствующие зависимости, полученные нами ранее в [3,31,32] для однофазного образца Bi/Pb (2:2:2:3), синтезированного методом твердофазных реакций, приводятся на рис. 2. для их дальнейшего сравнения и обсуждения совместно с результатами исследования многофазных (SFAQ-T)-образцов, полученными в настоящей работе.

Вид зависимостей на рис. 2 указывает на то, что при температурах выше $T_c = 107$ К в синтезированных однофазных образцах Bi/Pb высокотемпературные сверхпроводящие фазы не наблюдаются. В случае многофазных висмутовых ВТСП образцов, синтезированных путем SFAQ-T технологии, могут наблюдаться несколько пиков декремента затухания при температурах в интервале от 107 К до $T \geq 240$ К, т.е. существенно выше значения T_c для основной (majority) сверхпроводящей фазы, что объясняется существованием различных фазомологов с близкими критическими температурами T_c . Как правило, исследования включают в себя измерения температурных зависимостей электросопротивления (четырёхконтактным методом) и магнитной восприимчивости образцов, характер которых совпадает с данными для периода колебаний и декремента затухания. Зависимости $\chi(T)$ и $t(T)$ на рис. 2 для однофазного образца Bi/Pb (2:2:2:3) с $T_c = 107$ К имеют подобный вид.

На рис. 3 приведены типичные зависимости параметров t и δ от температуры, полученные авторами в [15], а также электросопротивления R для многофазного образца Bi/Pb (2:2:4:5), приготовленного по SFAQ-T. Все измерения производились при увеличении температуры от 77 до 300 К, параметры t и δ определялись в магнитном поле после FC процедуры. Как видно на рис. 3, сверхпроводящий переход при $T_c \approx 180$ К отчетливо регистрировался на зависимостях $R(T)$ и $t(T)$ и сопровождался пиком затухания колебаний на $\delta(T)$, что типично для сверхпроводников второго рода при процессах высвобождения «замороженных» вихревых нитей и их вязким движением в определенной области, в данном случае в одной из фаз с $T_c \approx 180$ К. При даль-

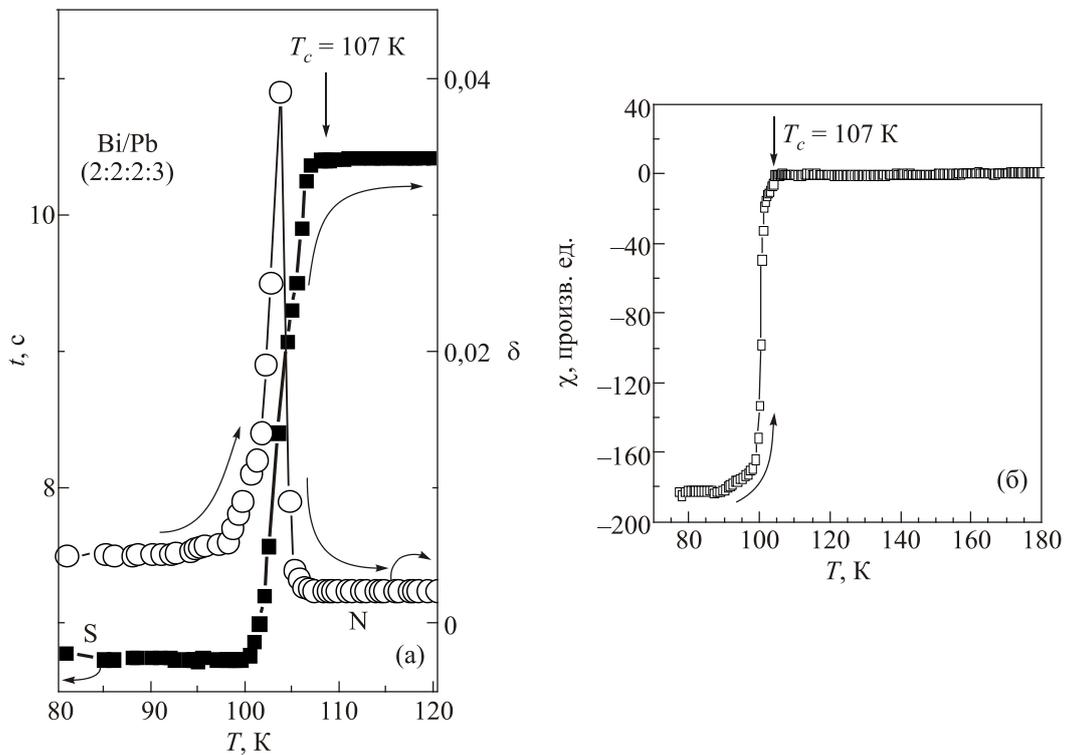


Рис. 2. Температурные зависимости периода колебаний t (а) и δ -логарифмического декремента затухания [3,31,32] и магнитной восприимчивости [3] (б) для однофазного висмутового купрата (2:2:2:3), полученного твердофазным синтезом. Измерения проводились после процедуры FC образцов в магнитном поле $H = 25$ мТл. Области S, N — сверхпроводящее и нормальное состояния образца.

