

Ryszard Zalecki

**Wnikanie pola magnetycznego i prądy
krytyczne wysokotemperaturowych
nadprzewodników talowych i bizmutowych**

*Praca doktorska wykonana
w Katedrze Fizyki Ciała Stałego
Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademii Górniczo-Hutniczej*

Promotor

Prof. dr hab. Andrzej Kołodziejczyk

Kraków 2012

Wstęp	5
1. Nadprzewodnictwo	7
1.1. Opis zjawiska i trochę historii	7
1.2. Głębokość wnikania pola magnetycznego. Model Londonów	10
1.3. Nadprzewodnik w polu magnetycznym c.d.	14
1.3.1. Nadprzewodniki I rodzaju	15
1.3.1.1. Pole krytyczne	15
1.3.1.2. Wpływ czynnika odmagnesowania i stan pośredni	16
1.3.2. Nadprzewodniki II rodzaju	18
1.3.2.1. Sieć Abrikosowa	19
1.3.2.2. Źródła strat energii przy przepływie prądu przez nadprzewodnik w stanie mieszanym	20
1.3.2.3. Siła zaczepienia worteksów	22
1.3.2.4. Model stanu krytycznego	23
1.3.2.5. Model Beana	24
1.4. Teoria Ginzburga – Landaua. Głębokość wnikania	27
1.4.1 Krótki opis teorii G-L	28
1.4.2. Pola krytyczne	29
1.4.3. Głębokość wnikania pola magnetycznego λ_{GL}	31
1.4.4. Zasięg koherencji ξ	31
1.4.5. Temperaturowa zależność prądu krytycznego	33
1.5. Elementy teorii BCS	34
1.6. Zjawisko Josephsona	37
1.6.1. Opis zjawiska	37
1.6.2. Wpływ pola magnetycznego na prąd Josephsona	39
1.7. Nadprzewodniki wysokotemperaturowe	41
1.8. Konsekwencje budowy ziarnistej	44

2. Próbki.....	48
2.1. Lista mierzonych próbek	48
2.2. Otrzymywanie próbek ceramicznych	49
2.2.1. Wytwarzanie nadprzewodników tałowych	50
2.3. Badania strukturalne i mikrostrukturalne	58
3. Metodyka badań.....	68
3.1 Pomiar podatności dynamicznej	68
3.2. Pomiary oporu elektrycznego	72
3.3. Pomiary namagnesowania	73
3.4. Metody wyznaczania wielkości charakteryzujących nadprzewodniki zastosowane w pracy	75
3.4.1. Wyznaczanie temperatury krytycznej przejścia nadprzewodzącego.....	75
3.4.2. Gęstości prądów krytycznych.....	78
3.4.2.1. Próbki lite i taśmy nadprzewodzące. Metoda podatności zmiennoprądowej.....	78
3.4.2.2. Prądy krytyczne warstw nadprzewodzących. Metoda transportowa....	80
3.4.2.3 Prądy krytyczne w pierścieniu nadprzewodzącym. Metoda ekranowania pola magnetycznego	82
3.4.2.4. Prądy krytyczne w anizotropowych próbkach ceramicznych	84
3.4.2.5. Głębokość wnikania pola magnetycznego do próbki ceramicznej	87
4. Wyniki pomiarów i ich analiza.....	91
4.1. Pomiary namagnesowania.....	91
4.1.1. Pomiary namagnesowania próbek ceramicznych	91
4.1.2. Pomiary namagnesowania próbek teksturowanych	94
4.1.3. Namagnesowanie pierścienia nadprzewodzącego.....	97
4.2. Podatność i prądy krytyczne nadprzewodników wysokotemperaturowych	101

4.2.1. Wpływ czynnika odmagnesowania	102
4.2.2. Podatności litych próbek talowych i ich prądy krytyczne	103
4.2.3. Pomiary podatności w funkcji grubości próbki	116
4.2.4. Podatność i prądy krytyczne nadprzewodników bizmutowych	122
4.2.4.1. Monokryształ	122
4.2.4.2. Polikryształy	124
4.2.5. Prądy krytyczne w taśmach nadprzewodzących	134
4.2.6. Prądy krytyczne warstw nadprzewodzących	138
4.2.7. Prądy krytyczne w pierścieniu nadprzewodzącym	146
4.2.8. Podsumowanie wyników badań prądów krytycznych	150
4.3. Głębokości wnikania pola magnetycznego w próbkach litych	153
5. Podsumowanie i wnioski.....	166
5.1. Podsumowanie wyników.....	166
5.2. Wnioski.....	169
5.2.1. Wnioski szczegółowe (numerowane w tekście pracy).....	169
5.2.2. Wnioski podsumowujące.....	171
6. Literatura.....	173
Dodatek A. Zasada pomiaru podatności dynamicznej i opis aparatury....	180
Dodatek B. Opis aparatury do pomiaru namagnesowania.....	185
Lista publikacji autora dotyczących tematyki doktoratu.....	188

Wstęp.

Od czasu odkrycia nadprzewodników wysokotemperaturowych [1] (skrót WTN lub z ang. HTS), wiele wysiłków w zakresie preparatyki i optymalizacji ich właściwości skierowanych jest pod kątem potencjalnego ich zastosowania. Jedną z najważniejszych właściwości wydaje się być wysoka temperatura krytyczna w większości tych związków przekraczająca temperaturę wrzenia ciekłego azotu [np. P1, P2, P5]. Najwyższe temperatury krytyczne posiadają materiały z grupy nadprzewodników talowych [P1, P2, P5] i rtęciowych [P1, P2, P5]. Są to temperatury z przedziałów odpowiednio 110 – 125 K oraz 125 – 135 K. Niewiele niższe temperatury posiadają nadprzewodniki bizmutowe [P1, P2, P5], których temperatury krytyczne sięgają do 105 K. Najważniejszą właściwością nadprzewodnika z punktu widzenia jego zastosowania na druty nadprzewodzące jest gęstość prądu krytycznego i jej zależność od pola magnetycznego. Mimo wysokich temperatur krytycznych, nadprzewodniki wysokotemperaturowe mają ograniczony prąd krytyczny wynikający z ich struktury krystalicznej i mikrokrystalicznej oraz **budowy ziarnistej materiału**. Nadprzewodnik wysokotemperaturowy jest systemem ziaren o dobrych właściwościach nadprzewodzących (gęstości prądów krytycznych rzędu $10^6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, wysokie drugie pola krytyczne ok. 100 T) połączonych systemem złącz o słabych własnościach nadprzewodzących (gęstości prądów krytycznych $10^2 - 10^3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, znacznie spadające nawet w niedużych polach magnetycznych). Właśnie połączenia międzyziarnowe ograniczają wartości prądów krytycznych próbki jako całości. Pomimo wysokich drugich pól krytycznych nawet w temperaturach ciekłego azotu, zakres stosowalności nadprzewodnika limitowany jest istnieniem tzw. **linii nieodwracalności** jego namagnesowania. Nadprzewodniki wysokotemperaturowe wykazują histerezę namagnesowania w funkcji przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego. Istnienie takiej histerezy jest warunkiem zdolności danej próbki do przewodzenia prądu bez strat w danym polu i danej temperaturze. Im szersza histereza, tym wyższe są możliwe gęstości prądu nadprzewodzącego, które mogą płynąć bezstratnie. Okazuje się, że w wysokich polach magnetycznych krzywa namagnesowania staje się ponownie odwracalna powyżej t.zw. pola nieodwracalności, a więc próbka nie może w tych warunkach przewodzić prądu bez strat. Zależność pola nieodwracalności od temperatury tworzy na wykresie fazowym $H_{\text{odwr}}(T)$ tzw. linię nieodwracalności, a wartości pól nieodwracalności są zwykle znacznie mniejsze od drugiego pola krytycznego w danej temperaturze. Nadprzewodniki bizmutowe wykorzystuje się na szerszą skalę do wykonywania drutów i taśm nadprzewodzących. Mogą one jednak być wykorzystywane

jedynie w niskich temperaturach z uwagi na procesy płynięcia strumienia magnetycznego, jakie występują w temperaturach powyżej ciekłego azotu, powodujące straty w czasie przepływu prądu. Zainteresowanie nadprzewodnikami talowymi wynika z faktu, że posiadają one wyższe temperatury krytyczne oraz znacznie wyższe pola nieodwracalności w temperaturze ciekłego azotu niż nadprzewodniki bizmutowe.

Badania wnikania pola magnetycznego i prądów krytycznych wysokotemperaturowych nadprzewodników bizmutowych i talowych są przedmiotem tej pracy.

Celem pracy było:

1. zbadanie i porównanie właściwości magnetycznych i transportowych nadprzewodników talowych i bizmutowych,
2. zbadanie wnikania pola magnetycznego do próbek o różnych kształtach, rozmiarach i sposobie wytwarzania oraz wyznaczenie **głębokości wnikania λ** ,
3. wyznaczenie **prądów krytycznych J_c** wewnątrz- i między- ziarnowych w oparciu o model stanu krytycznego dla próbek litych, taśm i warstw.

Do analizy zależności temperaturowych λ zastosowano formułę (1.15) wyprowadzoną w oparciu o model dwucieczowy i klasyczną teorię Londonów. Do analizy zależności temperaturowych J_c zastosowano formułę (1.66) wyprowadzoną z teorii Ginzburga – Landaua.

W tym celu wykonano pomiary podatności zmiennoprądowej, namagnesowania oraz oporu i na tej podstawie wyznaczono prądy krytyczne i głębokości wnikania dla 16-tu różnych próbek talowych (12-tu litych o kilku grubościach, 1-ej taśmy i 3-ech warstw) oraz 5-ciu próbek bizmutowych (3-ech litych o kilku grubościach, 1-ej taśmy i jednego monokryształu). Próbki te pozyskano w ramach współpracy z grupą Profesora Gerharda Gritznera z Uniwersytetu Jana Keplera w Linzu.

W ramach tej pracy autor opracował i zastosował trzy oryginalne metody pomiaru do wyznaczenia prądów krytycznych oraz głębokości wnikania pola magnetycznego do ziarnistych nadprzewodników wysokotemperaturowych. W pracy przedstawiono szereg oryginalnych wyników oraz zależności zebranych w tekście oraz w Rozdziale 5 *Podsumowaniu* i *Wnioskach*, które niemal w całości zostały otrzymane przez autora. W pracy zamieszczono wiele różnych cykli pomiarowych podatności zmiennoprądowej, namagnesowania i oporności, które w większej części zostały opublikowane (patrz *Lista publikacji powiązanych z doktoratem* zamieszczona na końcu pracy doktorskiej).

1. Nadprzewodnictwo.

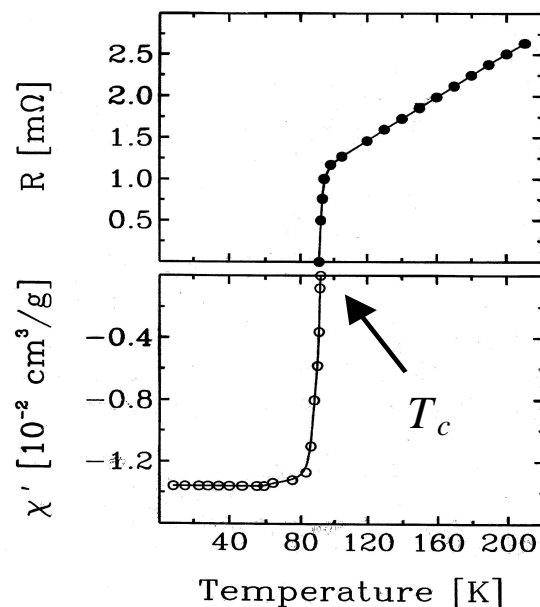
1.1. Opis zjawiska i trochę historii

Stan nadprzewodzący charakteryzuje się dwoma właściwościami:

- 1) zerowym oporem elektrycznym $R = 0$, czyli nieskończonym przewodnictwem, który obserwuje się we wszystkich temperaturach niższych od temperatury krytycznej przejścia nadprzewodzącego T_c [2] oraz,
- 2) idealnym diamagnetyzmem [3]¹, spowodowanym wypchnięciem pola magnetycznego z wnętrza nadprzewodnika; wtedy indukcja pola magnetycznego wewnątrz $\mathbf{B}_w = 0$. Jest to definicja stanu nadprzewodzącego.

1) Zerowy opór:

Przeprowadzone doświadczenia polegające na wzbudzeniu prądu w zamkniętym pierścieniu nadprzewodzącym wykazały trwałość płynącego prądu przez wiele lat bez mierzalnego osłabienia, co dało oszacowanie oporu elektrycznego na $10^{-23} \Omega \cdot \text{cm}$ (18 rzędów wielkości poniżej oporu miedzi w temperaturze pokojowej) [P3]. Przykładowy przebieg oporu elektrycznego nadprzewodnika w funkcji temperatury wraz ze sposobem określenia temperatury krytycznej T_c przedstawiono na rysunku 1.



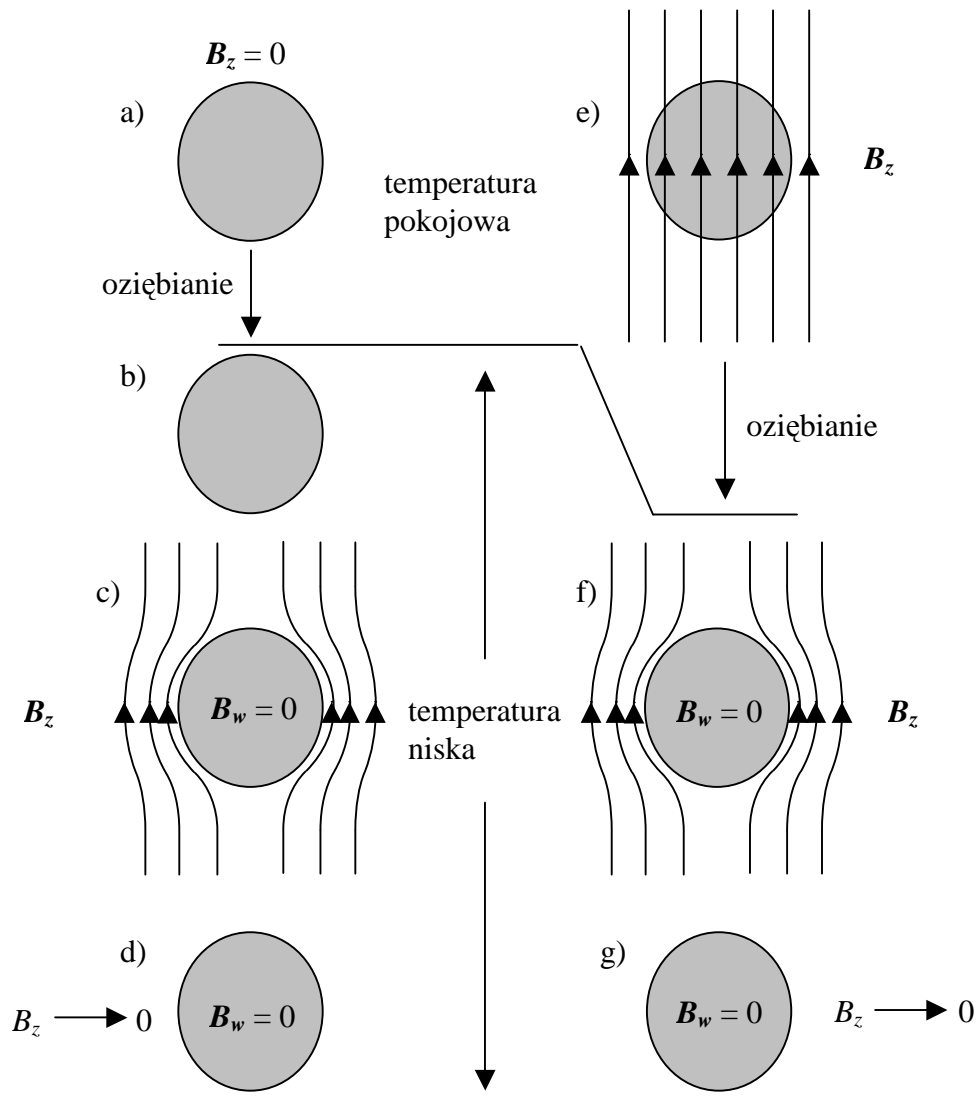
Rys. 1.1. Temperaturowa zależność oporu $R(T)$ oraz dynamicznej podatności magnetycznej $\chi'(T)$ dla nadprzewodnika wysokotemperaturowego $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [4].

¹ Ciekawe fakty historyczne z okazji stulecia odkrycia nadprzewodnictwa w 2011 roku opisano w popularnej pracy [5]

Opór próbki maleje do zera, a podatność jest ujemna (diamagnetyczna) i stała dla temperatury poniżej temperatury krytycznej $T < T_c$.

2) Idealny diamagnetyzm:

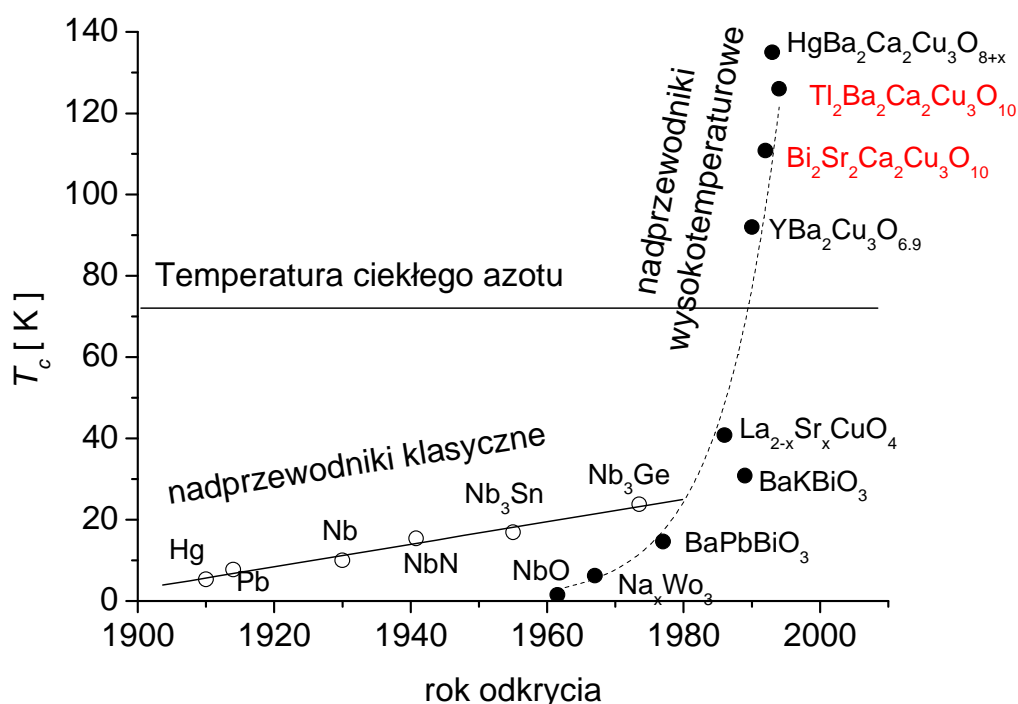
Zjawisko wypychania pola magnetycznego z wnętrza nadprzewodnika nazywa się efektem Meissnera-Ochsenfelda [3]. Przedstawiono je schematycznie na rys. 1.2.



Rys.1.2. Zachowanie nadprzewodnika w zewnętrznym polu magnetycznym B_z (na podstawie[P3]). (a)-(d) nadprzewodnik schładzany bez pola magnetycznego: (a)-(b) zanik oporu próbki w nieobecności pola magnetycznego, (c) przyłożenie pola magnetycznego do próbki nadprzewodzącej, (d) usunięcie pola magnetycznego. (e)-(f) przejście próbki w stan nadprzewodnictwa w przyłożonym polu magnetycznym, (g) usunięcie przyłożonego pola.

Ujemna podatność diamagnetyka wynika z efektu Meissnera-Ochsenfelda, bo: $\mathbf{B}_w = \mathbf{B}_z + \mathbf{M}$, stąd $\chi = \mathbf{M} / \mathbf{B}_z = -1$, gdy $\mathbf{B}_w = 0$ (Patrz też punkt 1.3.1.1)

W okresie od odkrycia nadprzewodnictwa przez Kamerlingh Onnesa [2] w roku 1911 do 1986 roku maksymalna, zmierzona temperatura przejścia w stan nadprzewodzący wynosiła $T_c \approx 23\text{K}$. Taką temperaturę przejścia posiada związek Nb_3Ge [6]. Dopiero w 1986 roku G. Bednorz i K. Müller [1], odkryli nadprzewodnictwo w materiałach o strukturze perowskitu (w ceramicznych próbkach $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}$) w temperaturze około 30 K. Od tego czasu nastąpił gwałtowny postęp w dziedzinie nowych nadprzewodników i związane z tym osiągnięcie coraz wyższych temperatur krytycznych. Obrazuje to rys. 3. W roku 1987 [7] uzyskano nadprzewodnik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ o temperaturze przejścia $T_c = 92\text{K}$, a więc w temperaturze wyższej od wrzenia ciekłego azotu a w następnych kilku latach następnym odkryto WTN zawierające wiązania miedziowo- tlenowe: nadprzewodniki bizmutowe, talowe i rtęciowe [P1].