нейшем повышении температуры на зависимости $\delta(T)$ наблюдался второй пик, который объяснялся присутствием в образце другой, более высокотемпературной сверхпроводящей фазы с $T_c = 201$ К. Эти данные были подтверждены в работе [3] для образца Bi/Pb (2:2:19:20), отожженного при 846 °С в течение 47 ч. Фрагмент результатов в [3] иллюстрирует рис. 4.

Таким образом, дополнительные пики на зависимостях $\delta(T)$, наблюдавшиеся при повышении температуры образцов Bi/Pb (2:2:4:5) и Bi/Pb (2:2:19:20) (см. рис. 3 и 4 соответственно) рассматривались в [3,31,32] как признак присутствия в этих образцах других сверхпроводящих фаз с критическими температурами выше, чем температура основной фазы.

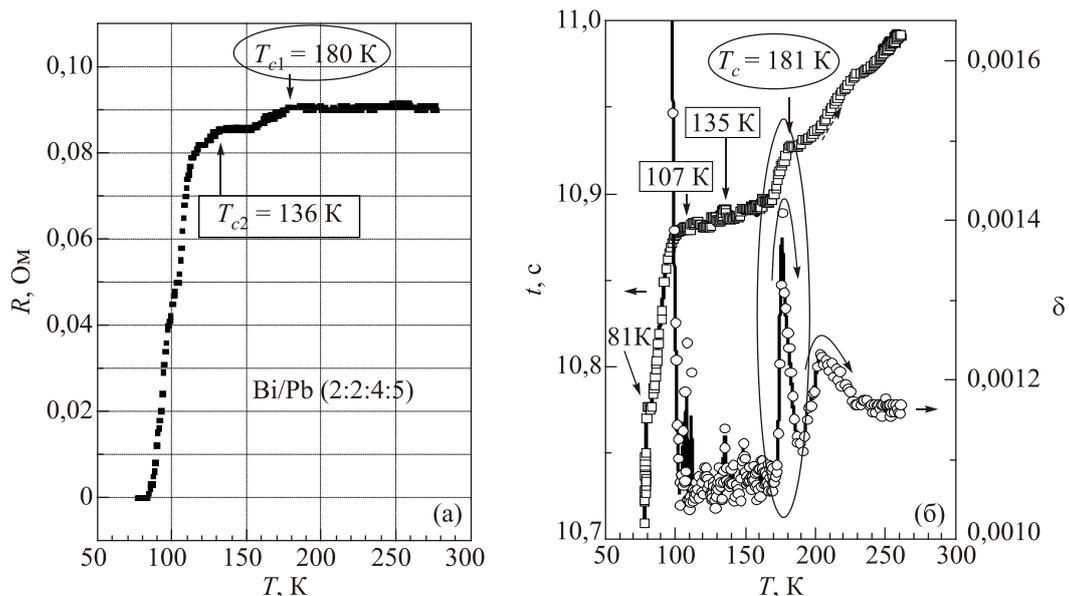


Рис. 3. Типичные зависимости параметров t и δ от температуры, полученные авторами в [15], а также электросопротивления R для многофазного образца Bi/Pb (2:2:4:5), приготовленного по SFAQ-T.

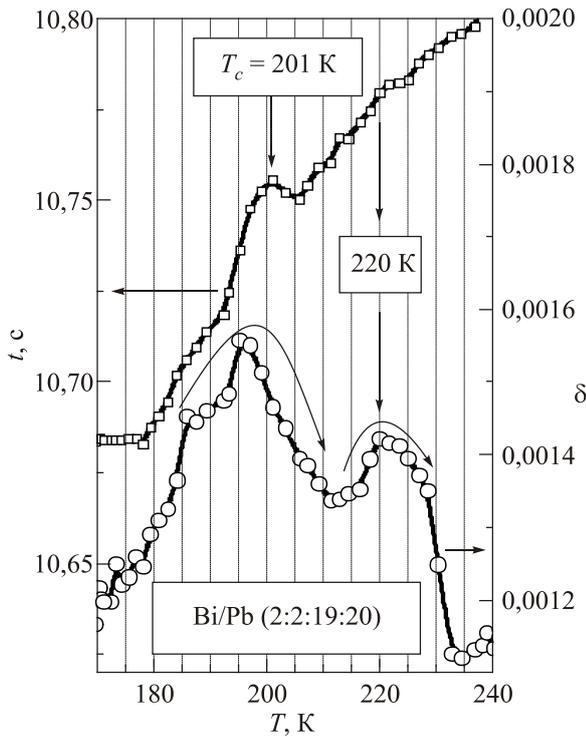


Рис. 4. Температурные зависимости периода колебаний t и логарифмического декремента затухания δ для многофазного образца Bi/Pb (2:2:19:20), полученного методом SFAQT прекурсоров и отожженного в режиме 846 °C/47 ч. Измерения проводились после процедуры FC в магнитном поле $H = 150$ мТл.

Для дальнейших исследований в данном направлении и оптимизации технологии SFAQT в данной работе изучено поведение многофазных висмутовых купратов в зависимости от времени выдержки образца при $T = 77$ К в магнитном поле. На рис. 5 приведены результаты измерений для образца Bi/Pb (2:2:19:20) после его

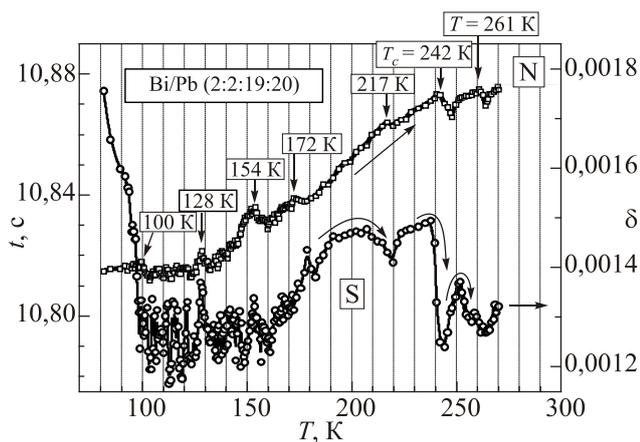


Рис. 5. Температурные зависимости периода колебаний t и логарифмического декремента затухания δ для многофазного образца Bi/Pb (2:2:19:20), полученного путем SFAQ-T прекурсоров, после отжига при 846 °C/47 ч и выдержки при 77 К/7 ч в магнитном поле $H = 150$ мТл.

выдержки при 77 К в поле $H = 150$ мТл в течение 7 ч. Видно, что такая процедура приводит к появлению пиков декремента затухания, соответствующих фазам с критическими температурами 100, 128, 154, 172, 217, 242 и 261 К. Отметим, что более внимательный анализ зависимости $\delta(T)$ в интервале 100–170 К позволяет зарегистрировать наличие в образце существенно большего количества сверхпроводящих фаз-гомологов с близкими значениями T_c .

Изменение характера измеряемых зависимостей по мере увеличения времени выдержки образца Bi/Pb (2:2:19:20) при $T = 77$ К в магнитном поле $H = 150$ мТл иллюстрирует рис. 6. Данные приведены для времен выдержки 20, 80, 150 и 420 мин. Для удобства кривые смещены друг относительно друга по оси t . Видно, что независимо от времени выдержки приращение периода колебаний t , соответствующее одной из основных (низкотемпературных) фаз, начинается при $T \approx 138$ К, однако пиковое значение t смещается в сторону высоких температур с увеличением времени выдержки. Так, после выдержки в течение 20 и 420 мин пики наблюдаются при температурах 143 и 154 К соответственно.

Особый интерес на рис. 6 вызывает проявление на зависимостях $t(T)$ пика, соответствующего высокотемпературной сверхпроводящей фазе с $T_c = 240$ К, который наблюдается после выдержки в течение 150 мин. С увеличением времени выдержки до 420 мин интенсивность этого пика возрастает и появляются признаки фазы с еще более высокой критической температурой. Для понимания полученных результатов было изучено влияние времени выдержки образца на микроструктуру и параметры его кристаллической решетки.

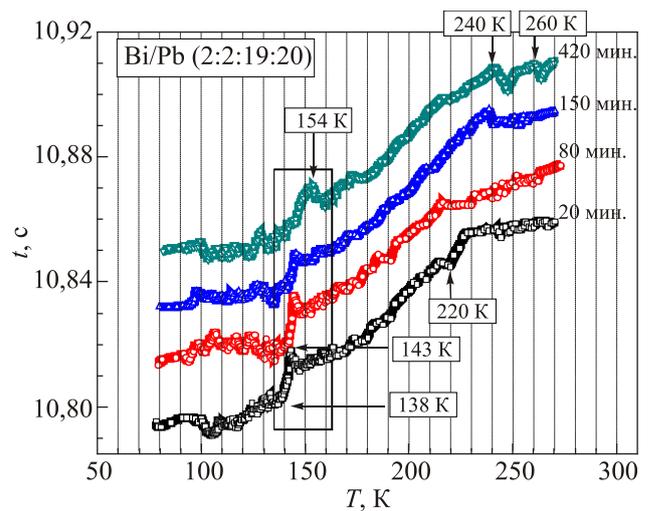


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости периода колебаний t образца Bi/Pb (2:2:19:20), полученного путем SFAQ-T прекурсоров. Измерения проводились после процедуры FC (при $H = 150$ мТл) и выдержки образцов при $T = 77$ К в течение 20 (черный), 80 (красный), 150 (синий), 420 мин (зеленый).