Rys.1.3. Temperatury krytyczne wybranych nadprzewodników w funkcji roku odkrycia (za [P1]). Kolorem czerwonym zaznaczono te które były mierzone w pracy.

W nowym tysiącleciu następuje wysyp nowych nadprzewodników a szczególne zainteresowanie wzbudzają te zawierające żelazo [8-11], z których kilka zebrano w Tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Nadprzewodniki z żelazem.

Rok	T_c	materiał	Autorzy, praca
2008	25-55	$\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x] \text{FeAs}$	Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 3296
2008	8	$\text{Fe}_x\text{Se}_{1-x}$	Fong-Chi Hsu et al., PNAS September 23, 105 (2008) 14262 Institute of Physics, Academia Sinica, Taipei, Taiwan
2008	26	$(\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$	Parasharam Maruti Shirage et al, The Japan Society of Applied Physics published online August 1, 2008, Tsukuba, Ibaraki
2010	30	$\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$,	Jiangang Guo et al, Phys.Rev. B 82, 180520R (2010)

1.2. Głębokość wnikania pola magnetycznego. Model Londonów.

Równoległe z badaniami nad materiałami nadprzewodzącymi rozwijała się teoria nadprzewodnictwa. Dopiero ponad 20 lat po odkryciu nadprzewodnictwa, w 1933 roku, Meissner i Oschensfeld odkryli drugą podstawową cechę stanu nadprzewodzącego – idealny diamagnetyzm [3]. W roku 1934 Gorter i Casimir [12, 13] wprowadzili pierwszy model opisujący nadprzewodnictwo, t.zw. model dwu-cieczowy,. W rok później bracia Fritz i Heinz Londonowie opracowali pierwszą teorię nadprzewodnictwa [14], która w oparciu o klasyczną elektrodynamikę (prawo Ohma i równania Maxwella), wyjaśniła efekt Meissnera-Oschensfelda i przewidywała istnienie charakterystycznej, t.zw. londonowskiej, głębokości wnikania λ_L , na którą stałe pole magnetyczne wnika do wnętrza materiału nadprzewodzącego.

Londonowie skorzystali z modelu dwu-cieczowego. Spośród wszystkich elektronów przewodnictwa rozróżnili oni dwa typy: normalne, podlegające rozpraszaniu i elektrony odpowiadające za nadprzewodnictwo, które nie ulegają rozpraszaniu. Te ostatnie mogą swobodnie przyspieszać w polu elektrycznym z $a=dV/dt$ zgodnie do równania ruchu wnikającego z II-iej zasady dynamiki Newtona:

$$m \frac{d\mathbf{v}_s}{dt} = e\mathbf{E}. \quad (1.1)$$

Gęstość prądu nadprzewodzącego jest równa:

$$\mathbf{J} = n_s e \mathbf{v}_s, \quad (1.2)$$

gdzie: n_s jest liczbą elektronów nadprzewodzących w jednostce objętości, i wstawiając tę zależność do (1.1) otrzymujemy pierwsze równanie Londonów:

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{E}. \quad (1.3)$$

Wynika z niego, że gęstość prądu rośnie w czasie do ∞ przy dowolnie małym przyłożonym natężeniu pola elektrycznego \mathbf{E} . Nie jest to oczywiście możliwe i w normalnym metalu ta gęstość jest ograniczona przez procesy rozpraszania elektronów na fononach i defektach. W nadprzewodniku jeśli \mathbf{J} przekroczy krytyczną wartość gęstości prądu J_c , to nadprzewodnictwo jest niszczone (nadprzewodnik wychodzi ze stanu nadprzewodzącego). To jest definicja **krytycznej gęstości prądu J_c** .

Korzystając z równania Maxwella, $\text{rot}\mathbf{E} = -\mu_0 \partial \mathbf{h} / \partial t$, gdzie \mathbf{h} jest mikroskopowym polem lokalnym w nadprzewodniku, otrzymujemy:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\text{rot}\mathbf{J} + \frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \mathbf{h} \right) = 0. \quad (1.4)$$

Oznacza to, że suma pod pochodną czasową ma być stała. Z doświadczenia wiadomo, że pole magnetyczne jest wypychane z wnętrza nadprzewodnika i jak się matematycznie okazuje nastąpi to wtedy gdy za stałą przyjmiemy zero i tak też uczynili bracia Londonowie. Jest to drugie równanie Londonów:

$$\text{rot}\mathbf{J} + \frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \mathbf{h} = 0, \quad (1.5)$$

gdzie λ_L , tzw. **londonowska głębokość wnikania pola magnetycznego** zdefiniowana jest jako:

$$\lambda_L^2 = \frac{m}{\mu_0 n_s e^2}. \quad (1.6)$$

Aby dowieść jak z tego równania wynika efekt Meissnera-Ochsenfelda, skorzystamy z równania Maxwella:

$$\mathbf{J} = \text{rot}\mathbf{h}. \quad (1.7)$$

Biorąc rotacje obu stron równania i uwzględniając równanie (1.5) otrzymujemy:

$$-\Delta \mathbf{h} + \mu_0 \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{h} = 0. \quad (1.8)$$

Równanie to pozwala obliczyć pole lokalne wewnątrz nadprzewodnika. W przypadku jednowymiarowym równanie to przyjmuje postać:

$$\frac{d^2 h}{dx^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} h(x), \quad (1.9)$$

Jeżeli przyłożymy pole magnetyczne H_0 równoległe do powierzchni nadprzewodnika, wówczas pole wewnątrz nadprzewodnika opisane będzie rozwiązaniem równania (1.9):

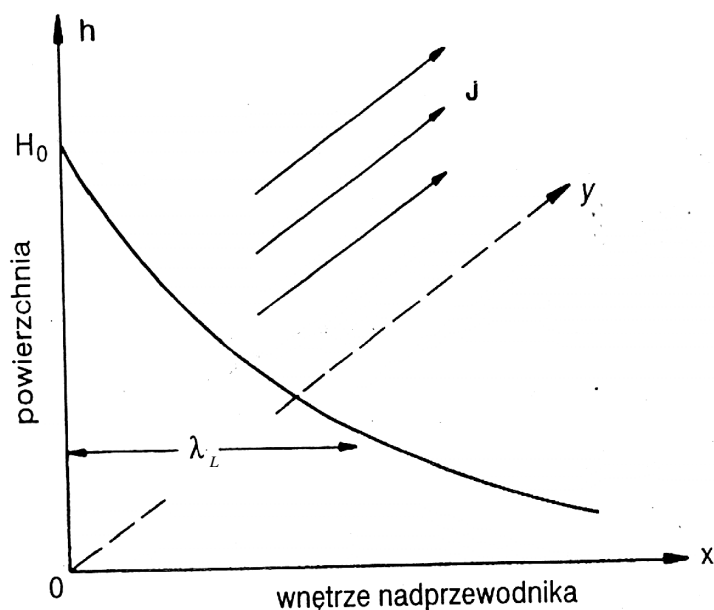
$$h(x) = H_0 \exp(-x / \lambda_L). \quad (1.10)$$

Głębokość wnikania λ_L oznacza więc odległość do wnętrza nadprzewodnika, na której pole magnetyczne spada e razy (e – podstawa logarytmu naturalnego). Charakteryzuje zatem odległość od powierzchni na jaką pole magnetyczne wnika w materiał nadprzewodzący. W nadprzewodnikach wysokotemperaturowych głębokość wnikania jest stosunkowo duża i odgrywa istotną rolę w namagnesowaniu tych materiałów.

W podobny sposób z głębokością zanikają także prądy ekranujące:

$$\mathbf{J}(x) = \mathbf{J}(0) \exp(-x / \lambda_L) \quad (1.11)$$

Tą zależność otrzymuje się gdy z równania Londonów (1.5) wyliczymy \mathbf{h} i wstawimy do równania Maxwella (1.7) a następnie rozwiążemy równanie różniczkowe na gęstość \mathbf{J} . Największą gęstość posiadają prądy płynące przy powierzchni próbki prostopadle do kierunku pola \mathbf{h} . Zależność ta przedstawiona jest na rysunku 1.4.



Rysunek 1.4. Wnikanie pola magnetycznego do nadprzewodnika na głębokość λ_L opisane zależnością (1.10) oraz kierunek płynięcia prądów ekranujących na powierzchni nadprzewodnika [P1].

Zatem, efekt Meissnera tłumaczy się wzbudzeniem na powierzchni nadprzewodnika prądów nadprzewodzących o takim kierunku przepływu, aby wyidukowane przez nie pole magnetyczne kompensowało pole zewnętrzne. Prądy indukowane płyną w warstwie powierzchniowej na głębokości nazywanej głębokością wnikania pola magnetycznego λ_L . Istnieje maksymalna w danej temperaturze wartość gęstości prądu ekranującego – krytyczna gęstość prądu J_c , przy której z wnętrza nadprzewodnika zostaje wypchane pole równe polu krytycznemu H_c . Analogicznie, prąd krytyczny transportowy J_c to taki, powyżej którego w nadprzewodniku pojawia się niezerowy opór. Prąd ten generuje na powierzchni próbki pole magnetyczne. W obecności pola zewnętrznego wielkość prądu krytycznego maleje aż do wartości 0 przy polu równym H_c . Tak więc pole krytyczne i prąd krytyczny w nadprzewodniku nie są od siebie niezależne. Obie te wielkości maleją z temperaturą i znikają w temperaturze równej temperaturze krytycznej.

Temperaturowa zależność głębokości wnikania pola magnetycznego wynika jedynie z zależności od temperatury koncentracji elektronów nadprzewodzących n_s we wzorze 1.6). Zależność tą Londonowie otrzymali z modelu dwu-cieczowego Gorter-Casimira [12, 13]. W tym modelu energia swobodna jest zależna od koncentracji elektronów normalnych x , oraz elektronów nadprzewodzących $(1-x)$ poprzez formułę:

$$F(x, T) = x^{1/2} f_n(T) + (1-x) f_s(T), \quad (1.12)$$

gdzie czynniki f_n i f_s dane są zależnościami: $f_n(T) = -\gamma T^2 / 2$ oraz $f_s(T) = -\beta$ (β - stała). Minimalizując energię $F(x, T)$ ze względu na x przy stałej temperaturze otrzymano zależność

$$x = n_n / n = (T / T_c)^4. \quad (1.13)$$

A więc zależność na koncentrację elektronów nadprzewodzących można wyrazić jako:

$$1 - x = n_s / n = 1 - (T / T_c)^4, \quad (1.14)$$

a po uwzględnieniu definicji (1.6) otrzymujemy ostatecznie:

$$\lambda(T) = \lambda(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right)^{-1/2} \quad (1.15)$$

gdzie λ_0 jest głębokością wnikania ekstrapolowaną do temperatury 0 K, a T_c temperaturą krytyczną.

Wykres tej zależności przedstawiony jest na rys. (1.15) w dalszej części rozdziału. Słuszność tego podejścia potwierdzona została w pracy [15]. **Tę zależność wykorzystano w pracy (wzór 3.18 i §4.3) do wyznaczenia λ .**

Uwaga końcowa: **Prąd krytyczny J_c i londonowska głębokość wnikania λ_L , czy ogólniej λ , są głównymi wielkościami wyznaczanymi w pracy na podstawie pomiarów podatności zmiennoprądowej, oporności i namagnesowania.**

1.3. Nadprzewodnik w polu magnetycznym c.d.

A. Abrikosov [16] badając zachowanie nadprzewodników w zewnętrznym polu magnetycznym stwierdził, że należy rozróżniać dwa rodzaje nadprzewodników: nadprzewodniki pierwszego (I) i drugiego (II) rodzaju. Nadprzewodniki I rodzaju wypychają całkowicie ze swego wnętrza strumień magnetyczny, natomiast nadprzewodniki II rodzaju wypychają strumień magnetyczny w polach mniejszych od tak zwanego pierwszego pola krytycznego H_{c1} . Powyżej tego pola strumień wnika częściowo do próbki w postaci wirów (worteksów). Materiał poza wirem pozostaje w stanie nadprzewodzącym. Dzięki tej właściwości nadprzewodniki II rodzaju mogą być wykorzystane do bezstratnego przesyłania prądu elektrycznego.

1.3.1. Nadprzewodniki I rodzaju

1.3.1.1 Pole krytyczne

Nadprzewodniki I rodzaju, poniżej T_c , wypychają całkowicie ze swego wnętrza strumień magnetyczny, aż do momentu, w którym przejdą do stanu normalnego. Przejście to jest przejściem fazowym pierwszego rodzaju. Poniżej pola krytycznego H_c wewnątrz próbki indukcja magnetyczna $\mathbf{B} = 0$, a więc z zależności:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H}_z + \mathbf{M}) \quad (1.16)$$

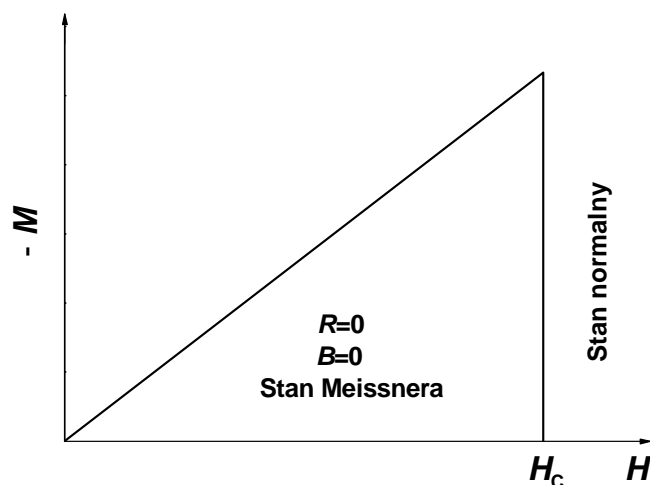
otrzymujemy namagnesowanie nadprzewodnika w stanie idealnego diamagnetyzmu:

$$\mathbf{M} = -\mathbf{H}_z, \quad (1.17)$$

natomiast podatność magnetyczna nadprzewodnika, czyli stosunek namagnesowania do natężenia pola wynosi

$$\chi = -1. \quad (1.18)$$

Na rysunku 1.5 poniżej przedstawiona jest zmiana namagnesowania M w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego H_z dla tego typu nadprzewodników.



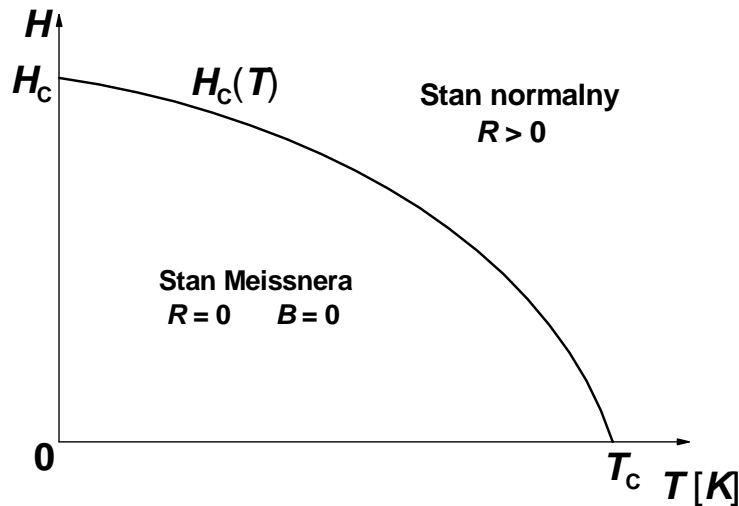
Rys.1.5. Zmiana namagnesowania w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego dla nadprzewodnika I rodzaju.

Pole magnetyczne może zostać wypchnięte z wnętrza nadprzewodnika o ile nie przekracza ono pewnej maksymalnej wartości H_c . Jest to wartość tzw. **pola krytycznego nadprzewodnika**, która zależy od temperatury i rodzaju nadprzewodnika. Zależność pola

krytycznego H_c od temperatury dla nadprzewodników I rodzaju z dobrym przybliżeniem jest opisana doświadczalną zależnością [P3]

$$H_c = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right], \quad (1.19)$$

gdzie H_0 jest ekstrapolowaną wartością H_c dla $T \rightarrow 0$. Poniżej przedstawiony jest wykres fazowy dla nadprzewodników I rodzaju.



Rys.1.6. Wykres fazowy nadprzewodnika I rodzaju. Zależność krytycznego pola magnetycznego od temperatury.

1.3.1.2 Wpływ czynnika odmagnesowania i stan pośredni

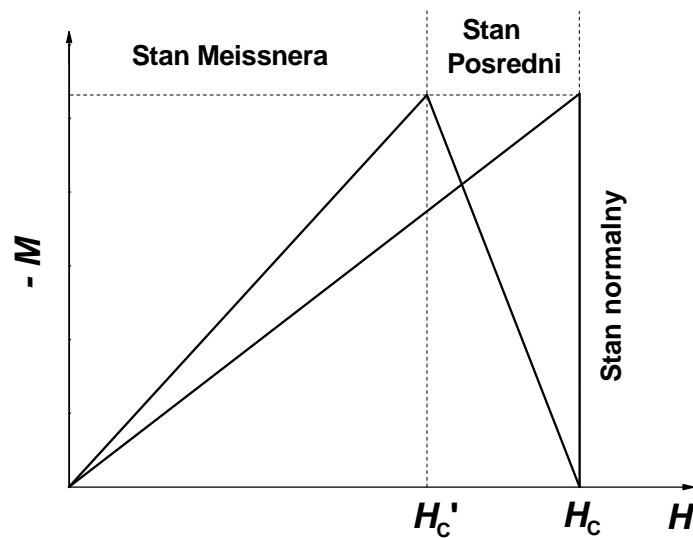
Nagłe przejście nadprzewodnika do stanu normalnego w polu równym polu krytycznemu występuje jedynie dla cienkich próbek (np. w kształcie długiego cienkiego pręta) ułożonych wzdłuż przyłożonego pola magnetycznego. Dla próbek o innych kształtach ważnym czynnikiem staje się współczynnik odmagnesowania próbki. Wnętrze nadprzewodnika w polach mniejszych niż pole krytyczne rozdziela się na obszary nadprzewodzące oraz obszary w stanie normalnym. Ta domenowa struktura występująca w nadprzewodnikach I rodzaju nosi nazwę *stanu pośredniego*. Pole wewnętrzne w próbce H_w dla próbek o kształcie elipsoidy obrotowej jest równe:

$$H_w = H_z - nM, \quad (1.20)$$

gdzie H_z jest polem zewnętrznym przyłożonym, M jest namagnesowaniem a n współczynnikiem odmagiesowania. Dla nadprzewodnika w stanie Meissnera mamy : $M = -H_w$, czyli

$$H_w = \left(\frac{1}{1-n} \right) H_z. \quad (1.21)$$

Oznacza to, że w niektórych miejscach próbki natężenie pola wewnętrznego przekracza wartość pola zewnętrznego i w związku z tym ta część próbki przechodzi do stanu normalnego w polach mniejszych od H_c . Wykres namagnesowania nadprzewodnika o niezerowym współczynniku odmagiesowania schematycznie wygląda następująco:



Rys.1.7. Zależność natężenia wewnętrznego pola magnetycznego od natężenia przyłożonego pola magnetycznego

Stan pośredni osiągnięty jest w polu H_c' mniejszym od pola krytycznego.

Korzystając z zależności $M = -H_w$ oraz wstawiając wartość podatności idealnego diamagnetyka daną wzorem (1.18) po podstawieniu ich do wzoru (1.21) otrzymujemy:

$$-M = \left(\frac{-\chi_0}{1-n} \right) H_z \quad (1.22)$$

I wreszcie, po podstawieniu do wzoru (1.22) związku $M = \chi \cdot H_z$ i uproszczeniu wzoru, otrzymamy wyrażenie na zależność podatności od współczynnika odmagiesowania:

$$\chi = \left(\frac{1}{1-n} \right) \chi_0, \quad (1.23)$$

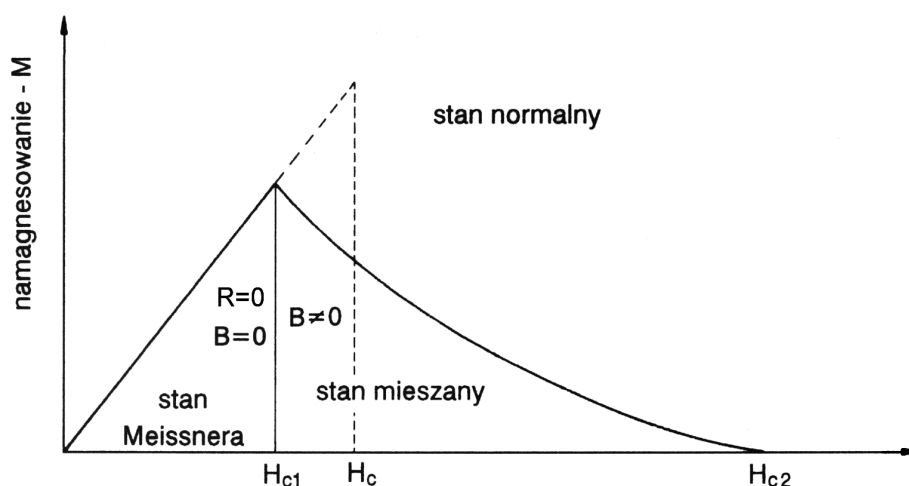
gdzie χ i χ_0 w tym wzorze oznaczają podatności magnetyczne próbki odpowiednio o niezerowym oraz zerowym współczynniku odmagiesowania. A więc wartość podatności w

stanie Meissnera zwiększa się dla próbek o niezerowym współczynniku odmagnesowania, natomiast obserwowane przejścia magnetyczne poszerzają się.