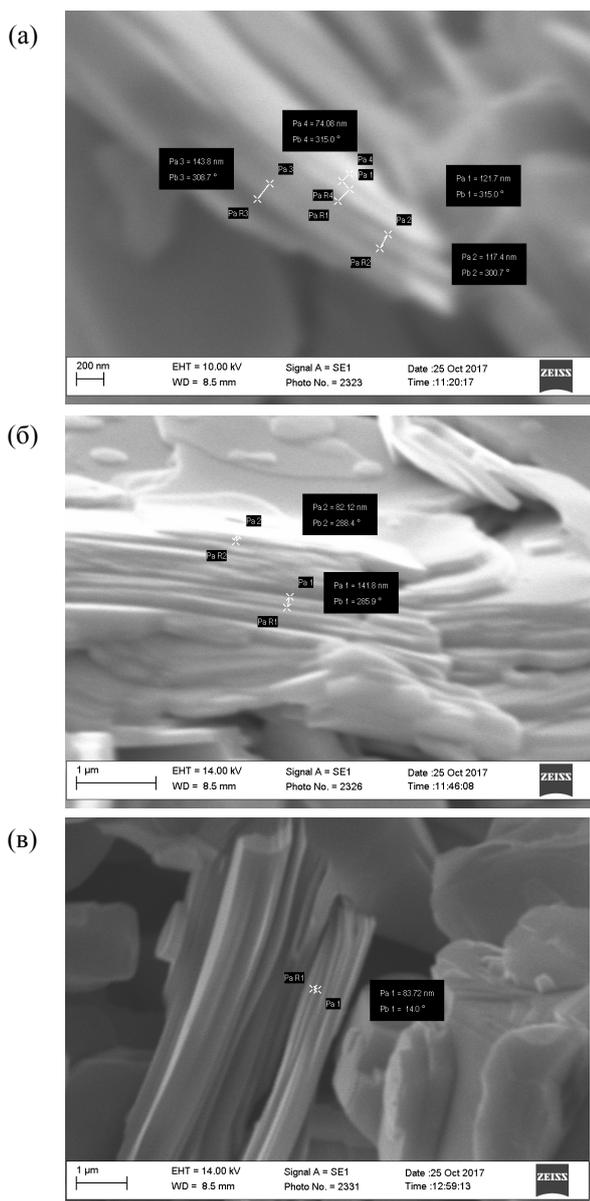


Рис. 7. Микроструктура скола сверхпроводящего образца номинального состава 2:2:19:20 до погружения в жидкий азот (а); после погружения в жидкий азот (б); после погружения и выдержки 120 мин в жидком азоте (в). Толщина блоков указана на вставках.

Анализ микроструктуры по данным ТЕМ показал, что образцы-таблетки состоят из слоистых блоков. Толщина блока составляет 83,72–143,8 нм, отдельный блок включает порядка девяти слоев средней толщиной 11,3–18,2 нм. Как показано на рис. 7(а), среднее расстояние между слоями до погружения в жидкий азот составляло 117,4 нм, после погружения (рис. 7(б)) и после погружения в жидкий азот и выдержки в течение 120 мин (рис. 7(в)) расстояния между слоями уменьшались до 62,12–83,72 нм.

Съемку рентгеновских дифрактограмм образцов, выдержанных в жидком азоте в течение не менее 60–180 мин, проводили при комнатной температуре через