1.3.2. Nadprzewodniki II rodzaju

Nadprzewodnikami I rodzaju są zwykle czyste metale. Nadprzewodnikami II rodzaju najczęściej są stopy różnych metali lub nadprzewodniki „wielopierwiastkowe”. Wykazują one dwa pola krytyczne w danej temperaturze H_{c1} i H_{c2} oraz t.zw. **stan mieszany** dla wartości pól pomiędzy H_{c1} i H_{c2} . Przedstawiono to na rys. 1.8.

Pierwsze (dolne) pole krytyczne H_{c1} jest polem, poniżej którego nadprzewodnik podobnie jak nadprzewodników I rodzaju pozostaje w stanie Meissnera. Powyżej tego pola występuje t.zw. stan mieszany – współistnienie obszarów nadprzewodzących i obszarów normalnych, które w nadprzewodnikach II rodzaju mają kształt cienkich nitek obszaru normalnego zwanych **worteksami, wirami, niciami wirowymi lub fluksoidami**. Gęstość worteksów wzrasta ze wzrostem pola zewnętrznego, a po osiągnięciu wartości drugiego (górnego) pola krytycznego H_{c2} cały nadprzewodnik przechodzi do stanu normalnego, Wykres $M(H)$ różni się zatem od analogicznego wykresu dla nadprzewodników pierwszego rodzaju (por. rys. 1.5 dla nadprzewodników I rodzaju z rys. 1.8).

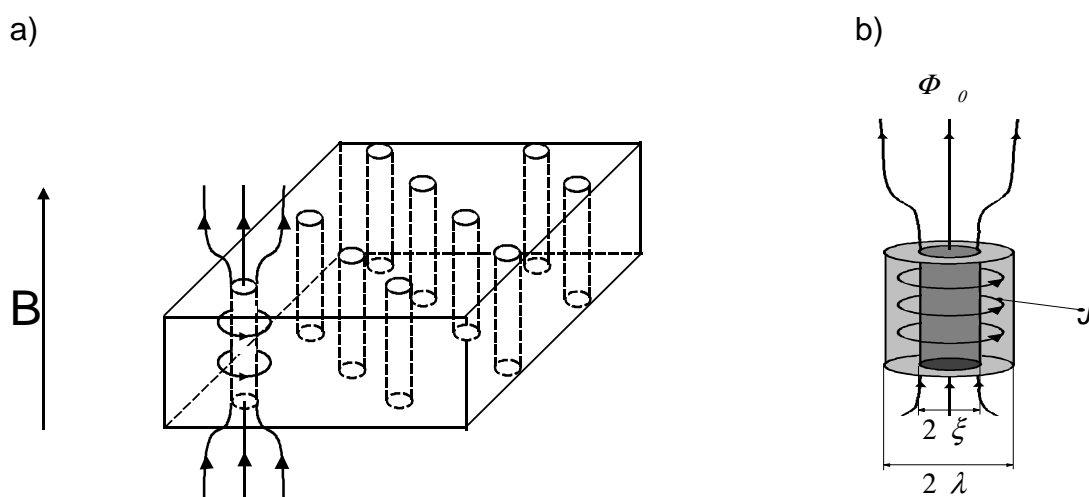


Rys. 1.8. Namagnesowanie nadprzewodnika II rodzaju w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego [P1].

1.3.2.1. Sieć Abrikosowa

Występowanie stanu mieszanego przewidziane zostało w 1957 roku przez Abrikosowa [16]. Abrikosow rozważał rozwiązania równań Ginzburga-Landaua, które są omówione w §1.4.1, równania (1,45) i (1.46). Stwierdził on, że różnica energii powierzchniowej pomiędzy stanem normalnym i nadprzewodzącym powyżej H_{c1} , staje się ujemna. W tych warunkach całkowita energia swobodna może być pomniejszona poprzez podział materiału na obszary będące w stanie normalnym i nadprzewodzącym. Stan normalny realizowany jest w postaci cylindrycznych obszarów, w których parametr porządku wzrasta od zera do jedności na odcinku t.zw. długości koherencji ξ . Wokół takiego obszaru krążą prądy nadprzewodzące niezbędne do wytworzenia kwantu strumienia pola magnetycznego $\Phi_0 = h/2e = 2,0678 \cdot 10^{-15}$ Wb zwanego **fluksonem** (rys. 1.9). Dlatego w literaturze polskiej ten obszar nazwano wirtem lub wortexem. Równowagowa gęstość wortexów w nadprzewodniku, dla dowolnego pola magnetycznego większego od H_{c1} , jest zdeterminowana przez siłę oddziaływania odpychającego dipol –dipol między wirami, która pojawia się w miarę ich zbliżania się do siebie. Siłę tę przeciwstawia się oddziaływanie z zewnętrznym polem magnetycznym, które dąży do „zacieśnienia” sieci wirów.

Na rysunku poniżej przedstawiono schematycznie sieć wortexów oraz strukturę prądowo-strumieniowo-polową pojedynczego wortexu.



Rys. 1.9. Schematyczne przedstawienie stanu mieszanego (a), i struktury prądowo-strumieniowo-polowej pojedynczego wortexu (b).

Matricon [17] i Fetter [18] pokazali, że trójkątna sieć worteksów ma najniższą energię w całym zakresie pól od H_{c1} do H_{c2} . Z tym przypadkiem mamy do czynienia, gdy rozważamy nadprzewodniki wysokotemperaturowe.

1.3.2.2. Źródła strat energii przy przepływie prądu przez nadprzewodnik w stanie mieszanym.

Przedstawiona na rys.1.8 krzywa namagnesowania nadprzewodnika II rodzaju odpowiada jedynie niewielkiej grupie nadprzewodników. Jest ona w całym obszarze stanu mieszanego całkowicie odwracalna. Wortexy przenikające próbkę mają pełną swobodę przemieszczania się w głąb próbki lub na zewnątrz w zależności od wielkości przyłożonego pola magnetycznego. Stan równowagowy zależy jedynie od wzajemnego oddziaływania wirów ze sobą. W konsekwencji płynięcie nawet niewielkiego prądu przez próbkę powoduje oddziaływanie tego prądu z wirami siłą Lorentza i straty energii na skutek ruchu tych wirów. Jest to określane jako tzw. płynięcie strumienia. Straty związane z płynięciem strumienia prowadzą do pojawienia się niezerowego oporu elektrycznego. W rzeczywistych materiałach istniejące domieszki, czy defekty prowadzą do pojawienia się w objętości próbki obszarów t.zw centrów zaczepiania (kotwiczenia) wirów (ang. pinning). Mechanizm zakotwiczenia wirów można wyjaśnić następująco:

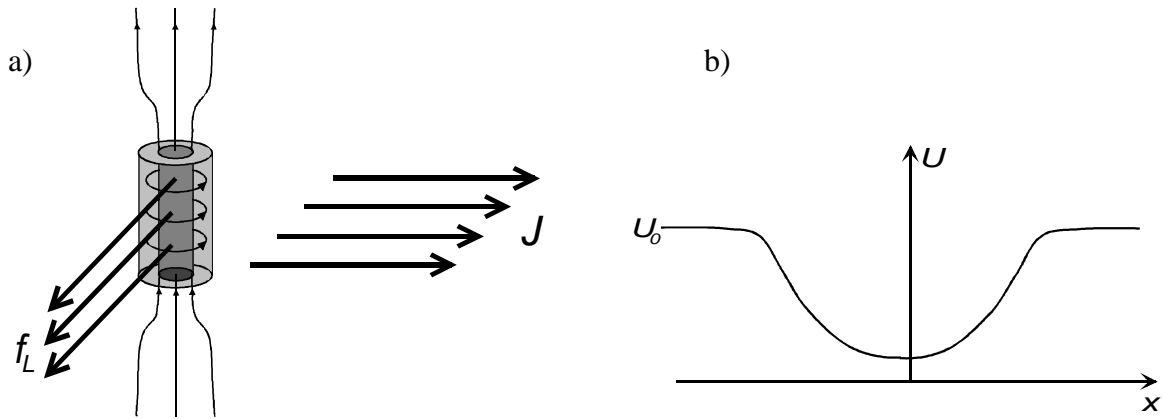
Jeżeli przez nadprzewodnik, znajdujący się w stanie mieszanym, płynie prąd prostopadły do wiru, wówczas na jednostkę długości pojedynczego wiru działa siła Lorentza:

$$\mathbf{f}_L = \mathbf{J} \times \Phi_0. \quad (1.23)$$

Siła działająca na jednostkę objętości sieci wirów jest równa:

$$\mathbf{F}_L = \mathbf{J} \times n\Phi_0 = \mathbf{J} \times \mathbf{B}. \quad (1.24)$$

Sile tej przeciwdziała siła **zaczepienia wirów F_p (siła „piningu”)**. Jeżeli F_L jest większa od F_p wówczas sieć wirów wprawiana jest w ruch. Wtedy sile F_L przeciwstawia się siła oporu lepkiego.



Rys.1.10. a) Siła jaką pole B działa na jednostkę długości izolowanego worteksu na skutek przepływu prąd o gęstości J , b) Zmiana potencjału wokół centrum zaczepienia wiru.

Gęstość przepływu wirów J_f zdefiniowana jest jako ilość wirów przepływająca przez jednostkę objętości w jednostce czasu i wynosi:

$$J_f \Phi_0 = \eta \mathbf{v}_L \quad (1.25)$$

gdzie η jest współczynnikiem lepkości. Zgodnie z równaniem Maxwella przepływowi temu towarzyszy wytworzenie pola elektrycznego o natężeniu E równym:

$$\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}_L. \quad (1.26)$$

Z powyższych dwóch wzorów i prawa Ohma otrzymujemy [19, 20]:

$$\rho_f = \frac{E}{J_f} = B \frac{\Phi_0}{\eta}. \quad (1.27)$$

ρ_f jest opornością właściwą związaną z przepływem wirów.

Ponieważ wiry zaczepione są w nadprzewodniku w obszarach o minimalnej energii potencjalnej tzw. „centrach pinigu”, dla temperatur większych od zera może wystąpić przepływ wirów spowodowany efektem tunelowania. Dzieje się tak w przypadkach, w których wysokość bariery potencjału U_0 jest wyższa od energii termicznej $k_B T$. Opór właściwy związany z tym efektem określony jest zależnością [21, 22]:

$$\rho_{TF}(T) \propto \rho_f \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right), \quad (1.28)$$

W trakcie płynięcia strumienia wirów rozpraszana jest energia. W takim stanie prąd nadprzewodzący nie może być transportowany bezstratnie.

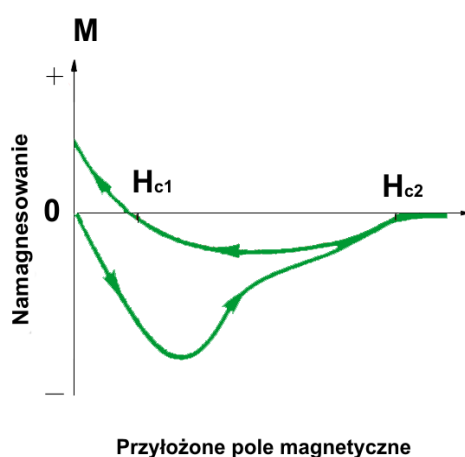
W rzeczywistych materiałach występuje szereg przypadkowo rozłożonych niejednorodności typu defekty punktowe, granice ziaren, granice zbliźniaczeń, dyslokacje, wtrącenia i inne. Defekty te wpływają na lokalne zaburzenie parametru porządku. Niejednorodności te oddziałują z siecią wirów. Oddziaływania te można opisać za pomocą potencjału U (rys. 1.10b).

1.3.2.3. Siła zaczepienia worteksów

Efektywne zaczepienie wirów występuje w przypadku odpowiednio elastycznej sieci. Jeżeli przez N_v oznaczmy liczbę centrów zaczepienia na jednostkę objętości a przez f_{max} maksymalną wartość gradientu potencjału U wówczas całkowita siła zaczepienia wirów na jednostkę objętości przyjmuje postać [23]:

$$F_p = \frac{2dN_v f_{max}^2}{8\pi\beta} \left(\frac{B}{\Phi_0} \right)^{3/2}, \quad (1.29)$$

gdzie: $2d$ jest średnim zasięgiem oddziaływania centrum zaczepienia na jeden wir, β jest parametrem sieci wirów, dla sieci trójkątnej $\beta = 1,1596$, B jest średnią wartością indukcji magnetycznej wewnątrz nadprzewodnika, Φ_0 jest kwantem strumienia magnetycznego. Mechanizm zaczepienie sieci wirów pozwala na bezstratny przepływ prądu transportowego w stanie mieszanym nadprzewodników II rodzaju. W pomiarach namagnesowania efekt ten przejawia się w postaci pętli histerezy (rys 1.11).



Rys.1.11. Nadprzewodnik II-go rodzaju – nieodwracalność namagnesowania

Płynięcie strumienia nie występuje zatem gdy siła piningu przewyższa siłę Lorentza. Zależy to od wielkości przepływającego prądu. Przez analogię do nadprzewodników I rodzaju, określa się krytyczną wartość prądu J_c , poniżej której płynący prąd nie traci energii (brak oporu). Należy wspomnieć, że mamy tu inne mechanizmy strat energii niż w nadprzewodnikach I rodzaju, inne więc są zależności J_c od temperatury i od pola magnetycznego. Dla $J < J_c$ nadprzewodnik jest w stanie metatrwałym, krzywa namagnesowania wykazuje histerezę. Istnienie histerezy jest warunkiem możliwości przepływu prądu bez strat. Im jest szersza, tym wyższa wartość prądu krytycznego. Jak widac na rys. 1.11, dla dużych pól magnetycznych niekoniecznie bliskich H_{c2} histereza się zwęża, a dla pewnego pola (tzw. **pole nieodwracalności**) krzywa staje się ponownie odwracalna – przepływ prądu nadprzewodzącego jest niemożliwy. Pomiar pętli histerezy przedstawiono w §4.1.

1.3.2.4. Model stanu krytycznego

Podstawowym założeniem modelu stanu krytycznego wprowadzonego przez C. Beana [24, 25] i H. Londona [26] do opisu właściwości magnetycznych nadprzewodników II rodzaju jest krążenie makroskopowego prądu ekranującego wewnątrz o gęstości krytycznej $J_c(B_i)$, gdy próbka znajdzie się w polu magnetycznym. B_i jest lokalną wartością indukcji magnetycznej wewnątrz próbki. Innym z założeń tego modelu jest mała wartość pierwszego pola krytycznego. Wynika to z postulatu Mendelssohna [27] opisującego nadprzewodniki II rodzaju jako włóknistą sieć, w której rozmiary włókien są porównywalne z Londonowską głębokością wnikania λ . Słuszność tego postulatu potwierdzona została przez Mapothera [28] na podstawie pomiarów dokonanych na próbce ołowiu z wymuszoną strukturą ziarnistą. Również ceramiczne, wysokotemperaturowe nadprzewodniki charakteryzują się strukturą ziarnistą dobrze widoczną na zdjęciach mikroskopowych (rys.2.15-2.21). Założenie o zerowym pierwszym polu krytycznym oznacza, że pole magnetyczne wnika do próbki już od najmniejszych wartości.

Model opisujący wnikanie pola magnetycznego do wnętrza próbki nadprzewodzącej został zaproponowany przez Beana [24,25]. Opisał on krzywe namagnesowania i pętlę histerezy nadprzewodnika przy założeniu, że gęstość prądu krytycznego J_c nie zależy od indukcji magnetycznej B_i .

1.3.2.5. Model Beana

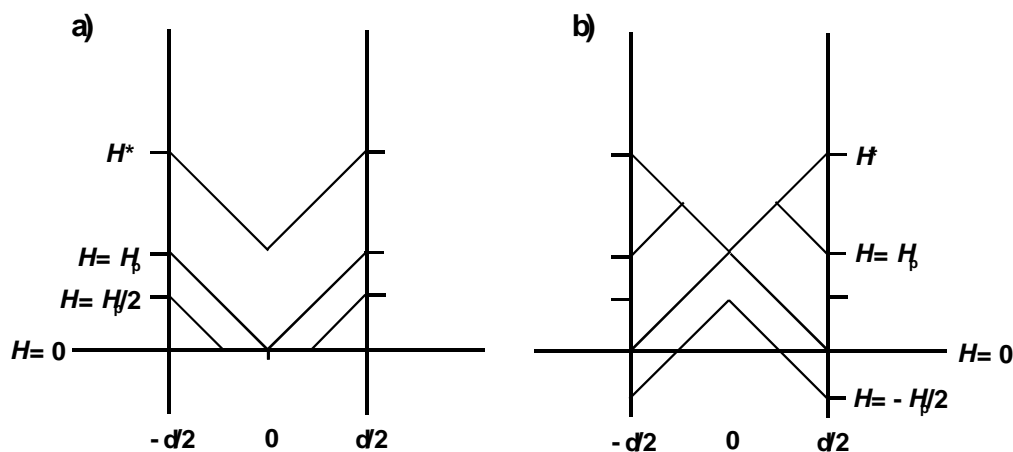
Rozważmy próbkę w kształcie nieskończenie długiej płytki o grubości d , do której przyłożone jest pole H równoległe do jej płaszczyzny (rys. 1.12). Pole zaczyna wnikać do wnętrza próbki na głębokość x_0 określoną przez warunek:

$$\frac{dH}{dx} = J_c. \quad (1.30)$$

Z tego warunku wynika, że x_0 jest równe:

$$x_0 = \frac{H}{J_c}. \quad (1.31)$$

Jeżeli $H \geq H_p = J_c d/2$, to pole wnika do całej próbki (rys.1.12a). Poniżej tego pola środek materiału jest ekranowany. Jeżeli zmniejszamy pole od wartości H^* do H_p to mamy do czynienia z sytuacją przedstawioną na rys.1.12b. Po zredukowaniu natężenia pola do zera w próbce ciągle uwięziony jest strumień magnetyczny. Dopiero przyłożenie pola $H = -H_p/2$ doprowadza do sytuacji, w której średni strumień wewnątrz próbki jest równy zero.



Rys. 1.12. Profil indukcji magnetycznej we wnętrzu nadprzewodnika: a) gdy zewnętrzne pole wzrasta, b) gdy zewnętrzne pole maleje.

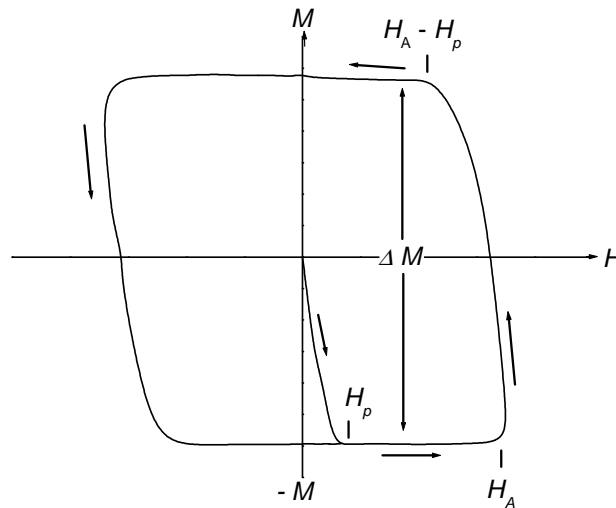
Wyznaczając indukcję magnetyczną B_i w próbce w funkcji x możemy obliczyć średnie namagnesowanie M próbki:

$$M(H) = \frac{B(H)}{\mu_0} - H, \quad (1.32)$$

gdzie $B(H)$ jest średnią indukcją magnetyczną wewnątrz materiału:

$$B(H) = \frac{2}{d} \int_0^{d/2} B_i(x) dx. \quad (1.33)$$

Typowa, obliczona z modelu Beana pętla histerezy dla nadprzewodnika II rodzaju pokazana jest na rys. 1.13



Rysunek 1.13. Typowa pętla histerezy namagnesowania dla nadprzewodnika II rodzaju gdy $H_A > H^*$.

Ze skoku namagnesowania ΔM , pomiędzy wartością mierzoną w polu rosnącym i malejącym i ze wzoru (1.30) można wyznaczyć zależność $J_c(H)$:

$$J_c = \frac{2\Delta M}{d}. \quad (1.34)$$

Jednak wyniki eksperymentalne pokazują, że szerokości pętli histerezy ΔM zależą od H i w związku z tym J_c również zależy od natężenia pola H , co pozostaje w sprzeczności z założeniami modelu Beana.

Uwagi do modelu Bean'a:

- 1) W odróżnieniu od londonowskiego mechanizmu wnikania pola magnetycznego do wnętrza próbki, w modelu Beana gradient pola magnetycznego względem głębokości jest stały i nie zależy od pola magnetycznego.
- 2) Wzór (1.34) wyprowadzony został dla płytki płaskiej o grubości d . Dla innych kształtów wzór na prąd krytyczny różni się o stałą.

- 3) Wzór (1.34) zakłada efekty rozmiarowe. Jeżeli J_c nie zależy od grubości próbki, skok namagnesowania powinien być do niej proporcjonalny.
- 4) J_c w istocie maleje z polem magnetycznym, więc gradient pola jest największy w środku próbki a najmniejszy na jej brzegu. Z metody Beana możemy więc obliczyć jego wartość uśrednioną po grubości próbki. Jeżeli więc wyznaczamy gęstość prądu w zerowym polu, jej wartość wyliczona ze wzoru Beana jest zaniżona.
- 5) Dla próbek dostatecznie cienkich pole pełnego wnikania H_p nie jest duże, więc w związku z tym zmiana gradientu pola ze wzrostem głębokości nie jest duża. Wzór Beana „działa” poprawnie.
- 6) Model Beana wykorzystuje się w tej pracy do wyznaczania gęstości prądów krytycznych z pomiarów podatności zmiennoprądowej. Wzór (1.34) przekształca się do (patrz § 3.4.2- wzór (3.12)):

$$J_c = \frac{2H_{ac}}{d} \quad (1.35)$$

gdzie H_{ac} jest amplitudą zmiennego pola magnetycznego. Temperaturę wyznacza się z położenia piku części urojonej podatności dynamicznej, przy założeniu, że w tym momencie następuje pełne wnikanie pola do środka próbki – pole H_{ac} identyfikuje się z polem pełnego wnikania H_p do środka próbki [29, 30].

Inne modele stanu krytycznego uwzględniają zależność gęstości prądu krytycznego od pola wewnętrznego H_i . Model Kima – Andersona [31-33] przyjmuje zależność :

$$J_c(T, H_i) = \frac{J_c(T)}{(1 + H_i / H_0)}, \quad (1.36)$$

gdzie H_0 jest stałą charakterystyczną dla danego materiału, którą można wyznaczyć doświadczalnie. Model ten opisuje dobrze właściwości konwencjonalnych nadprzewodników, daje jednak zawyżone wyniki na wartość krytyczną prądu. W przypadku, gdy $H_0 \gg H_i$, wzór (1.36) można rozwinąć [34] i otrzymujemy wtedy zależność:

$$J_c(T, H_i) = J_c(T)(1 - H_i / H_0) . \quad (1.37)$$

Badania rozkładu gęstości strumienia magnetycznego w nadprzewodnikach II rodzaju doprowadziły do wzoru potęgowego [35]:

$$J_c(T, H_i) = J_c(T)(1 - H_i / H_0)^n . \quad (1.38)$$

Jeszcze inny model przewiduje eksponencjalny spadek gęstości prądu w funkcji pola wewnętrznego [36]:

$$J_c(T, H_i) = J_c(T) \exp(-H_i / H_0). \quad (1.39)$$

Jakościowo wszystkie powyższe modele zadowalająco oddają dane doświadczalne, jednak ilościowa zgodność występuje jedynie w pewnym zakresie pól lub dla wybranych materiałów.

W tej pracy zależności prądu krytycznego od temperatury i od pola przedstawione są w §4.2 i stanowią jedną z dwu głównych części pracy obok wyników dotyczących głębokości wnikania pola magnetycznego (§4,3).

1.4. Teoria Ginzburga – Landaua. Głębokość wnikania.

W roku 1950 V. Ginzburg i L. Landau [37] zaproponowali fenomenologiczną teorię nadprzewodnictwa, która pozwala na opisanie nadprzewodników wysokotemperaturowych.

Przejście od stanu normalnego do stanu nadprzewodzącego, zachodzące w temperaturze krytycznej T_c w zerowym polu magnetycznym, jest przejściem fazowym drugiego rodzaju. Występuje skok (nieciągłość) ciepła właściwego w temperaturze T_c , związany z pochodną po temperaturze termodynamicznego pola krytycznego w T_c . Model Londonów nie stosuje się dla przypadków, gdy liczba elektronów nadprzewodzących n_s się zmienia. Problem ten próbuje rozwiązać teoria Ginzburga – Landaua (G-L), która jest ogólniejszym ujęciem łączącym n_s z parametrami takimi, jak wielkość przyłożonego pola, czy prądu płynącego przez nadprzewodnik. Wykorzystuje ona ogólną landauowską teorię przejść fazowych drugiego rodzaju. Teoria G-L wyprowadza stałe materiałowe głębokość wnikania λ_{GL} , zasięg (długość) koherencji ξ_{GL} , oraz termodynamiczne pole krytyczne H_c . Są one związane ze sobą tak, że jedną z tych stałych można wyznaczyć za pomocą dwu pozostałych. Teoria G-L pozwoliła przewidzieć istnienie nadprzewodników II rodzaju.

W tym podrozdziale przedstawiono elementy tej teorii, aby uzasadnić temperaturową zależność prądu krytycznego stosowaną powszechnie.

1.4.1 Krótki opis teorii G-L

Różnica gęstości energii swobodnej dla stanu nadprzewodzącego i normalnego w przejściu zgodnie z ogólną teorią przejść fazowych Landaua opisana jest zależnością:

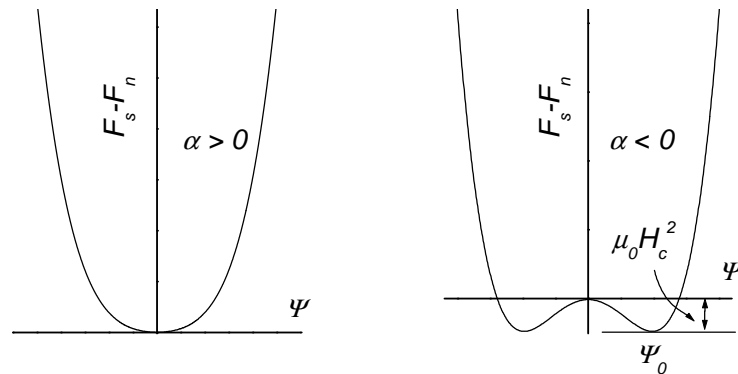
$$F_s(\mathbf{r}, T) - F_n(\mathbf{r}, T) = \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4, \quad (1.40)$$

gdzie: $F_s(\mathbf{r}, T)$ i $F_n(\mathbf{r}, T)$ są gęstościami energii swobodnej w punkcie \mathbf{r} i temperaturze T odpowiednio dla stanu nadprzewodzącego i normalnego a

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}) = n_s(\mathbf{r})^{1/2} e^{i\varphi(\mathbf{r})} \quad (1.41)$$

$|\Psi|^2$ jest zespolonym skalarom nazywanym **parametrem porządku** (gęstością nośników nadprzewodnictwa), φ jest fazą funkcji Ψ a α i $\beta > 0$ to stałe. W teorii Landaua przyjmuje się, że $\alpha = a(T - T_c)$, gdzie stała $a > 0$.

Na rysunku 1.14 zgodnie z (1.40) przedstawiona jest zależność różnicy energii swobodnej od parametru porządku.



Rys. 1.14. Różnica gęstości energii swobodnej $F_s - F_n$ w zależności od wartości parametru porządku Ψ w przypadkach gdy $\alpha > 0$ i $\alpha < 0$.

Moduł parametru porządku $|\Psi^* \Psi|$ traktowany może być jako gęstość elektronów nadprzewodzących w punkcie \mathbf{r} . Parametr porządku $\Psi \neq 0$ w stanie nadprzewodzącym i równy zero w stanie normalnym. Natomiast gradient fazy $\varphi(\mathbf{r})$ związany jest z prądem nadprzewodzącym, płynącym w nadprzewodniku poniżej temperatury T_c , poprzez zależność $\mathbf{v} = (\hbar/m) \nabla \varphi$, gdzie \mathbf{v} jest prędkością nośników a m masą ładunku nadprzewodzącego.

Ginzburg i Landau [37] zastosowali następującą postać funkcji Helmholtza:

$$F_s(\mathbf{r}, T) - F_n(\mathbf{r}, T) = \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + \frac{1}{2m} |(-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})\Psi|^2 + \frac{\mu_0 \mathbf{h}^2}{2}, \quad (1.42)$$

gdzie \mathbf{A} jest potencjałem wektorowym pola magnetycznego. Związany on jest z zewnętrznym polem magnetycznym i prądem nadprzewodzącym, który płynie wewnątrz nadprzewodnika.

Korzystając z definicji Ψ , wzoru (1.41), oraz z zależności:

$$\mathbf{v}_s = \frac{1}{m} (\hbar\nabla\varphi - 2e\mathbf{A}), \quad (1.43)$$

otrzymujemy:

$$F_s(\mathbf{r}, T) - F_n(\mathbf{r}, T) = \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + \frac{\hbar}{2m} (\nabla|\Psi|)^2 + \frac{1}{2} |\Psi|^2 m \mathbf{v}_s^2 + \frac{\mu_0 \mathbf{h}^2}{2}. \quad (1.44)$$

W celu określenia wszystkich termodynamicznych i elektrodynamicznych właściwości nadprzewodnika musimy określić zależności Ψ i \mathbf{A} . Poprzez minimalizację powyższego równania względem tych zmiennych otrzymujemy:

$$\alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{2m} (i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})^2\Psi = 0, \quad (1.45)$$

$$\mathbf{J} = \text{rot}\mathbf{h} = \frac{e}{m} [\Psi(-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})\Psi] \quad (1.46)$$

Powyższe równania, nazwane **równaniami Ginzburga – Landaua (GL)**, pozwalają na wyznaczenie szeregu parametrów charakteryzujących stan nadprzewodzący.

1.4.2. Pola krytyczne

Dla nadprzewodników II rodzaju określa się też tzw. **termodynamiczne pole krytyczne** (na rysunku 1.8 oznaczone przez H_c). Jest to pole krytyczne hipotetycznego nadprzewodnika I rodzaju dla którego pole pod krzywą $M(H)$ jest równe polu pod krzywą $M(H)$. Zachodzi tu zależność: $H_{c1} < H_c < H_{c2}$.

Teoria G-L również wyprowadza pojęcie termodynamicznego pola krytycznego. Rozwiązując równanie (1.44) ze względu na parametr porządku dla przypadku zerowego pola magnetycznego otrzymujemy rozwiązanie dla $T < T_c$, to jest dla ujemnego $\alpha = a(T - T_c)$. Wówczas:

$$|\Psi_0|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}, \quad (1.47)$$

a różnica energii swobodnej w stanie nadprzewodzącym i normalnym wynosi:

$$F_s(T,0) - F_n(T,0) = -\frac{\alpha^2}{2\beta}, \quad (1.48)$$

Żądając spełnienia warunku równości potencjału Gibbsa w stanie normalnym G_n i w stanie nadprzewodzącym G_s w temperaturze poniżej T_c ,

$$G_n(T, H_c) = G_s(T, H_c), \quad (1.49)$$

i korzystając z tego, że $dG = \mu_0 M dH$, gdzie M jest namagnesowaniem, a H_c jest *termodynamicznym polem krytycznym*, otrzymujemy:

$$G(T, H_c) = G(T, 0) - \int_0^{H_c} \mu_0 M dH. \quad (1.50)$$

W fazie nadprzewodzącej $M = -H$, zatem:

$$G_s(T, H_c) = G_s(T, 0) + \frac{\mu_0 H_c^2}{2}. \quad (1.51)$$

W stanie normalnym podatność magnetyczna jest mała, dlatego też można przyjąć:

$$G_n(T, H_c) \cong G_n(T, 0). \quad (1.52)$$

W związku z powyższym:

$$G_n(T, 0) - G_s(T, 0) = \frac{\mu_0 H_c^2}{2}. \quad (1.53)$$

Wstawiając ten wynik do równania (1.48) otrzymujemy:

$$\mu_0 H_c = \frac{\alpha^2}{2\beta}. \quad (1.54)$$

Formuły na górne i dolne pole krytyczne oraz ich temperaturowe zależności w oparciu o tę teorię opracowano w dalszych pracach Abrikosova i Gorkova [38-40]. Stąd tę rozwiniętą teorię nazywa się teorią GLAG. Użyteczne formuły najlepiej zebrano w późniejszej pracy [41]. Nie będą tutaj omawiane ponieważ nie są wykorzystywane w tej pracy.

Inną wielkością charakteryzującą stan nadprzewodzący jest głębokość wnikania pola magnetycznego.

1.4.3. Głębokość wnikania pola magnetycznego λ_{GL} .

Wielkość tę można wyznaczyć na podstawie zależności (1.46), przy założeniu, że nadprzewodnik umieszczony jest w słabym polu magnetycznym i można zaniedbać zmienność parametru porządku. Wówczas równanie (1.46) przyjmuje postać:

$$\mathbf{J} = \text{rot} \mathbf{h} = -\frac{4e^2}{m} \mathbf{A} |\Psi|^2 \quad (1.55)$$

Podstawiając, dla par Coopera, $n_s = 4/|\Psi_0|^2$, otrzymujemy:

$$\mu_0 \text{rot} \mathbf{h} = -\frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \mathbf{A}. \quad (1.56)$$

Zgodnie z równaniem (1.9) otrzymujemy wyrażenie na głębokość wnikania:

$$\lambda^2 = \frac{m}{\mu_0 n_s e^2} = \frac{m}{\mu_0 4 |\Psi_0|^2 e^2}, \quad (1.57)$$

Ponieważ $|\Psi_0|$ dąży do zera w miarę zbliżania się do T_c to głębokość wnikania zmierza do nieskończoności. W temperaturze T_c pole magnetyczne przenika próbkę całkowicie.

1.4.4. Zasięg koherencji ξ .

Zasięg koherencji jest długością, na której gęstość nośników nadprzewodzących (parametr porządku) maleje do zera. W zerowym polu magnetycznym, można wyznaczyć go z pierwszego równania Ginzburga-Landaua (1.45). Otrzymujemy wtedy:

$$-\frac{\hbar d^2 \Psi}{2m dx^2} + \alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi = 0. \quad (1.58)$$

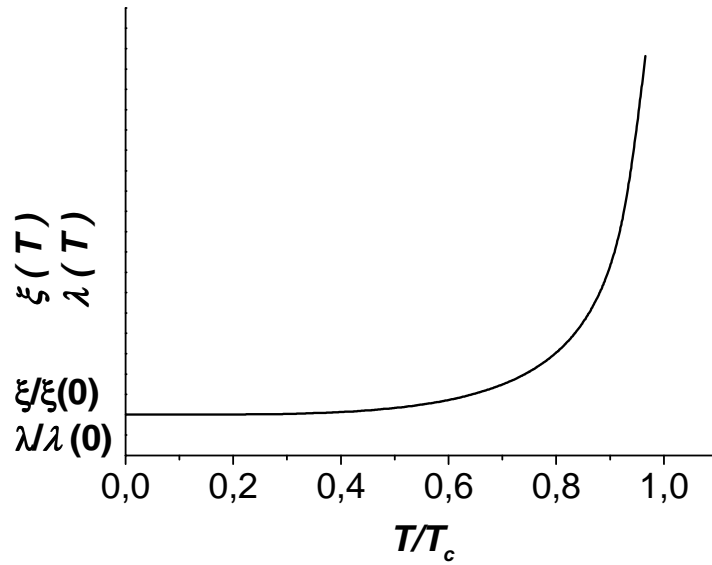
Rozwiązanie tego równania zależy tylko od $x/\xi(T)$. ξ zdefiniowane jest jako:

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar}{2m|\alpha|}. \quad (1.59)$$

Ponieważ głębokość wnikania zależy od temperatury według wzoru (1.15), a długość koherencji powinna mieć taką samą temperaturową zależność, więc jej zależność temperaturowa wyraża się podobnym wzorem :

$$\xi(T) = \xi(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right)^{-1/2}, \quad (1.60)$$

gdzie $\xi(0)$ jest długością koherencji w $T = 0$ K. zależność ta pokazana jest na rysunku 1.15. poniżej.



Rys. 1.15. Zależność głębokości wnikania λ i długości koherencji ξ od zredukowanej temperatury.

Zarówno głębokość wnikania jak i długość koherencji zależą od temperatury. Jedynym stałym, niezależnym od temperatury parametrem jest **parametr Ginzburga-Landaua κ** będący stosunkiem tych wielkości:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi}. \quad (1.61)$$

Parametry α i β występujące w równaniu (1.44) dadzą się przedstawić za pomocą H_c i λ poprzez:

$$\alpha = -\frac{4e^2}{m} \mu_0^2 H_c^2 \lambda^2, \quad (1.62)$$

$$\beta = \left(\frac{4e^2}{m}\right)^2 \mu_0^3 H_c^2 \lambda^4. \quad (1.63)$$

Przedstawione powyżej wielkości charakteryzujące stan nadprzewodzący powiązane są ze sobą zależnością:

$$H_c(T) \lambda(T) \xi(T) = \frac{\hbar}{2\sqrt{2}e\mu_0} = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{2}\pi\mu_0} = const. \quad (1.64)$$

Przejście fazowe ze stanu nadprzewodzącego w stan normalny zachodzące w zewnętrznym polu magnetycznym, w temperaturze poniżej T_c , dzieli materiały nadprzewodzące na dwie kategorie: nadprzewodniki I i II rodzaju:

- a) jeżeli $\kappa < 1/\sqrt{2}$ to w malejącym polu nadprzewodnictwo pojawia się w polach niższych od H_c i towarzyszy mu całkowite wypchnięcie strumienia magnetycznego z próbki – nadprzewodnik rodzaju
- b) dla $\kappa > 1/\sqrt{2}$, nadprzewodnictwo pojawia się w polach niższych od H_{c2} . Wypchnięcie strumienia magnetycznego jest niecałkowite i mamy do czynienia z nadprzewodnikiem II rodzaju.

1.4.5. Temperaturowa zależność prądu krytycznego.

Teoria G-L przynosi oszacowanie maksymalnego prądu krytycznego, jaki może przemieścić nadprzewodnik II rodzaju. Zniszczenie nadprzewodnictwa miało by nastąpić wówczas, gdy energia dostarczona do nadprzewodnika na skutek przepływu prądu (utożsamiana z energią kinetyczną elektronów) była by większa niż zysk energetyczny związany z przejściem do stanu nadprzewodnictwa. Otrzymujemy wówczas wyrażenie na gęstość prądu krytycznego od temperatury (w układzie cgs) [P4]

$$J_c = \frac{cH_c(T)}{3\sqrt{6}\pi\lambda(T)}. \quad (1.65)$$

Po uwzględnieniu zależności $\lambda(t) \sim (1-t^4)^{-1/2}$ oraz $H_c(t) \sim 1-t^2$, gdzie H_c jest termodynamicznym polem krytycznym, natomiast $t = T/T_c$, otrzymujemy w pobliżu T_c przybliżoną zależność prądu krytycznego od temperatury jako $J_c \sim (1-t)^{3/2}$. W ogólniejszym przypadku zależność tę wyraża się wzorem

$$J_c(t) = J_c(0)(1-t)^n, \quad (1.66)$$

w którym wykładnik potęgowy n niekoniecznie musi być równy 3/2. Prąd krytyczny dla którego wyprowadzono tę zależność nazywa się obecnie prądem rozrywania par Coopera (por. § 1.5). W rzeczywistych przypadkach siła piningu w nadprzewodnikach nie jest na tyle wysoka aby osiągnąć prądy rozrywania par. Mierzone prądy krytyczne są co najmniej o jeden rząd wielkości niższe niż szacowane prądy rozrywania par. Nie mniej jednak tak wyznaczone prądy krytyczne dopasowuje się funkcją potęgową opartą o zależność (1.66). Wykładnik potęgi tej funkcji stanowi parametr dopasowania i na ogół różni się nieco od 3/2, ale nie jest

to różnica dramatyczna. Jego wartość odzwierciedla inne czynniki, które nie były brane pod uwagę przy wyprowadzaniu zależności teoretycznej, takie jak siła piningu, zachowanie sieci wortexów w nadprzewodniku w różnych temperaturach. Należy także dodać, że podobną temperaturową zależność $J_c(T)$ można wyprowadzić z modelu Londonów, który przynosi podobną do wzoru (1.65) zależność prądu krytycznego od temperatury: $J_{cL}(T) = H_c(T) / \lambda(T)$ (por. [P1], str 89)

Uwaga końcowa: W tej pracy zależność (1.66) jest podstawą przeprowadzonych dopasowań $J_c(T)$.