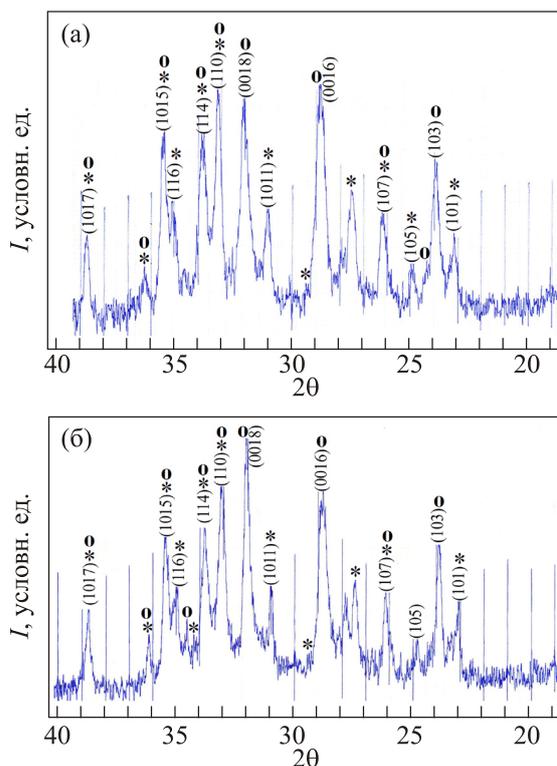


Рис. 8. Дифрактограммы Bi/Pb (2:2:4:5) до (а) и после выдержки в жидком азоте в течение 180 мин (б). Символы (*) — 2212, (O) — 2223.

20–30 мин после извлечения образца из жидкого азота. Анализ профилей рефлексов и стандартный расчет параметров элементарной ячейки по наиболее сильным рефлексам показал, что время выдержки в азоте существенно влияет на текстуру и форму элементарной ячейки. Как показано на дифрактограммах образцов Bi/Pb (2:2:4:5) и Bi/Pb (2:2:19:20), приведенных на рис. 8 и 9, после выдержки до 180 мин наблюдается уменьшение полуширины пиков и соотношения их интенсивностей, что указывает на усиление ориентационной текстуры кристаллитов. Данные о параметрах элементарной ячейки образцов Bi/Pb (2:2:4:5) и Bi/Pb (2:2:19:20), отожженных в режиме 846 °C/96 ч, приведены в табл. 1 и 2 соответственно. В случае Bi/Pb (2:2:4:5) увеличения времени выдержки образца в жидком азоте (в течение 60, 120 и 180 мин, см. табл. 1) способствует растяжению ячейки по оси *b* и ее сжатию по осям *a* и *c*. Иная кар-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки (нм) образца Bi/Pb (2:2:4:5)

Параметры	Исходный	60 мин	120 мин	180 мин
<i>a</i>	3,8338	3,7970	3,7635	3,7948
<i>b</i>	3,8102	3,8571	3,8818	3,8626
<i>c</i>	49,5872	49,4512	48,9540	49,4768
Δa		-0,04	-0,07	-0,04
Δb		0,05	0,08	0,06
Δc		-0,14	-0,64	-0,11

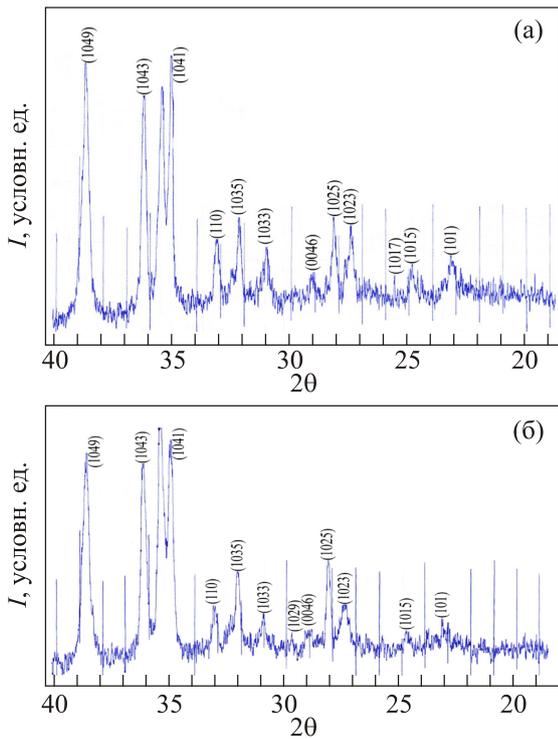


Рис. 9. Дифрактограммы Bi/Pb (2:2:19:20) до (а) и после выдержки в жидком азоте в течение 180 мин (б).

тина наблюдается в случае образца Bi/Pb (2:2:19:20), содержащем высокотемпературные фазы-гомологи — на фоне сжатия ячейки по осям *c* и *b* происходит ее растяжение по оси *a*.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки (в нм) образца Bi/Pb (2:2:19:20)

Параметры	Исходный	60 мин	120 мин	180 мин
<i>a</i>	3,8063	3,8392	3,8322	3,8252
<i>b</i>	3,8163	3,7870	3,7973	3,8007
<i>c</i>	141,0874	139,6295	140,3842	140,8910
Δa		0,04	0,03	0,02
Δb		-0,03	-0,02	-0,02
Δc		-1,46	-0,71	-0,20

На основании структурных исследований можно предположить, что изменение интенсивности рефлексов, соответствующее усилению текстуры кристаллитов после погружения образца в жидкий азот, связано с тем, что любой процесс закалки сопровождается появлением дополнительных внутренних напряжений и образованием новых (дополнительных) дефектов кристаллической решетки, прежде всего на границах кристаллитов, что может содействовать их «уплотнению» и взаимной переориентации. В процессе длительной выдержки образца в жидком азоте эти же причины могут способствовать увеличению силы пиннинга вихревых нитей и их «замораживанию» внутри или на границах соответствующих высокотемпературных сверхпроводящих фаз.