1.5. Elementy teorii BCS

Prace A. Abrikosova, J. Bardeena, L. Coopera i R. Schrieffera [16, 42] wprowadziły pełną mikroskopową teorię nadprzewodnictwa nazwaną później teorią BCS. W tej teorii rozważane jest oddziaływanie gazu elektronów przewodnictwa z drganiami sieci krystalicznej. Wypadkowe oddziaływanie w niskich temperaturach może prowadzić do utworzenia stanu związanego dwóch elektronów. Parę takich elektronów określa się jako parę Coopera. W uproszczeniu wiązanie takie realizuje się w ten sposób, że jeden elektron poruszając się poprzez sieć deformując ją powoduje polaryzację dodatnio naładowanych jonów sieci wokół toru swojego ruchu. Ta polaryzacja oddziałuje z kolei na inny elektron o przeciwnie skierowanym wektorze falowym i przeciwnym spinie. W rezultacie powstaje kondensat par elektronów, które są ze sobą silnie skorelowane. Jeżeli wprowadzi się w spójny ruch zespół takich wzajemnie skorelowanych elektronów, ruch ten będzie kontynuowany bez strat energii. Teoria ta jest podstawą do zrozumienia nadprzewodnictwa w nadprzewodnikach „konwencjonalnych”. W nadprzewodnikach wysokotemperaturowych nie oddziaływanie elektron – fonon, a raczej inne oddziaływania, np. magnetyczne, miałyby być przyczyną parowania elektronów (np. J. Spałek [43] i prace tam cytowane), to jest ono punktem odniesienia dla ciągle podejmowanych prób pełnego zrozumienia mechanizmu nadprzewodnictwa. Pojawiły się też ciekawe prace dotyczące nowych mechanizmów tzw. nadprzewodnictwa dziurawego w WTN [44,45].

Podstawą teorii BCS było odkrycie Coopera [46], który wykazał, że jeżeli założyć istnienie słabego oddziaływania przyciągającego między elektronami stan podstawowy gazu elektronowego staje się niestabilny. Mechanizm prowadzący do takiego oddziaływania

przedyskutowany został wcześniej przez Fröhlicha [47]. Zauważył on, że elektron, obdarzony ujemnym ładunkiem, podczas swojego ruchu zaburza strukturę naładowanych dodatnio rdzeni atomowych. Zaburzenie to powoduje polaryzację sieci i jest źródłem siły przyciągającej dla innego elektronu. W ten sposób pojawia się słabe przyciąganie między elektronami. Odległość dwóch elektronów oddziaływujących za pośrednictwem sieci jest rzędu 100 Å, natomiast oddziaływanie kulombowskie jest ekranowane już w odległości kilku angstromów. Dlatego też oddziaływanie kulombowskie może być zdominowane przez oddziaływanie przyciągające elektronów. Deformacje sieci można opisać jako superpozycję fononów. Fonony te są emitowane i pochłaniane przez oddziaływujące elektrony. Elektrony zmieniają swoje wektory falowe w taki sposób, że całkowity ich pęd jest zachowany:

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2 = \mathbf{K}. \quad (1.67)$$

\mathbf{k}_1 i \mathbf{k}_2 są wektorami falowymi elektronów przed oddziaływaniem, wielkości „primowane” są wektorami falowymi po oddziaływaniu, \mathbf{K} jest całkowitym wektorem falowym. Oddziaływanie przyciągające osiąga maksimum dla $\mathbf{K} = 0$. W związku z tym wystarczy wziąć pod uwagę przypadek $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}$. Ruch takiej pary elektronów opisany jest dwucząstkową funkcją falową $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ spełniającą dwuelektronowe równanie Schrödingera:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} [\nabla_1^2 + \nabla_2^2] \Psi_o(\underline{r}) + V(\underline{r}) \Psi_o(\underline{r}) = (2E_F - \delta E) \Psi_o(\underline{r}), \quad (1.68)$$

gdzie ∇_1^2 i ∇_2^2 działają na współrzędne elektronu 1 i elektronu 2, dając $\nabla_1^2 \Psi = -k^2 \Psi$ i $\nabla_2^2 \Psi = -k^2 \Psi$, $V(r)$ jest potencjałem przyciągającym pomiędzy dwoma elektronami, E_F jest energią Fermiego i δE zmianą energii całkowitej z powodu siły przyciągania elektronów w parze. Można napisać $2E_F - \delta E = E$, jest całkowitą energią pary. Cooper poszukiwał dwucząstkowej funkcji falowej Ψ_o aby opisać taką parę elektronów dodanych nieco powyżej powierzchni Fermiego. Na podstawie stosunkowo prostych (Blocha) argumentów można pokazać, że najniższy stan energetyczny pary elektronów jest wtedy gdy para ma pęd równy zero, tj kiedy dwa elektrony mają równe i przeciwne pędy. To sugeruje, że Ψ_o musi być:

$$\Psi_o(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \sum_k g_k e^{i\mathbf{k} \cdot \underline{r}_1} e^{-i\mathbf{k} \cdot \underline{r}_2} \quad (1.69)$$

gdzie g_k jest amplitudą prawdopodobieństwa znalezienia jednego elektronu z pędem $\hbar \mathbf{k}$ i związanego z nim elektronu z pędem $-\hbar \mathbf{k}$. Oczywiście $g_k = 0$ dla $|k| < k_F$ gdzie k_F jest pędem Fermiego, ponieważ wszystkie stany poniżej k_F są zajęte. Po wstawieniu postulowanej

funkcji do równania Schrödingera i założeniu, że jeśli potencjał V istnieje, to jest parowanie a jeśli nie, to parowania nie ma. Energia E pary elektronów może być wyliczona:

$$E \approx 2E_F - 2\hbar\omega_c \exp\left(\frac{-2}{N(E_F)V}\right) \quad (1.70)$$

Czyli istnieje **stan związany pary** z ujemną (mniejszą) energią w stosunku do energii Fermiego E_F wytworzony całkowicie przez elektrony z $k > k_F$, tj z energiami kinetycznymi większymi niż E_F . Iloczyn $N(E_F)V$ nazwano stałą sprzężenia elektron-fonon:

$$\lambda_{ep} = N(E_F)V / 2 \quad (1.71)$$

λ_{ep} może zostać oszacowane z obliczeń struktury pasmowej. Ze wzoru (1.70) wynika, że oszacowanie energii przerwy nadprzewodzącej można zapisać w formie:

$$\Delta \approx 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda_{ep}}\right) \approx k_B T_c, \quad (1.72)$$

a dokładnie $2\Delta(0) = 3.5 k_B T_c$.

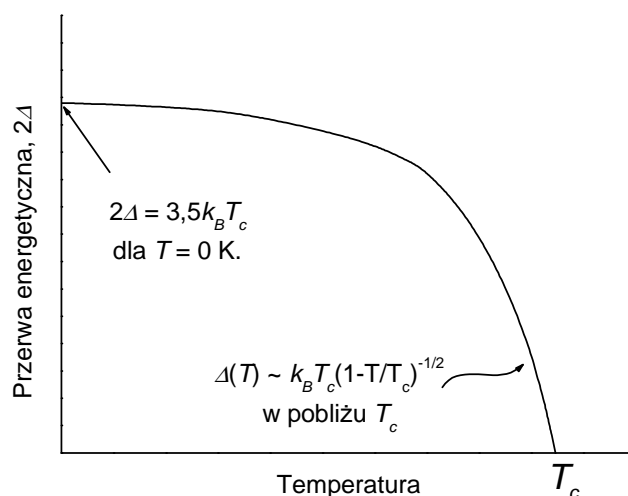
Różnica energii w stanie normalnym E_n i w stanie nadprzewodzącym E_s wynosi:

$$E_n - E_s = \frac{1}{2} N(E_F) \Delta^2. \quad (1.73)$$

Utworzenie stanu wzbudzonego wymaga minimalnej energii E_{min} równej

$$E_{min} = 2\Delta. \quad (1.74)$$

W widmie wzbudzeń stanu nadprzewodzącego istnieje przerwa o szerokości 2Δ , związana z energią potrzebną do rozerwania pary Coopera. Zależność szerokości tej przerwy od temperatury przedstawiona jest na wykresie poniżej.



Rys. 1.16. Zależność przerwy energetycznej 2Δ w nadprzewodnikach od temperatury [P6].

Przerwa energetyczna odgrywa istotną rolę w zjawisku Josephsona, które ma znaczący wpływ na przebieg procesu magnesowania ceramicznych nadprzewodników wysokotemperaturowych.

1.6. Zjawisko Josephsona

W WTN obszary międzyziarnowe modeluje się czaem jako system złącz Josephsona.

1.6.1. Opis zjawiska

W roku 1962 B. Josephson [48] przewidział istnienie zjawisk kwantowych, które powinny wystąpić przy tunelowaniu prądu nadprzewodzącego przez cienką ($\sim 10 \text{ \AA}$) warstwę izolatora. Potwierdzenie doświadczalne nastąpiło już rok później. Zjawisko to nazywane efektem Josephsona stanowi podstawę elektroniki nadprzewodnikowej.

W przypadku, w którym dwa nadprzewodniki oddzielone są od siebie cienką warstwą izolatora lub metalu to z jednego nadprzewodnika do drugiego mogą tunelować pary Coopera. Jeżeli temperatura jest dostatecznie niska to możemy rozważać tylko elektrony obsadzające stan podstawowy BCS. Pary Coopera po obu stronach warstwy izolującej opisane są funkcjami falowymi Ψ_1 i Ψ_2 . Ponadto zakładamy, że nadprzewodniki po obu stronach złącza wykonane są z tego samego materiału. Wówczas równania Schrödingera po obu stronach bariery mają postać [48]:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = H_1 \Psi_1 + T \Psi_2, \quad (1.75)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = H_2 \Psi_2 + T \Psi_1, \quad (1.76)$$

gdzie H_1 i H_2 są hamiltonianami dla nadprzewodników 1 i 2 po obu stronach bariery, T jest stałą opisującą sprzężenie nadprzewodników. Ψ_1 i Ψ_2 nie znikają całkowicie w obszarze drugiego nadprzewodnika, dlatego też wyrazy $T\Psi_1$ i $T\Psi_2$ dają wkład do całkowitej energii. Jeżeli przyłożymy do złącza napięcie U i wybierzemy zero na skali energii w połowie odległości między energiami stanów podstawowych w obu nadprzewodnikach równania (1.75), (1.76) przyjmą postać:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = eU \Psi_1 + T \Psi_2, \quad (1.77)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = -eU\Psi_2 + T\Psi_1. \quad (1.78)$$

Postulowane rozwiązania na Ψ_1 i Ψ_2 można przedstawić w postaci:

$$\Psi_1 = \sqrt{n_{c1}} \exp(i\varphi_1), \quad (1.79)$$

$$\Psi_2 = \sqrt{n_{c2}} \exp(i\varphi_2), \quad (1.80)$$

gdzie φ_1 i φ_2 są fazami funkcji falowych BCS w dwóch nadprzewodnikach. Podstawiając powyższe funkcje do równań (1.77) i (1.78) dostajemy:

$$\frac{\partial n_{c1}}{\partial t} = \frac{2}{\hbar} T \sqrt{n_{c1} n_{c2}} \sin(\varphi_2 - \varphi_1), \quad (1.81)$$

$$\frac{\partial n_{c2}}{\partial t} = -\frac{2}{\hbar} T \sqrt{n_{c1} n_{c2}} \sin(\varphi_2 - \varphi_1), \quad (1.82)$$

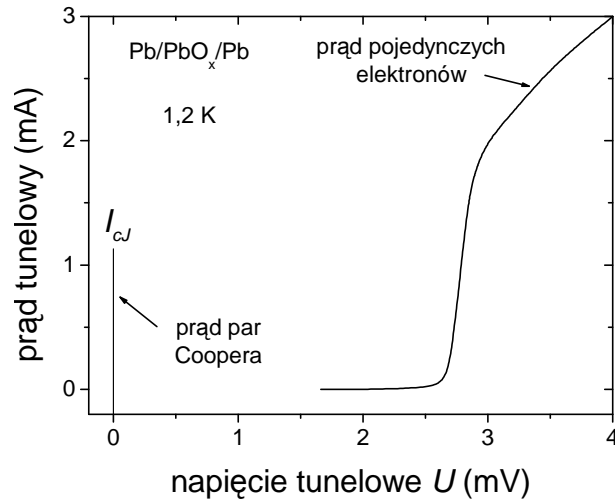
$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = -\frac{1}{\hbar} T \sqrt{\frac{n_{c2}}{n_{c1}}} \cos(\varphi_1 - \varphi_2) - \frac{qU}{2\hbar}, \quad (1.83)$$

$$\frac{\partial \varphi_2}{\partial t} = -\frac{1}{\hbar} T \sqrt{\frac{n_{c1}}{n_{c2}}} \cos(\varphi_1 - \varphi_2) + \frac{qU}{2\hbar}. \quad (1.84)$$

Równania te mają niezerowe rozwiązanie również w przypadku, gdy napięcie U jest równe zero i nazywane są *równaniami Josephsona*. Oznacza to, że prąd par Coopera może płynąć zaraz po utworzeniu kontaktu, a kierunek tego prądu wyznaczony jest przez różnicę faz stanów w obu nadprzewodnikach. Josephson wykazał, że prąd nadprzewodzący płynący między dwoma nadprzewodnikami rozdzielonymi barierą tunelową, jest związany z różnicą faz $\Delta\varphi$ parametru porządku w obu nadprzewodnikach poprzez relację:

$$I = I_{cJ} \sin \Delta\varphi, \quad (1.85)$$

gdzie I_{cJ} jest prądem krytycznym złącza, to jest maksymalnym prądem tunelowania par Coopera osiąganym w miarę wzrostu napięcia U . Jeżeli wartość prądu płynącego przez złącze przekroczy I_{cJ} staje się on prądem tunelowym pojedynczych elektronów i zależy od zewnętrznego napięcia. Na rysunku poniżej przedstawiono dla przykładu charakterystykę złącza Pb/PbO_x/Pb.



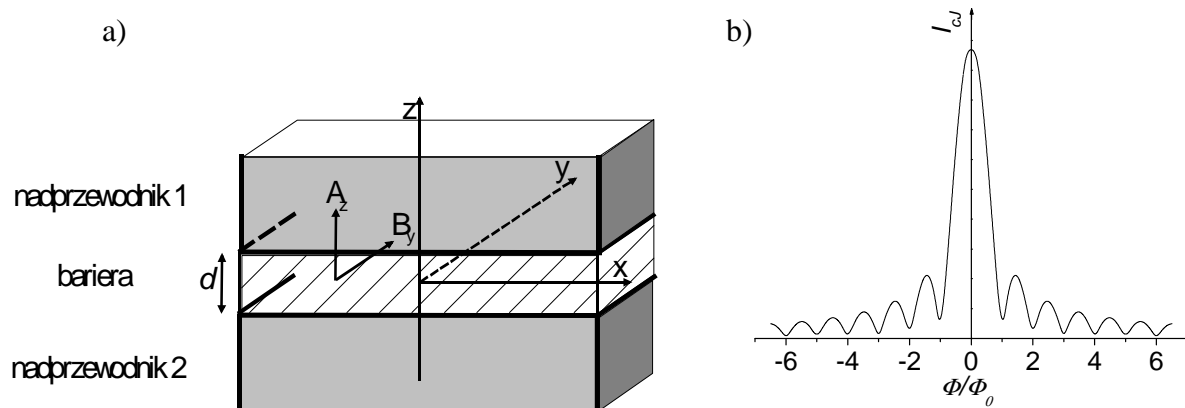
Rys. 1.17. Charakterystyka prądowo-napięciowa złącza tunelowego Pb/PbO_x/Pb [49].

Przedstawione zjawisko tunelowania występuje również dla kontaktu punktowego między dwoma nadprzewodnikami. W tym przypadku natężenie prądu powyżej I_{Jc} ma charakterystykę zbliżoną do omowej.

Prąd tunelowania (Josephsona) zależy od pola magnetycznego w jakim znajduje się złącze. Zależność ta omówiona jest w następnym rozdziale.

1.6.2. Wpływ pola magnetycznego na prąd Josephsona:

Przyjmijmy, że złącze zbudowane z dwóch nieskończonych obszarów nadprzewodzących rozdzielonych warstwą izolatora o grubości d , prostopadłą do osi z , jest umieszczone w polu magnetycznym skierowanym wzdłuż osi y (rys.1.18a).



Rys.1.18. Złącze tunelowe w polu magnetycznym (a), prąd krytyczny złącza I_{cJ} umieszczonego w polu magnetycznym (b).

Potencjał wektorowy ma więc tylko składową $A_z = A_z(x)$, a niezerowa składowa indukcji magnetycznej B_y jest równa $B_y(x) = -\partial A_x / \partial x$.

Założmy, że indukcja magnetyczna wewnątrz bariery jest stała i wynosi $B_y(x) = B_0$, wówczas $A_z(x) = -B_0 x$, a różnica faz w dwóch nadprzewodnikach jest równa

$$\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 - \frac{2e}{\hbar} \int_1^2 \mathbf{A} dl. \quad (1.86)$$

Po scałkowaniu otrzymujemy:

$$\Delta\varphi(x) = \Delta\varphi(0) + \frac{2e}{\hbar} B_0 (2\lambda + d)x. \quad (1.87)$$

Głębokość wnikania λ występuje w powyższej zależności ze względu na wnikanie pola magnetycznego do nadprzewodników po obu stronach bariery.

Gęstość prądu w punkcie x dana jest, zgodnie z równaniem (1.85) zależnością:

$$J(x) = J_{cJ} \sin \Delta\varphi. \quad (1.88)$$

Natomiast prąd całkowity opisany jest wyrażeniem:

$$I = S J_{cJ} \frac{\sin\left(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)}{\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}} \sin(\Delta\varphi(0)). \quad (1.89)$$

S jest powierzchnią złącza, Φ jest całkowitym strumieniem magnetycznym, przenikającym obszar złącza. Zależność $I(\Phi/\Phi_0)$ przedstawiona jest na rysunku 1.18b.

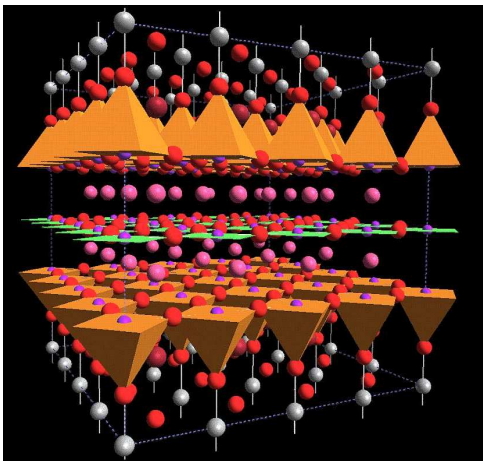
Uwaga końcowa: Makroskopowy prąd w ceramicznych wysokotemperaturowych nadprzewodnikach jest ograniczany poprzez prąd jaki może płynąć pomiędzy ziarnami i w związku z tym zależność tego prądu od pola magnetycznego może być opisywana **analogicznie do prądu krytycznego systemu złącz nadprzewodzących** [50]. W WTN połączenia międzyziarnowe mogą występować właśnie w formie słabych złącz josephsonowskich lub słabych złącz innego typu i stąd zmniejszają prądy krytyczne. Z tym zjawiskiem mamy do czynienia niemal dla wszystkich próbek badanych w pracy.

1.7. Nadprzewodniki wysokotemperaturowe

Nadprzewodniki wysokotemperaturowe nie są związkami metalicznymi a są materiałami tlenkowymi. Jak już wspomniano, większość z nich należy do jednej z sześciu grup związków: miedzianów lantanowych, itrowych, bizmutowych, talowych i rtęciowych oraz tlenowo/arsenowo żelazowych (por. Tabela 1.2).

Tabela 1.2. Wykaz WTN z miedzią wraz z temperaturą krytyczną i schematem struktury*.

		T_c	
214	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	35K	1
	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	38K	1
	$(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_6$	60K	2
123	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	92K	2
2201	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	20K	1
2212	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	85K	2
2223	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	110K	3
	$\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	80K	1
	$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	110K	2
	$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{11}$	122K	3
	$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$	94K	1
	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$	135K	3



$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$

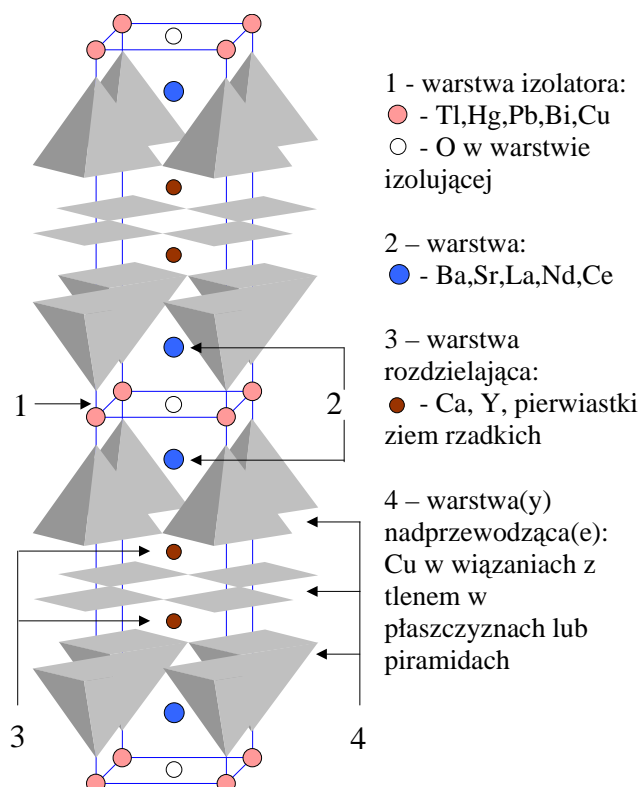
Liczba płaszczyzn CuO_2

(*) - Transparencja z wykładu „Nadprzewodnictwo” , A. Kołodziejczyk, WFiIS, AGH Kraków

WTN mają kilka wspólnych cech, co pozwala traktować je jako jedną rodzinę związków:

1) Budowa warstwowa i duża anizotropia właściwości fizycznych. Jedną z cech charakterystycznych jest ich budowa warstwowa, a w szczególności obecność w komórce elementarnej płaszczyzn CuO_2 lub FeAs_2 , które mają dominujący wpływ na większość ich właściwości. Komórka elementarna wywodzi się z tetragonalnej komórki perowskitu i składa się z różnej w różnych związkach ilości płaszczyzn miedziowo – tlenowych. Poniżej omówiono wybrane właściwości miedziowych WTN, gdyż takie są przedmiotem niniejszej

pracy. Rysunek obrazujący przykład struktury nadprzewodników wysokotemperaturowych zaproponowany przez Shaked *et al.* [51] w celu ujednocnienia ich nazewnictwa z wykorzystaniem czterocyfrowego schematu przedstawiono poniżej.



Rys.1.19. Schemat struktury nadprzewodników posiadających płaszczyzny CuO_2 [52].

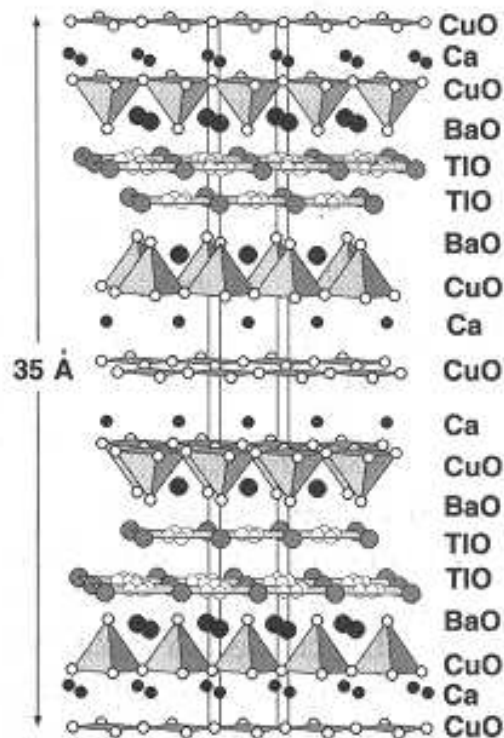
Cztery liczby zaznaczone na powyższym schemacie symbolizują cztery typy warstw, jakie występują w komórkach elementarnych nadprzewodników.

Pierwszy numer objaśnia liczbę tzw. warstw izolacyjnych. W nadprzewodnikach talowych występują jedna (nadprzewodniki typu $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ określane stechiometryczną formułą $12(n-1)n$) lub dwie takie warstwy (nadprzewodniki typu $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ z formułą $22(n-1)n$). W tych warstwach występują tlenki talu.

Drugi numer przedstawia tzw. warstwy oddzielające (ang. „spacing layers”) warstwy izolacyjne od warstw miedziowo – tlenowych CuO_2 (oznaczonych numerem 4). Są to warstwy zawierające tlenki baru i tlenki strontu (w przypadku nadprzewodników talowych).

Trzecim numerem zaznaczono warstwy rozdzielające sąsiednie płaszczyzny miedziowo – tlenowe. Te warstwy zapełniają jony wapnia.

Najważniejsze są płaszczyzny miedziowo – tlenowe - numer 4, zawierające CuO_2 . Są to nadprzewodzące warstwy, ponieważ w nich zachodzi parowanie się ładunków dziur elektronowych (dodatnie pary Coopera). Warstwy miedziowo – tlenowe występują wzdłuż płaszczyzny $a - b$ komórki elementarnej, prostopadle do kierunku osi c . W talowych nadprzewodnikach znajduje się zwykle od 1 do 4 takich warstw. Pozostałe warstwy pełnią rolę warstw izolacyjnych lub magazynów ładunku oddzielających sąsiednie płaszczyzny nadprzewodzące. Wraz ze wzrostem ilości warstw miedziowo-tlenowych w komórce wzrasta też anizotropia jej własności.



Rys. 1.20. Sekwencja płaszczyzn atomowych w związku $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ [P1].

Rozmiar komórki elementarnej zależy także od ilości warstw Cu_2O .

- 2) Inną charakterystyczną cechą nadprzewodników wysokotemperaturowych są ich metaliczne właściwości. W odróżnieniu od większości materiałów tlenkowych, które są izolatorami, nadprzewodniki wysokotemperaturowe wykazują właściwości metaliczne (niezłe przewodnictwo w temperaturze pokojowej, metaliczny charakter zależności $R(T)$). Metaliczny charakter przewodnictwa występuje głównie w płaszczyznach miedziowo – tlenowych, w kierunku prostopadłym do nich jest ono dużo mniejsze i może mieć charakter izolacyjny.
- 3) Materiały ceramiczne: próbki otrzymywane są w postaci spieczonych ziaren tworzących sprasowane pastylki. Nawet cienkie warstwy zawierają kilkumikronowe

ziarna. Ziarnista budowa ogranicza w znacznym stopniu możliwość przesyłania prądów o dużej gęstości krytycznej. Istotną cechą nadprzewodników są defekty występujące w monokryształach takie jak zbliżnienia, luki tlenowe, zanieczyszczenia. Ta właściwość będzie dyskutowana w pracy w kontekście badania wnikania pola magnetycznego i prądów krytycznych.

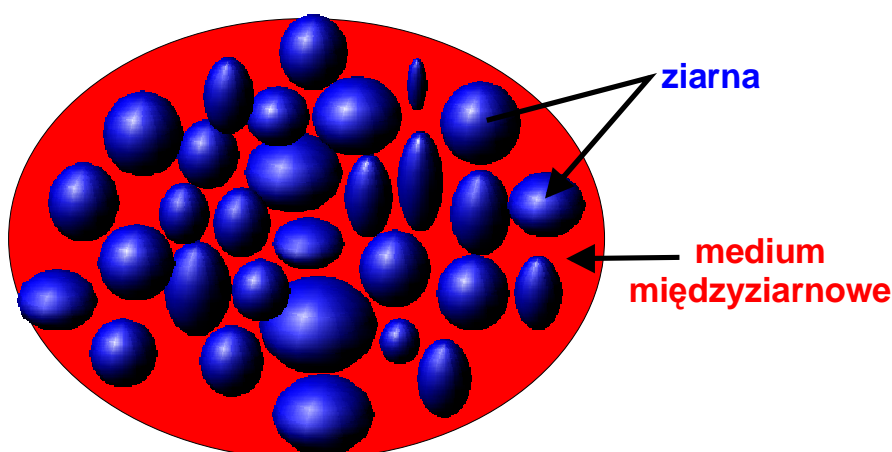
- 4) bardzo mała wartość długości koherencji i jej anizotropia: $\xi_{ab} \sim 15 \text{ \AA}$, a $\xi_c \sim 4 \text{ \AA}$ dla nadprzewodnika YBaCuO, zwłaszcza ξ_c jest porównywalna z odległościami między płaszczyznami CuO, co zmienia charakter nadprzewodnictwa w kierunku osi c .
- 5) duże wartości głębokości wnikania do ziarn: są one rzędu setek do 1000 \AA . Ma to duże znaczenie, jeśli bierzemy pod uwagę rozmiary wirów w sieci Abrikosowa. W porównaniu do nadprzewodników niskotemperaturowych rozmiary ich są dużo większe, co może wpływać na osłabienie ich wzajemnego oddziaływania.

1.8. Konsekwencje budowy ziarnistej.

Chociaż model Kima-Andersona jest bardziej zaawansowany od modelu Beana, bo wprowadza zależność prądu krytycznego od pola magnetycznego, to jednak nie opisuje w pełni wyników doświadczalnych uzyskanych dla ceramicznych nadprzewodników. Między innymi przewiduje występowanie maksimum prądu krytycznego $J_c(H)$ dla pola $H = 0$, podczas gdy pomiary transportowego prądu krytycznego dla ceramicznych nadprzewodników [53-57] wykazują występowanie tego maksimum w polach różnych od zera. Podobne wyniki dają pomiary absorpcji mikrofal [58] i podatności magnetycznej [59, 60]. Te różnice wiążą się z tym, że obliczenia w modelu Kima-Andersona dotyczą nadprzewodników litych. Tymczasem nadprzewodniki ceramiczne charakteryzują się strukturę ziarnistą (por. mikrofotografie z rozdz. 2 - rys.2.16 - 2.22), która ma znaczący wpływ na przebieg zależności $M(H)$. Dlatego też do opisu namagnesowania tych materiałów należy zastosować inny model.

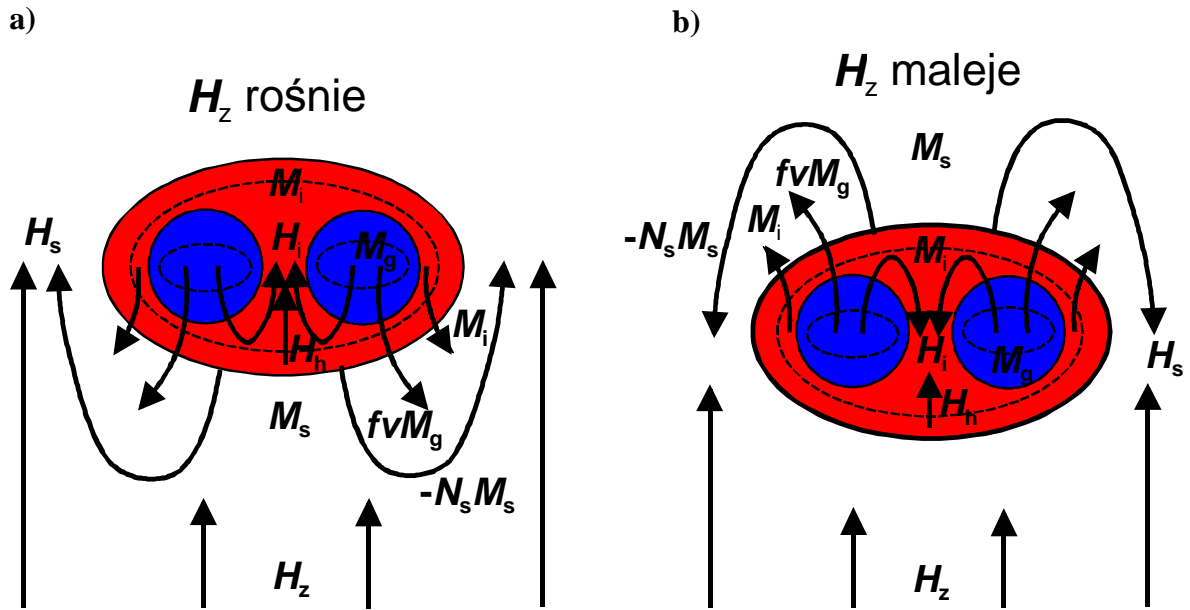
Jakościowe wyjaśnienie występowania maksimum prądu krytycznego w polach $H > 0$ zaproponowane zostało w tak zwanym „modelu kompresji pola” magnetycznego [61-64]. W modelu tym pole w przestrzeni międzyziarnowej traktowane jest jako suma wektorowa pola zewnętrznego i pola od magnesowania poszczególnych ziaren, co prowadzi w efekcie do kompresji pola między ziarnami [65]. W wyniku tego pole, w jakim znajdują się ziarna może być większe od pola zewnętrznego. Z odwrotną sytuacją mamy do czynienia w trakcie zmniejszania zewnętrznego pola magnetycznego. Wtedy ze względu na przeciwny zwrot pola od magnesowania ziaren, w stosunku do pola zewnętrznego, może dojść do sytuacji, w której

ziarna będą w efektywnie niższym polu od pola zewnętrznego. Kompresja pola w przestrzeniach międzyziarnowych silnie zależy od konfiguracji i orientacji ziaren [66]. Dlatego do opisu tych efektów wprowadzono do modelu rozkład czynników geometrycznych, a tym samym rozkład złącz Josephsona występujących w materiale w stanie krytycznym [62,63]. Większość prac opartych na tym modelu koncentruje się na opisywaniu zjawisk zachodzących w układach składających się z kilku ziaren. Niejednorodne próbki można jednak opisać poprzez przybliżenie rozkładu wielkości rzeczywistych wielkościami średnimi [67-70]. Opis taki został zaproponowany, między innymi przez Mahela [57]. W tym modelu nadprzewodnik ziarnisty zdefiniowany jest jako obiekt składający się z nadprzewodzących ziarnistych domen osadzonych w kwasi-ciągłym medium słabego nadprzewodnika (rys. 1.21). Obydwa media traktowane są jako nadprzewodniki II rodzaju. Namagnesowanie takiego układu jest sumą wszystkich momentów magnetycznych zawartych w objętości próbki. Momenty te związane są z prądami ekranującymi całą próbkę jak i z prądami związanymi z worteksami.



Rys. 1.21. Schematyczne przedstawienie struktury ziarnistego nadprzewodnika w modelu Mahela.

Jeżeli nadprzewodnik zbudowany jest z ziaren o nieregularnych kształtach i różnych wielkościach, osadzonych w słabo nadprzewodzącej osnowie, wtedy związek pomiędzy polem przenikającym próbkę i namagnesowaniem jest bardziej złożony. W związku z tym, należy zdefiniować średnie namagnesowanie w takim układzie. W tym celu określimy osobno średnie namagnesowanie ziaren (uśrednione po całej objętości próbki) M_g i średnie namagnesowanie osnowy M_i (rys. 1.22).



Rys.1.22. Pola odmagnesowania w uogólnionym nadprzewodniku ziarnistym dla rosnącego (a) i malejącego (b) pola zewnętrznego H_z

Całkowite namagnesowanie próbki M_s jest więc równe [69, 71]:

$$M_s = \nu M_g + (1 - \nu) M_i. \quad (1.90)$$

gdzie ν jest częścią objętości próbki zajmowaną przez ziarna. W przypadku namagnesowania ziaren M_g tylko część wytworzonego strumienia wydostaje się na zewnątrz próbki. Dzieje się tak dlatego, że część tego strumienia zamknięta jest wewnątrz próbki w postaci pola odmagnesowania ziaren. Tę część oznaczmy przez $(1-f)$. Tak więc tylko część f wydostaje się na zewnątrz próbki i może być mierzona eksperymentalnie. W związku tym całkowite namagnesowanie próbki wyrażone jest zależnością:

$$M_s = M_i + f\nu M_g, \quad (1.91)$$

gdzie uwzględniono fakt, że ziarna zajmują część ν próbki i składowa namagnesowania pochodząca od ziaren uśredniona po objętości całej próbki jest równa νM_g (ν przyjmuje wartości od 0 do 1).

Czynnik $(1-f)\nu M_g$ można powiązać z polem odmagnesowania ziaren $N_g M_g$ poprzez relację $N_g = (1-f)\nu$, gdzie N_g jest czynnikiem geometrycznym opisującym efekt odmagnesowania średniego ziarna.

Ostateczna postać, jaką w modelu Manela przyjmuje wyrażenie na pole wewnętrzne określona jest wzorem (1.92):

$$\mathbf{H}_i = \mathbf{H}_z + \mathbf{M}_i(1 - N_s) - \mathbf{M}_g v(1 - f(1 - N_s)). \quad (1.92)$$

N_s jest zależnym od kształtu próbki czynnikiem geometrycznym. Natężenie pola wewnątrz próbki H_i różni się od pola zewnętrznego H_z , i jest to związane zarówno z namagnesowaniem ziaren jak i namagnesowaniem osnowy, w której są umieszczone.

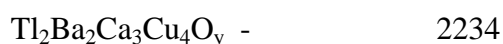
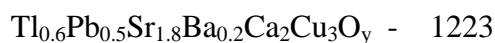
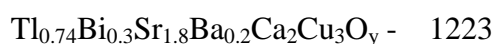
Ta zależność jest uogólnionym wzorem na pole wewnętrzne w WTN ziarnistych uwzględniającym pola od magnesowania od ziarn i od pozostałego materiału (osnowa).

2. Próbki.

2.1 Lista mierzonych próbek.

Przeprowadzone pomiary dotyczyły 21 próbek z grupy nadprzewodników talowych i bizmutowych. Próbki miały postać materiałów litych, taśm nadprzewodzących, jak również warstw nadprzewodzących o grubości rzędu 1 μm . Wśród próbek litych osobną grupę stanowiły nadprzewodniki bizmutowe o ziarnach orientowanych poprzez prasowanie proszku pod wysokim ciśnieniem powyżej 1 GPa. Poniższa lista stanowi zestawienie mierzonych próbek.

Próbki talowe lite:

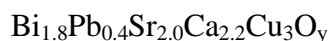
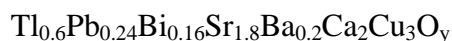


Próbki bizmutowe $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{1.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi – 2223):

- 1) nie orientowana, dwufazowa
- 2) orientowana pod dużym ciśnieniem, dwufazowa
- 3) orientowana pod dużym ciśnieniem, jednofazowa

Próbka monokrystaliczna $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_{1.98}\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212)

Taśmy nadprzewodzące w koszulce srebrnej:



Warstwy nadprzewodzące:

- 1) $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / LaAlO_3 (100)
- 2) $\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.24}\text{Bi}_{0.16}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / LaAlO_3 (100)
- 3) $\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.24}\text{Bi}_{0.16}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / ZrO_2 (stab. Y_2O_3 - 3% mol)

Wszystkie próbki, oprócz monokryształu $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_{1.98}\text{O}_{8+\delta}$ (2212), zostały wytworzone w Uniwersytecie Jana Keplera w Linzu w ramach współpracy z grupą prof. G. Gritznera. Autor miał współudział w wyprodukowaniu kilku próbek ceramicznych i warstwy nadprzewodzącej oraz w wykonaniu prezentowanych w dalszej części pracy zdjęć mikrostruktury próbek.

Monokryształ $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_{1.98}\text{O}_{8+\delta}$ wykonano w Laboratorium Van der Waalsa – Zeemana w Uniwersytecie w Amsterdamie przy użyciu metody wędrującej strefy stopionego roztworu (ang. Travelling –Solvent Floating Zone TSFZ) opisanej w [72].

2.2. Otrzymywanie próbek ceramicznych.

Standardowo stosuje się najprostszą technikę polegającą na wymieszaniu naważonych w odpowiednich proporcjach tlenków lub węglanów poszczególnych pierwiastków, odpowiednich do składu (ang. mixed oxide technique). Następnie w wysokiej temperaturze, około 900°C , w zależności od wytwarzanego nadprzewodnika, następuje właściwa reakcja syntezy oraz spiekanie powstałego proszku. W kolejnych etapach następuje ochładzanie do temperatury pokojowej, przerywane etapami wygrzewania w stałej temperaturze w powietrzu lub w atmosferze wzbogacanej przez dodanie tlenu. Tą techniką były wytwarzane także próbki bizmutowe oraz talowe (np.[73]). Technika ta jednak jest trudna do zastosowania dla materiałów, które trudno wyprodukować w czystej, jednofazowej postaci. Uzyskanie odpowiedniego stopnia zmielenia wyjściowych proszków wymaga długiego czasu mielenia, a następnie spiekania proszków, jak również kilkakrotnego powtarzania etapów rozkruszania, prasowania i ponownego spiekania materiałów. W celu poprawy właściwości nadprzewodników rozwinięto różne metody, które umożliwiają wymieszanie prekursorów na poziomie atomowym.

Techniki wspólnego wytrącania z roztworu opierają się na sporządzeniu roztworu (np.wodnego) rozpuszczalnych soli zawierających kationy odpowiednich pierwiastków, a następnie poprzez domieszanie innego roztworu zawierającego odpowiednie aniony, tworzące po połączeniu z kationami nierozpuszczalne sole, uzyskuje się wytrącanie z roztworu wszystkich niemal związków zawierających kationy w odpowiednich proporcjach [74-76]

Metody zol-żel. Niektóre kwasy organiczne takie jak kwas winowy lub jabłkowy tworzą żele z roztworem odpowiednich kationów w kwasie octowym [77-79]. Żele następnie

suszy się a w dalszej kolejności poddaje kalcynacji aby otrzymać mieszaniny odpowiednich tlenków lub węglanów.

Inną techniką prowadzącą do dokładnego wymieszania początkowych komponentów jest osuszenie rozpylonych wodnych roztworów soli, przede wszystkim azotanów, zawierających kationy wchodzące w skład nadprzewodnika [78]. Cząsteczki wytworzone podczas tego procesu były następnie kalcynowane. Otrzymany w wyniku kalcynacji materiał zostawał następnie rozdrobniony aż do uzyskania cząsteczek o małych rozmiarach. Otrzymany proszek nie zawierał węglanów.