Следует отметить, что приведенные в табл. 1 и 2 данные об изменении формы ячейки кристалла требуют дальнейших исследований. Так, например, не совсем ясен тот факт, что погружение образца в жидкий азот приводит к сжатию ячейки по осям *c* и *b* и растяжению по оси *a*, хотя в целом объем ячейки для образцов, выдержанных в азоте в течение 60–180 мин уменьшается по сравнению с исходным значением. Эти вопросы требуют детального изучения роли термоциклирования в интервале от азотных температур до комнатных и обратно. Тем не менее обнаружение в условиях высокочувствительного эксперимента пока еще слабых (по силе пиннинга), но регистрируемых сигналов, свидетельствующих о наличии малых по объему, возможно, только «капельных» фаз, ставит перед технологами новые задачи, связанные с синтезом высокотемпературных купратных сверхпроводящих фаз, перспективных для практического применения. Возможные пути решения этих задач с применением расплавной технологии изложены в работе Третьякова и Казина [4].

Далее представляет интерес сравнить данные, полученные для многофазного образца Bi/Pb (2:2:19:20), отожженного в режиме 846 °C/47 ч, с соответствующими данными для такого же образца, но после отжига в режиме 847 °C/3 ч, представленными на рис. 10. При сравнении оказалось, что изменение условий синтеза приводит к тому, что после выдержки при $T = 77$ К в магнитном поле $H = 150$ мТл в течение 3 ч во втором режиме синтеза появляются две высокотемпературные фазы с $T_c = 226$ К (30,3%) и $T_c = 245$ К (35,4%) соответственно. Оценка процентного вклада в измеряемую

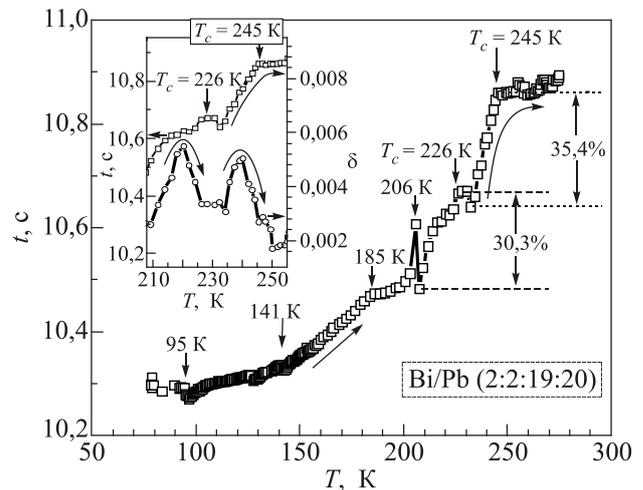


Рис. 10. Температурная зависимость периода колебаний t_c для многофазного образца Bi/Pb (2:2:19:20), полученного из SFAQ–Т прекурсоров и отожженного при 847 °C/3 ч. Измерения проводились после выдержки образца при $T = 77$ К в магнитном поле $H = 150$ мТл в течение 3 ч. На вставке: фрагмент температурной зависимости декремента затухания δ с пиками затухания, характерными для сверхпроводящих переходов.

величину $t(T)$ приведена на рис. 10 для наиболее высокотемпературных сверхпроводящих фаз в интервале температур от 77 до 300 К. На вставке к рис. 10 показан фрагмент зависимости $\delta(T)$ с пиками декремента затухания колебаний, характерными для сверхпроводящих переходов. Полученные данные иллюстрируют влияние режима синтеза (отжига) на фазовый состав образца. Согласно данным в [3], для образца Bi/Pb (2:2:19:20), отожженного в режиме 851 °C/108 ч, процентный вклад основной фазы в зависимость $t(T)$ составлял 98,14% при сравнительно низкой критической температуре $T_c = 119$ К, так что образец проявлял свойства однофазной структуры с соответствующим пиком затухания (подобные представленным на рис. 1). С учетом данных, приведенных на рис. 10, можно предположить, что даже при высоких температурах отжига образец сохраняет центры кристаллизации высокотемпературных сверхпроводящих фаз, которые регистрируются в виде малых сигналов на зависимости $t(T)$ [3] при температурах $T \gg T_c = 119$ К.

Заключение

Впервые в системе $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 2-30$) с помощью магнитомеханического метода торсионных колебаний обнаружено присутствие высокотемпературных сверхпроводящих фаз с критическими температурами $T_c \geq 240$ К. Показано, что увеличение времени выдержки многофазного купрата висмута в постоянном магнитном поле при $T = 77$ К приводит к смещению параметра T_c отдельных фаз в сторону высоких температур и более четкой регистрации наиболее высокотемпературных фаз. Установлено, что критические значения T_c в образцах ряда $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 2-30$) повышаются от 107 К до $T \geq 240$ К с увеличением индекса n . Появлению сверхпроводящих фаз с высокими T_c способствует увеличение времени выдержки образца при 77 К в магнитном поле. Влияние выдержки сопровождается изменением геометрии кристаллической ячейки и уменьшением ее объема. Можно предположить, что сжатие ячейки приводит к образованию новых дополнительных дефектов, прежде всего на межзеренных границах, которые служат эффективными центрами пиннинга в нанослоистой структуре ВТСП фаз. Увеличение силы пиннинга вихревых нитей Абрикосова («замораживание») способствует регистрации высокотемпературных сверхпроводящих фаз.

Авторы признательны С. Бобокулову за подготовку исследуемых образцов нужного состава и помощь в расчетах рентгенограмм.

1. Ю.Д. Третьяков, *Журнал Всесоюзного химического общества* **34**, 436 (1989).
2. И.Э. Грабой, В.И. Путияев, *Журнал Всесоюзного химического общества* **34**, 473 (1989).

3. J.G. Chigvinadze, J.V. Acrivos, S.M. Ashimov, D.D. Gulamova, and G.J. Donadze, *Superconductivity at $T = 200$ K in Bismuth Cuprates Synthesized Using Solar Energy*, arXiv: 1710.10430v1 [cond-mat. Supr-con]. (Submitted on 28 Oct. 2017).
4. Ю.Д. Третьяков, П.Е. Казин, *Неорганические материалы* **29**, 1571 (1993).
5. J.V. Acrivos, J.G. Chigvinadze, and D.D. Gulamova, *Bond Resonance and Superconductivity in $(\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+1})$* , *International Conference Superconductivity and Magnetism, Turkey, Istanbul, 29 April–4 May* (2012).
6. М.С. Саидов, *Гелиотехника*, №4, 74 (1999).
7. А.П. Малоземофф, *Макроскопические свойства высокотемпературных сверхпроводников. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников*, Мир, Москва (1990).
8. А.А. Абрикосов, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 199 (1957).
9. В.М. Пан, *Журнал Всесоюзного химического общества* **34**, 509 (1989).
10. Д.М. Гинзберг, *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников*, Мир, Москва (1990).
11. С.Р. Ли, Н.Н. Олейников, Е.А. Гудилин, *Неорганические материалы* **29**, 3 (1993).
12. А.А. Жуков, В.В. Мошалоков, *Физика, химия, техника* **4**, 850 (1991).
13. D.D. Gulamova, Zh.Sh. Turdiev, S.Kh. Bobokulov, Kh. Bakhronov, and A. Nebesnyi, *Refractories and Industrial Ceramics* **1**, 35 (2016).
14. D.D. Gulamova, J. Chigvinadze, D. Uskenbaev, D. Magradze, and G. Fantozzi, *J. Tech. Phys.* **54**, 860 (2009).
15. J. Chigvinadze, J. Acrivos, D. Gulamova, S. Ashimov, T. Machaidze, O. Magradze, G. Donadze, G. Dvali, and D. Uskenbaev, *The International Scientific Conference Dedicated to the 90th Anniversary of Georgian Technical University, Basic Paradigms in Science and Technology Development for the 21st Century, Tbilisi, Georgia, September 19–20* (2012), p. 70.
16. J.G. Chigvinadze, D.D. Gulamova, S.M. Ashimov, T.V. Machaidze, O.V. Maghradze, G.J. Donadze, and D.E. Uskenbaev, *International Conference Material Science Days, Tbilisi, Georgia, 8–10 July* (2009). It is publ. in: *Georgian Internat. J. Science and Tech.*, N.Y. (2009), ch. 2, p. 9.
17. Yoshihiro Abe, *Superconducting glass-ceramics in BiSrCaCuO, Fabrication and its Application*, Nagoya Institute of Technology, Japan (1997).
18. S.M. Ashimov and J.G. Chigvinadze, *Instrum. Exp. Tech.* **45**, 431 (2002).
19. J. Chigvinadze, V. Buntar, S. Ashimov, T. Machaidze, and G. Donadze, *Nanochemistry and Nanotechnologies. Proc. of Papers of the First International Conference. March 23–24, Tbilisi, Georgia* (2010), p. 238.
20. J. Chigvinadze, *JETP* **63**, 2144 (1972).
21. J. Chigvinadze, *JETP* **65**, 1923 (1973).
22. C. Duran, P. Esquinazi, J. Luzuriada, and E.H. Brandt, *Phys. Lett. A* **123**, 485 (1987).
23. M. Fuhrman and C. Heiden, *Criogenics* **8**, 451 (1976).