Dalsze etapy produkcji polegały na obróbce cieplnej. Składało się na nią spiekanie prekursorów, głównie tlenków wchodzących w skład powstałych po kalcynacji proszków. W tym etapie następowało tworzenie materiału nadprzewodzącego. Niektóre próbki wymagały dodatkowej obróbki cieplnej – wygrzewania, przeprowadzanego zwykle w niższych temperaturach niż spiekanie, w powietrzu lub w atmosferze o podwyższonym ciśnieniu parcjalnemu tlenu. Celem była optymalizacja właściwości nadprzewodzących.

Celem ewentualnej dalszej obróbki materiału była poprawa elektrycznych właściwości poprzez dalsze zmniejszenie porowatości próbek oraz zwiększenie stopnia uporządkowania ziaren. Najczęściej polegało to na rozkruszeniu, ponownym sprasowaniu materiału pod wysokim ciśnieniem, a następnie powtórzeniu obróbki cieplnej. Ziarna nadprzewodnika uzyskanego bezpośrednio po spieczeniu prekursorów miały ułożenie z reguły chaotyczne. W wyniku rozkruszenia i ponownego sprasowania próbki, w zależności od kształtu ziaren oraz użytego ciśnienia była możliwość uzyskania większego lub mniejszego stopnia orientacji tych ziaren.

2.2.1. Wytwarzanie nadprzewodników talowych

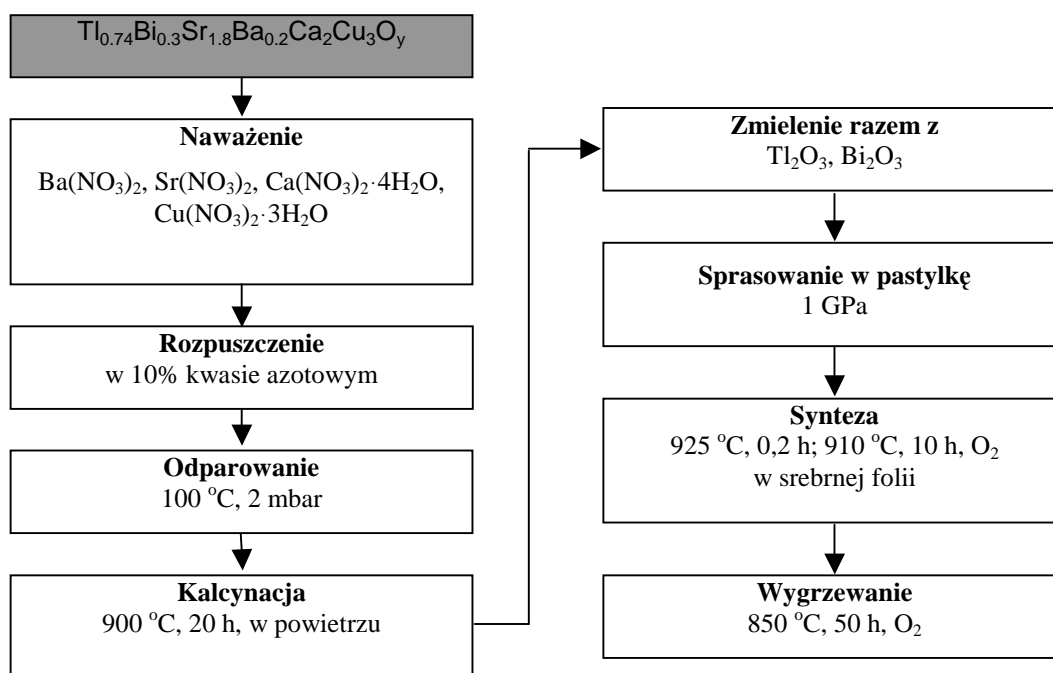
W przypadku próbek talowych z grupy Tl-1223 badanych w niniejszej pracy istnieją trudności w otrzymaniu stechiometrycznego składu Tl-1223 i czystej fazy nadprzewodzącej. Dodatkową trudnością w produkcji wszystkich nadprzewodników talowych jest duża lotność Tl_2O_3 w wysokich temperaturach. W pracy zmierzono próbki, w których zastosowano częściowe podstawienie Ba^{+2} strontem Sr^{+2} [80], oraz domieszkowano izolujące warstwy Tl związkami PbO [81,82], Bi_2O_3 [83, 84] oraz jednocześnie PbO i Bi_2O_3 [85]. Powodowało to znaczną poprawę jakości wytwarzanych próbek. Poniżej opisano procesy wytwarzania kilku próbek badanych w niniejszej pracy.

Otrzymywanie nadprzewodnika $Tl_{0,74}Bi_{0,3}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$ poprzez wytrącenie z roztworu kwasu azotowego.

Próbkę $Tl_{0,74}Bi_{0,3}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$ wykonano metodą strącania z roztworu kwasu azotowego[86]. W pierwszym etapie rozpuszczono składniki: $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ i $Cu(NO_3)_2$ w 10 % kwasie azotowym. Następnie roztwór ten odparowano w specjalnej komorze w temperaturze $100\text{ }^\circ\text{C}$ przy częściowym odpompowaniu komory do ciśnienia 3 milibarów. Wytrącony w wyniku odparowania proszek poddany został procesowi kalcynacji przeprowadzonemu w temperaturze $900\text{ }^\circ\text{C}$ przez 20 godzin.

Do otrzymanego w ten sposób prekursora dodano odpowiednie ilości tlenków Tl_2O_3 i Bi_2O_3 , i całość mielono przez 48 min. w młynku cyrkonowym. Dodanie dwóch ostatnich składników w drugim etapie miało na celu uniknięcie ich strat w trakcie procesu kalcynacji z uwagi na dużą lotność, przede wszystkim talu, w wysokich temperaturach.

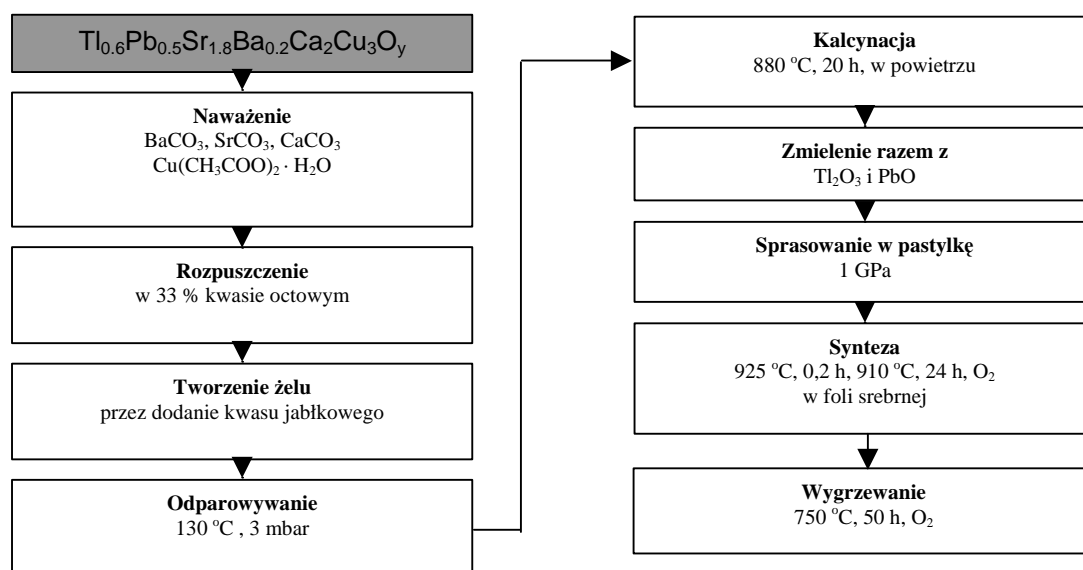
Uzyskany proszek sprasowano pod ciśnieniem 1 GPa w pastylkę o średnicy 10 mm i grubości 1 mm. W celu uniknięcia strat Tl w czasie spiekania materiał posypano proszkiem Tl_2O_3 i zawinięto w srebrną folię o grubości $50\text{ }\mu\text{m}$. Temperaturę spiekania zwiększano w tempie 3 K/min od temperatury pokojowej do $850\text{ }^\circ\text{C}$, a następnie w tempie 1 K/min osiągnięto temperaturę $925\text{ }^\circ\text{C}$. Temperaturę tę utrzymywano przez 12 minut, po czym zmniejszono ją do $910\text{ }^\circ\text{C}$. Próbkę pozostawiono w tych warunkach na 10 godzin. Po zakończeniu spiekania schładzano próbkę w tempie 1 K/min do temperatury pokojowej. Schemat tego procesu przedstawiono na rys. 2.1.



Rys. 2.1. Schemat procesu wytwarzania nadprzewodnika $Tl_{0,74}Bi_{0,3}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$.

Otrzymanie nadprzewodzącego związku $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_y$ przy zastosowaniu metody zol-żel [87].

Odpowiednie ilości $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$, i $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ rozpuszczono w kwasie octowym. W wyniku uzyskano 25-33% roztwór. Następnie, w celu uformowania żelu dodano kwasu winnego. Dodając 25 % roztwór amoniaku utrzymywano pH na stałym poziomie i w ten sposób zapobiegano wytrącaniu się jonów z roztworu. Po odparowaniu w $100\text{ }^\circ\text{C}$ całość umieszczono w suszarce próżniowej w temperaturze ok. $130\text{ }^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem 3 milibarów. W wyniku suszenia otrzymano spulchnioną i zestaloną masę o zabarwieniu błękitnawym. Po skruszeniu masę tę kalcynowano w powietrzu przez 20 godzin w temperaturze $880\text{ }^\circ\text{C}$. Do uzyskanego w ten sposób prekursora dodano odpowiednich ilości Tl_2O_3 i PbO i mielono razem w cyrkonowym młynku przez około 50 minut. Zmielony proszek sprasowano pod ciśnieniem 1GPa w pastylkę o średnicy 10 mm i grubości 1mm. W celu uniknięcia strat Tl w trakcie spiekania, pastylkę posypano proszkiem Tl_2O_3 będącym źródłem talu i zawinięto w srebrną folię o grubości $50\text{ }\mu\text{m}$. Całość podgrzano z szybkością 3 K/min do temperatury $850\text{ }^\circ\text{C}$, a następnie w tempie 1 K/min do $925\text{ }^\circ\text{C}$. W temperaturze tej pastylkę pozostawiono na 12 min. Następnie temperaturę obniżono do $910\text{ }^\circ\text{C}$ i utrzymano ją przez 10 godzin. Po tym czasie próbkę schłodzono w tempie 1K/min do temperatury pokojowej. Cały ten proces prowadzony był w atmosferze przepływającego tlenu. Po zdjęciu srebrnej folii próbkę wygrzewano przez 50 godzin w temperaturze $750\text{ }^\circ\text{C}$ w atmosferze przepływającego tlenu. Omówiony proces produkcji przedstawiono schematycznie na rys. 2.2.

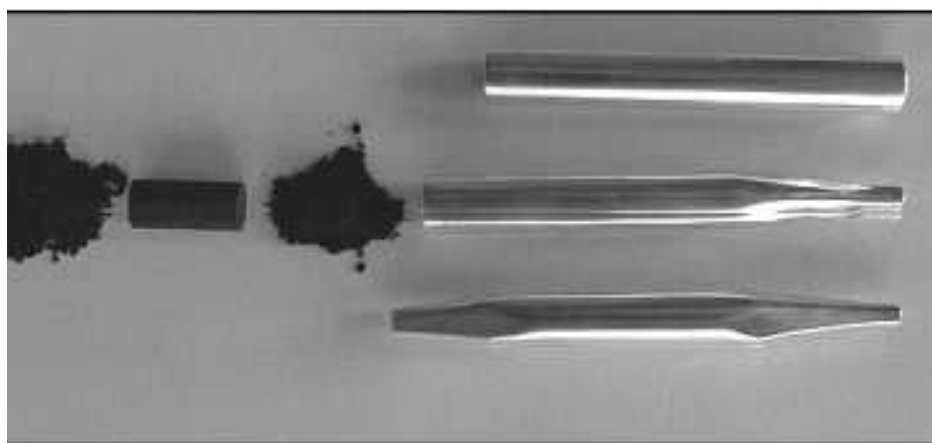


Rys. 2.2. Schemat procesu wytwarzania nadprzewodnika $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_y$ z wykorzystaniem metody zol-żel.

Taśma nadprzewodząca $Tl_{0,6}Bi_{0,16}Pb_{0,24}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$ w koszulce srebrnej.

Jednym z podstawowych zastosowań nadprzewodników jest możliwość bezstratnego przesyłania prądu za pomocą drutów nadprzewodzących. Duże problemy, jakie napotyka się w przypadku wysokotemperaturowych nadprzewodników są związane z kruchością tych materiałów (chodzi o rozwiązanie problemu: jak z czarnej „cegły” zrobić drut). Jednym ze sposobów obejścia tych trudności jest zamknięcie materiału nadprzewodzącego wewnątrz srebrnej koszulki i walcowanie do formy taśmy. Kawałek takiej taśmy z nadprzewodnikiem $Tl_{0,6}Pb_{0,24}Bi_{0,16}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$ został przebadany w niniejszej pracy w celu wyznaczenia gęstości prądu krytycznego.

Prekursor materiału nadprzewodzącego do taśmy wykonano w technologii zol-żel według schematu jak na rysunku 2.2. Do tak pozyskanego prekursora dodano odpowiednie ilości tlenków Tl_2O_3 , Bi_2O_3 i PbO i zmielono, a następnie sprasowano w pastylkę. Po spieczeniu pastylkę ponownie rozkruszono i zmielono. Z części pozyskanego w ten sposób proszku sporządzono walec o wysokości 10 mm i średnicy 5mm. Bezszerową rurę ze srebra o średnicy wewnętrznej 5 mm, zewnętrznej 6,5 mm i długości 50 mm oszlifowano wewnątrz, następnie rozżarzono i gwałtownie schłodzono w celu wygładzenia powierzchni. Rurkę tą zamknięto z jednej strony poprzez rozwałcowanie jej końca i napełniono kolejno: przygotowanym proszkiem nadprzewodnika $Tl_{0,6}Bi_{0,16}Pb_{0,24}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$, wykonanym uprzednio walcem z tego nadprzewodnika i ponownie proszkiem. Pokazano to na fotografii rys. 2.3.

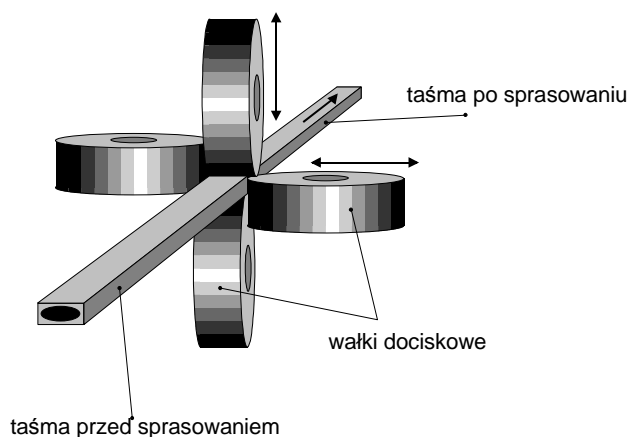


Rys. 2.3. Przygotowanie rury srebrnej do napełnienia nadprzewodzącym $Tl_{0,6}Bi_{0,16}Pb_{0,24}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$.

Drugi koniec rurki również zamknięto poprzez jej rozwałcowanie. Następnie z rurki tej wyciągano drut za pomocą walcarki przedstawionej na rysunku 2.4.



Rys. 2.4. Walcarka do wyciągania drutu na zimno

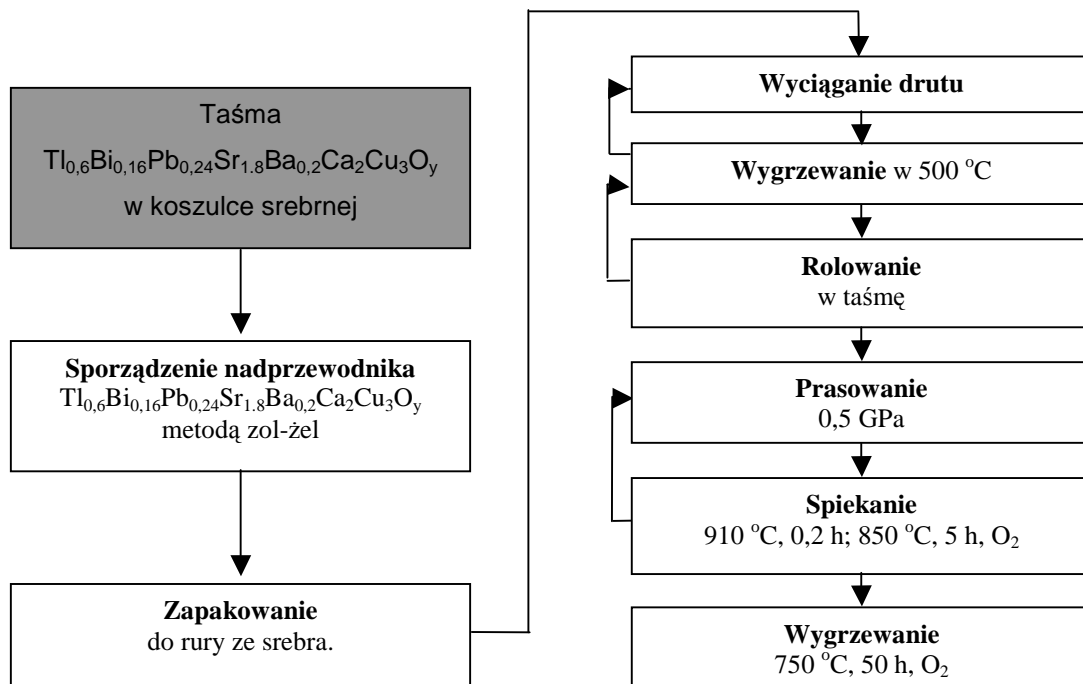


Rys. 2.5. Schemat urządzenia do walcowania taśmy nadprzewodzącej

Po każdorazowym procesie wyciągania drut był wygrzewany w temperaturze ok. 500 °C. Ostateczny kształt taśmy nadano przeciągając kilkakrotnie materiał (drut) przez szczelinę pomiędzy bloczkami mikrowalcarki ręcznej (rys. 2.5) wywierając ciśnienie 0,5 GPa.

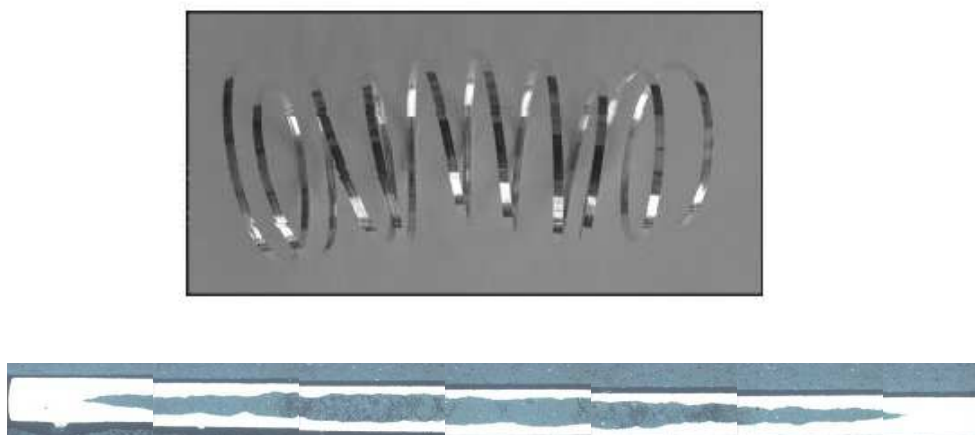
Po każdym przeciągnięciu taśma wyżarzana była w temperaturze 600 °C. Następnie w atmosferze przepływającego tlenu podgrzano ją do temperatury 910 °C w tempie 1 K/ min. Po 12 minutach spiekania ochłodzono ją w tempie 1K/min do 850 °C i wygrzewano w tej temperaturze przez 5 h. Po tym czasie taśmę schłodzono do temperatury pokojowej w tempie 1 K/min. Prasowanie i opisaną powyżej obróbkę termiczną zastosowano kilkakrotnie. Ostatecznie taśma ta wygrzewana była w atmosferze przepływającego tlenu w temperaturze 750 °C przez 50 godzin (por.[88]).

Proces wytwarzania taśmy nadprzewodzącej w koszulce srebrnej przedstawiono schematycznie na rys. 2.6.



Rys. 2.6. Schematyczne przedstawienie procesu wytwarzania taśmy nadprzewodzącej $Tl_{0,6}Bi_{0,16}Pb_{0,24}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$ w koszulce srebrnej.

Otrzymana w wyniku takiego procesu taśma (rys. 2.7) miała przekrój poprzeczny 0,2 x 3,25 mm.



Rys. 2.7. Taśma nadprzewodząca z $Tl_{0,6}Bi_{0,16}Pb_{0,24}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$ w srebrnej koszulce i jej przekrój złożony z 7-miu mikrografii.