24. S.M. Ashimov, I.A. Naskidashvili, and N.L. Nedzelyak, *Sverkhprovodimost: Fiz., Khim., Tekh.* **2**, 53 (1989).
25. V.G. Kogan, *Phys. Rev. B* **38**, 7049 (1988).
26. D.E. Farrell, C.M. Williams, and S.A. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2805 (1988).
27. D.E. Farrell, C.M. Williams, and S.A. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 782 (1989).
28. S.M. Ashimov, I.A. Naskidashvili, and N.L. Nedzelyak, *Sverkhprovodimost: Fiz., Khim., Tekh.* **2**, 49 (1989).
29. P.L. Gammel, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, and D.J. Bishop, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1666 (1988).
30. D.E. Farrell, J.P. Rice, and D.M. Ginsberg, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1165 (1991).
31. J. Chigvinadze, S. Ashimov, T. Machaidze, O. Magradze, G. Donadze, G. Dvali, A. Peikrishvili, and E. Chagelishvili, *International Conference, Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science*, 4–6 June, Tbilisi, Georgia (2012), p. 116.
32. J. Chigvinadze, J. Acrivos, D. Gulamova, S. Ashimov, T. Machaidze, O. Magradze, G. Donadze, G. Dvali, and D. Uskenbaev, *The International Scientific Conference Dedicated to the 90th Anniversary of Georgian Technical University, Basic Paradigms in Science and Technology Development for the 21st Century, September 19–20, Tbilisi, Georgia* (2012), p. 70.

Критична температура надпровідного переходу окремих фаз вісмутових багатофазних купратів після охолодження у магнітному полі до температури 77 К

Дж.Г. Чігвінадзе, С.М. Ашімов, Дж.В. Акрівос,
Д.Д. Гуламова

З використанням високочутливої торсіонної коливальної техніки визначено критичні температури надпровідного переходу T_c окремих фаз багатофазних купратів $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 2-30$) в постійному зовнішньому магнітному полі H в інтервалі температур 77–270 К. Виявлено, що піки загасання коливань більш виразно проявляються при швидкому охолодженні зразка у зовнішньому магнітному полі (FC) до температури 77 К та повільному відігріванні до кімнатної температури. Збільшення часу витримки зразка у магнітному полі при 77 К призводить до збільшення температури T_c різних

фаз та посиленню інтенсивності сигналу, що відповідає високотемпературним фазам з $T_c \geq 240$ К. Структурні дослідження показали, що зі збільшенням часу витримки зразків при 77 К в результаті їх стиснення зростання концентрації напруг на міжзеренних границях, можливо, сприяє збільшенню щільності дефектів та посиленню пінінга вихорів Абрикосова, тобто створює нові (додаткові) умови їх «заморожування» при FC процедурі. Встановлено, що в зразках ряду $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=2-30$) зі збільшенням n значення критичної температури T_c зростає від 107 К до ≥ 240 К.

Ключові слова: пінінг, заморожування, час витримки, магнітне поле.

Critical temperature of the superconducting transition of individual phases of bismuth multiphase cuprates after cooling in a magnetic field to a temperature of 77 K

J.G. Chigvinadze, S.M. Ashimov, J.V. Acrivos,
and D.D. Gulamova

Using the highly sensitive torsional vibrational technique, multiphase cuprates $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 2-30$) were investigated. Critical temperatures of the superconducting transition T_c of individual phases in a constant external magnetic field H in the temperature range $T = 77-270$ K have been determined. The decay peaks are particularly pronounced after the sample is sharply cooled in an external magnetic field to temperatures $T = 77$ K and then was slowly warmed to room temperature. Increasing the holding time of the sample in a magnetic field at $T = 77$ K shifts T_c of individual phases to high temperatures and more clearly reveals the highest temperatures with $T_c \geq 240$ K. Structural studies have shown the dependence of the change in the parameters of the crystal structure on the holding time at $T = 77$ K, which leads to a stress concentrations near the grain boundaries, a corresponding increase of defect density and the pinning of the Abrikosov vortices, creating of additional conditions for their “freezing” during the FC procedure. The critical temperature T_c of the $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 2-30$) samples series was found increased from 107 K to $T_c \geq 240$ K with n increased.

Keywords: pinning, freezing, holding time, magnetic field.