Otrzymywanie warstw nadprzewodzących

a) warstwa $Tl_{0.6}Pb_{0.24}Bi_{0.16}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_7$ nakładana na polikrystaliczną podkładkę z tlenku cyrkonu stabilizowanego w fazie tetragonalnej domieszką z tlenku itru (3% mol). Procedurę wytwarzania warstwy oraz przygotowania podkładek opisano w [89-91]. Pierwszy etap polegał na przygotowaniu nadprzewodnika z wykorzystaniem żelu kwasu jabłkowego. Po kalcynacji w temperaturze 800 ° C, do prekursorów dodano odpowiednie ilości Tl_2O_3 , PbO , oraz Bi_2O_3 aby otrzymać żądany skład materiału i zmieszano w młynie. Otrzymany proszek sprasowano pod ciśnieniem 1 GPa w pastylkę, która spieczono zamkniętą w folii srebrnej w temperaturze 925 ° C przez 0.2 h, a następnie w temperaturze 910 ° C przez 10 godzin w atmosferze przepływającego tlenu. Układ podgrzewano z szybkością 3 K/min do 850 ° C, a następnie w tempie 1 K/min do 925 ° C. Tempo schładzania wynosiło 1 K/min. Spieczone pastylki nadprzewodnika rozkruszono i zmielono w młynie przez około 1 godzinę.

Pastę używaną do sitodruku uzyskano dodając do 5 g proszku nadprzewodnika jako substancji sklejącej 1 ml 4%-ego roztworu etylocelulozy w terpinolu.

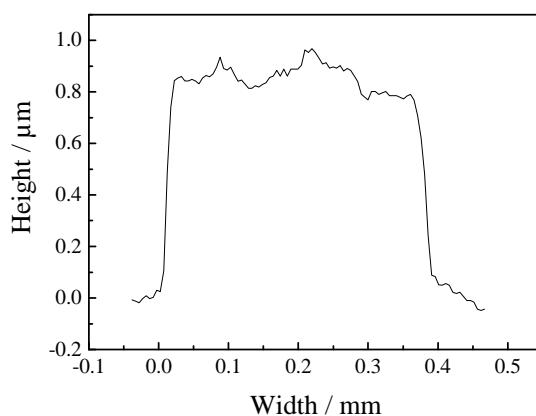
Podkładkę przygotowano z proszku tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru, który sprasowano pod ciśnieniem 0.2 GPa, a następnie spiekano przez 2 godziny w temperaturze 1600 ° C. Podkładka była po schłodzeniu polerowana z obydwu stron, po czym na jedną naparowano warstwę srebra.

Na naparowaną srebrem stroną podkładki, metodą sitodruku naniesiono przygotowaną pastę z nadprzewodnika wykorzystując ekran wykonany z siatki o otworach 57µm. Naniesioną warstwę wysuszone w temperaturze 125 ° C przez 1 godzinę odparowując organiczne składniki spoiwa. Następnie warstwę szybko podgrzano (10 K/min) do temperatury 850 ° C na 2 minuty w celu odparowania reszty organicznych zanieczyszczeń. Po schłodzeniu warstwę sprasowano pod ciśnieniem 1.5 GPa. W następnym kroku warstwę zamknięto w folii srebrnej razem ze źródłem talu, którym była pastylka nadprzewodnika o tym samym składzie. Tak przygotowaną warstwę spieczono w temperaturze 925 ° C w warunkach zbliżonych do produkcji pastylek nadprzewodnika. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej powierzchnię warstwy wypolerowano, następnie przeprowadzono pomiary grubości oraz wykonano zdjęcia mikrostruktury.

b) warstwy $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_7$ i $Tl_{0.6}Pb_{0.24}Bi_{0.16}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_7$ na monokrystalicznej podkładce $LaAlO_3$ (100). Zasadnicza różnica polegała na użyciu monokryształu $LaAlO_3$ jako podkładki, jak również przeprowadzenia etapu syntezy

nadprzewodnika bezpośrednio na podkładce co dało w wyniku duży stopień orientacji warstwy[92-94].

Prekursory związku otrzymano z żelu kwasu jabłkowego. Odpowiednie ilości PbO, Ba(CH₃COO)², SrCO₃, CaCO₃ i Cu(CH₃COO)₂ · H₂O rozpuszczono w 100 ml stężonego kwasu octowego. Mieszaninę utrzymywano w temperaturze wrzenia przez 1 godzinę. Po schłodzeniu roztwór zmieszano z roztworem 10ml amoniaku w 200 ml wody destylowanej. Po dodaniu odpowiedniej ilości kwasu jabłkowego roztwór ostrożnie podgrzano do uformowania się żelu. Żel osuszono w temperaturze 115° C w komorze odpompowanej do ciśnienia 20 milibarów. Po czym przeprowadzono kalcynację w temperaturze 800 stopni w ciągu 50 godzin. Proszek prekursora zmielono w acetonie. Pastę prekursora uzyskano dodając do 5 g proszku 1 ml terpinolu. Po naniesieniu metodą sitodruku warstwy prekursora na podkładkę, całość podgrzano do temperatury 130° C, a po wysuszeniu temperaturę wolno podniesiono do 800° C w atmosferze przepływającego tlenu w celu odparowania zanieczyszczeń organicznych. Po schłodzeniu warstwę sprasowano pod ciśnieniem 200 MPa. Resztę niewykorzystanego proszku prekursora dokładnie wymieszano z odpowiednią dożądanego składu ilością Tl₂O₃ i sprasowanego w pastylkę pod ciśnieniem 1GPa. Pastylka ta jako źródło talu została zamknięta w folii srebrnej razem z warstwą prekursora. Spiekanie i synteza nadprzewodnika oraz dalsza obróbka termiczna przebiegały według procedur opisanych wcześniej. Po schłodzeniu warstwę wypolerowano i zmierzono jej grubość. Pomiar grubości warstw przeprowadzono na profilometrze C5D (Mahr-Perthen, Germany). Przykładowy pomiar grubości dla warstwy Tl_{0.6}Pb_{0.24}Bi_{0.16}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca₂Cu₃O₇ przedstawiono na rysunku 2.8.



Rys. 2.8. Przekrój przez warstwę nadprzewodnika $Tl_{0.6}Pb_{0.24}Bi_{0.16}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_7$ osadzonego na podkładce $LaAlO_3$ [95]

2.3. Badania strukturalne i mikrostrukturalne.

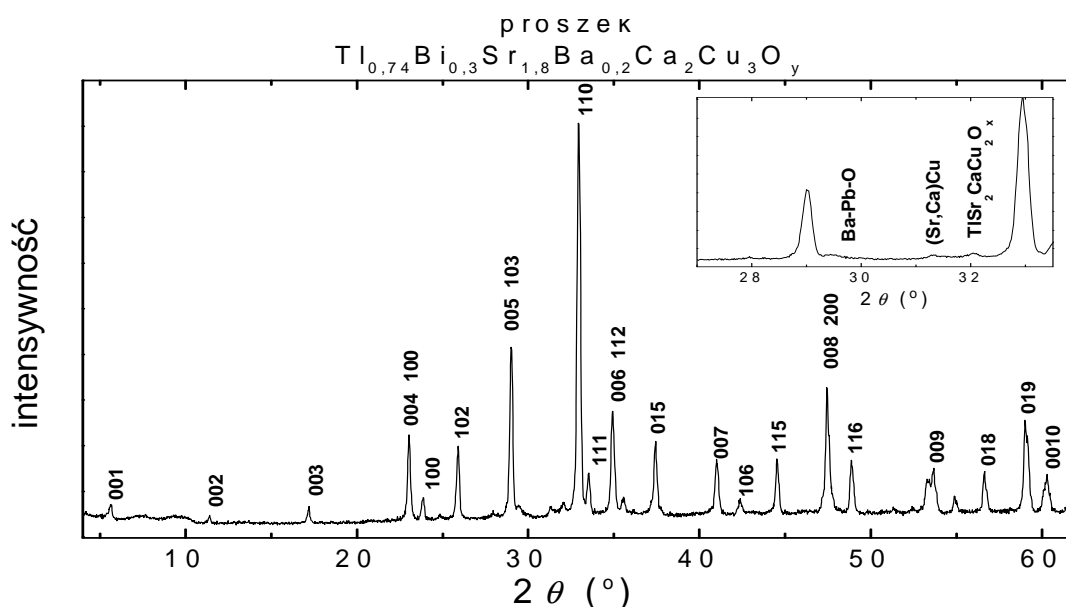
Analiza jakości otrzymywanych materiałów przeprowadzana była różnymi metodami. Metodami dyfrakcji rentgenowskiej określano parametry sieci krystalicznej fazy nadprzewodzącej, przybliżoną zawartość innych faz poprzez analizę intensywności ich głównych pików w stosunku do intensywności pików fazy nadprzewodzącej. Można było też określić stopień stekstrowania ziaren w oparciu o dyfraktogramy rentgenowskie wykonane dla spieczonych próbek oraz zmielonych ziaren wykorzystując formułę Lodgeringa [96]:

$$F = \frac{P - P_0}{1 - P} \quad P = \frac{\sum I_{(00l)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad (2.1)$$

gdzie P jest sumą intensywności wszystkich pików $(00l)$, podzieloną przez sumę intensywności wszystkich maksimumów (hkl) w próbce stekstrowanej w zakresie 2θ od 4° do 50° . P_0 jest analogicznym parametrem obliczonym dla chaotycznie uporządkowanej proszkowej próbki.

Rysunki 2.9 -2.12 przedstawiają widma dyfrakcji rentgenowskiej kilku wybranych próbek ceramicznych wykonanych przy użyciu lampy Cu K_α z filtrem Ni .

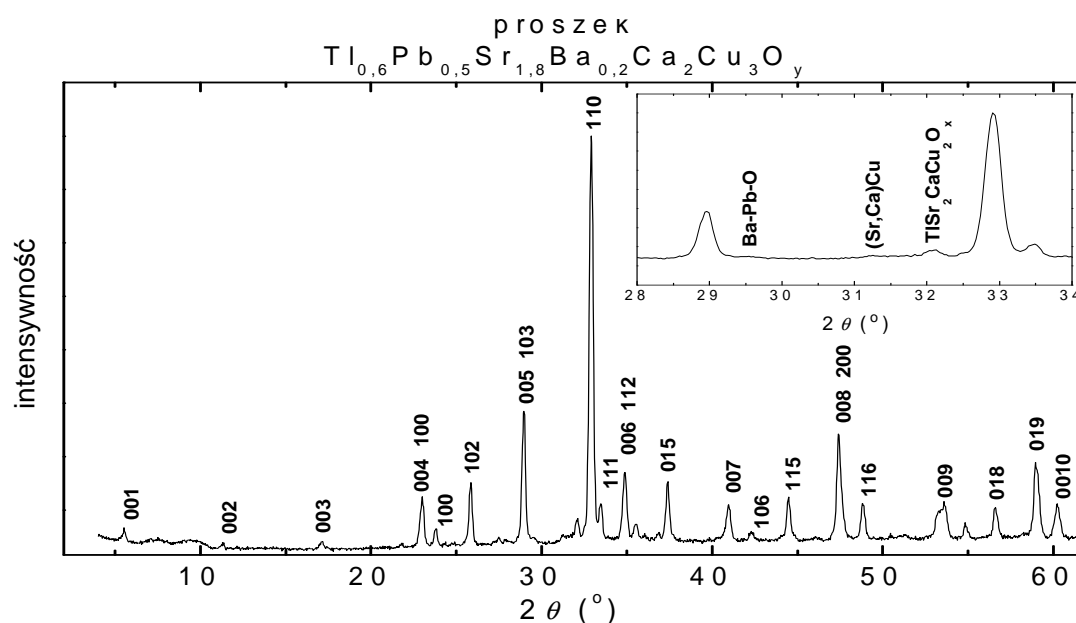
Widmo dyfrakcyjne dla $Tl_{0.74}Bi_{0.3}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_y$ zamieszczono na rysunku 2.9. W prawym górnym rogu przedstawiono część widma ze [97,98], co świadczy o dużej czystości materiału. słabo widocznymi pikami fazy: $TlSr_2CaCu_2O_x$, tlenków Ba i Pb oraz Sr, Ca,Cu



Rys. 2.9. Widmo dyfrakcyjne proszku nadprzewodnika $Tl_{0.74}Bi_{0.3}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_y$ [99].

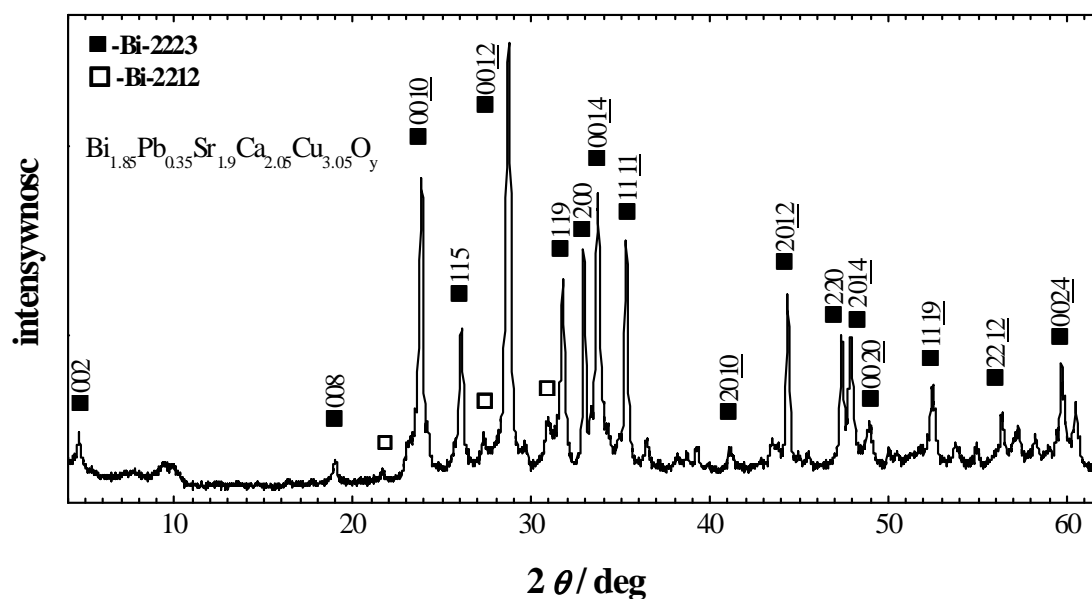
W podobny sposób na rysunku 2.10 przedstawione jest widmo dyfrakcyjne nadprzewodnika $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_y$.

W podobny sposób na rysunku 2.10 przedstawione jest widmo dyfrakcyjne nadprzewodnika $Tl_{0,6}Pb_{0,5}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$.



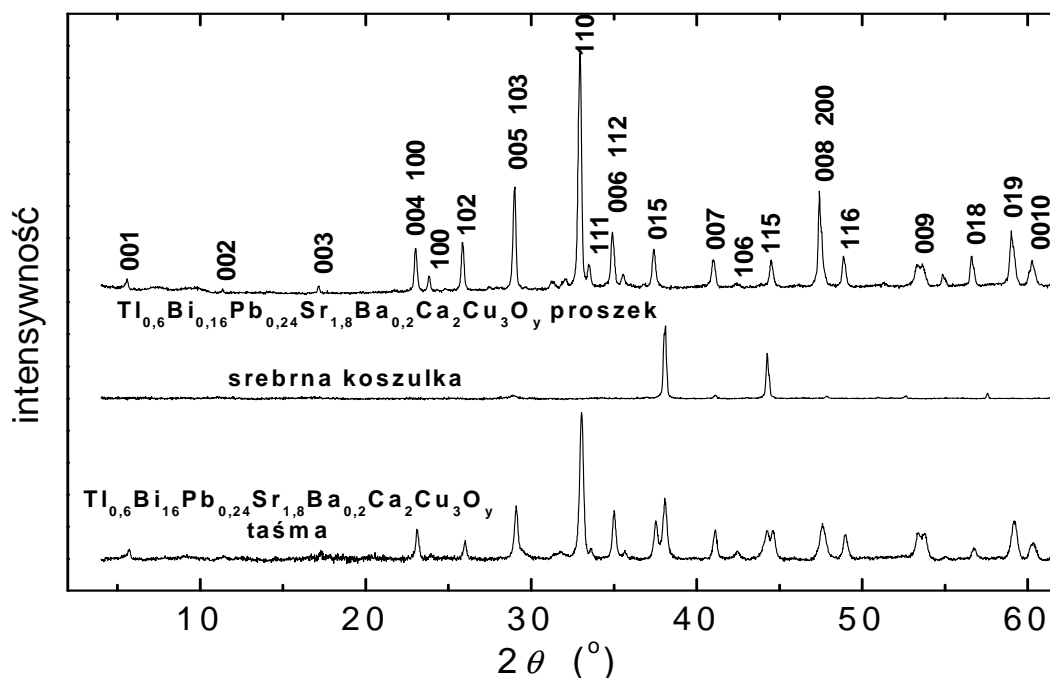
Rys. 2.10. Widmo dyfrakcyjne proszku nadprzewodnika $Tl_{0,6}Pb_{0,5}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$ [99].

Trzecią próbką ceramiczną, której widmo rentgenowskie pokazano na rysunku 2.11 był nadprzewodnik bizmutowy z grupy Bi-2223. Na rysunku zaznaczono także niewielkie piki związane z domieszką fazy Bi – 2212.



Rys. 2.11. Widmo dyfrakcyjne nadprzewodnika $Bi_{1,85}Pb_{0,35}Sr_{1,9}Ca_{2,05}Cu_{3,05}O_y$ [100].

W przypadku taśmy nadprzewodzącej z nadprzewodnika $Tl_{0,6}Bi_{0,16}Pb_{0,24}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$ w koszulce srebrnej zmierzono niezależnie widma dyfrakcyjne: proszku, srebrnej koszulki i taśmy nadprzewodzącej (rysunek 2.12)

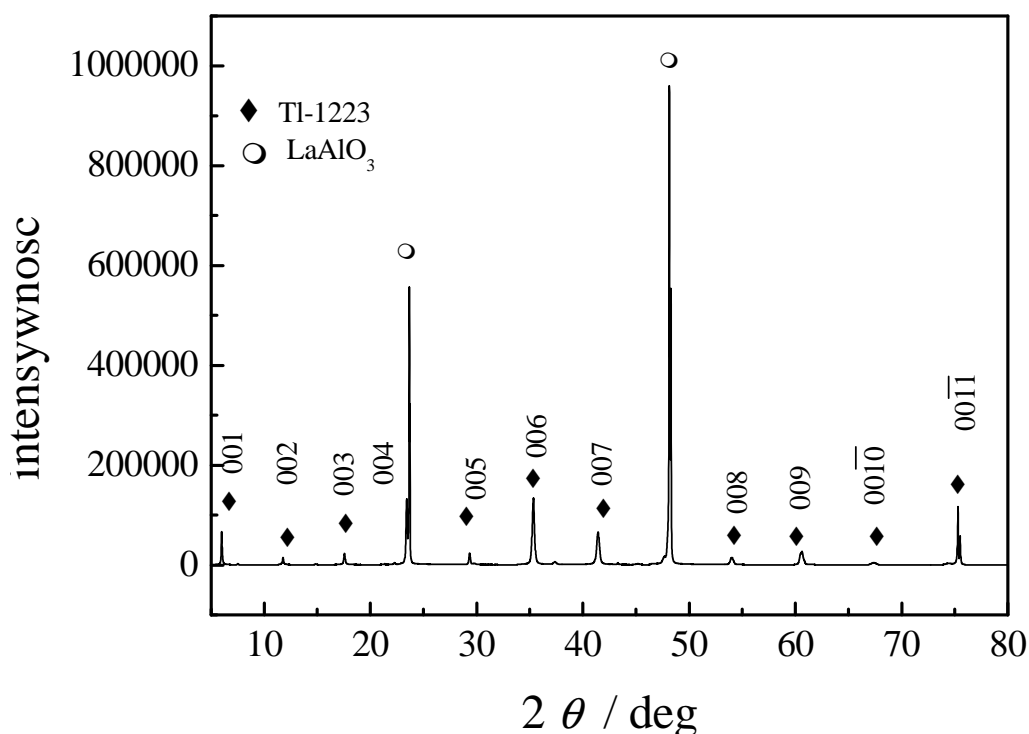


Rys. 2.12. Porównanie widm dyfrakcyjnych dla sproszkowanego $Tl_{0,6}Bi_{0,16}Pb_{0,24}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$, koszulki srebrnej i taśmy nadprzewodzącej $Tl_{0,6}Bi_{0,16}Pb_{0,24}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$ w koszulce srebrnej [99].

Rentgenogram dyfrakcyjny taśmy nadprzewodzącej jest wypadkowym widmem pochodzącym od materiału nadprzewodzącego i srebra.

Wniosek. Przedstawione widma nieuporządkowanych próbek proszkowych potwierdzają dużą czystość otrzymanych próbek nadprzewodzących. Występujące refleksy pochodzą od wielu płaszczyzn (h,k,l).

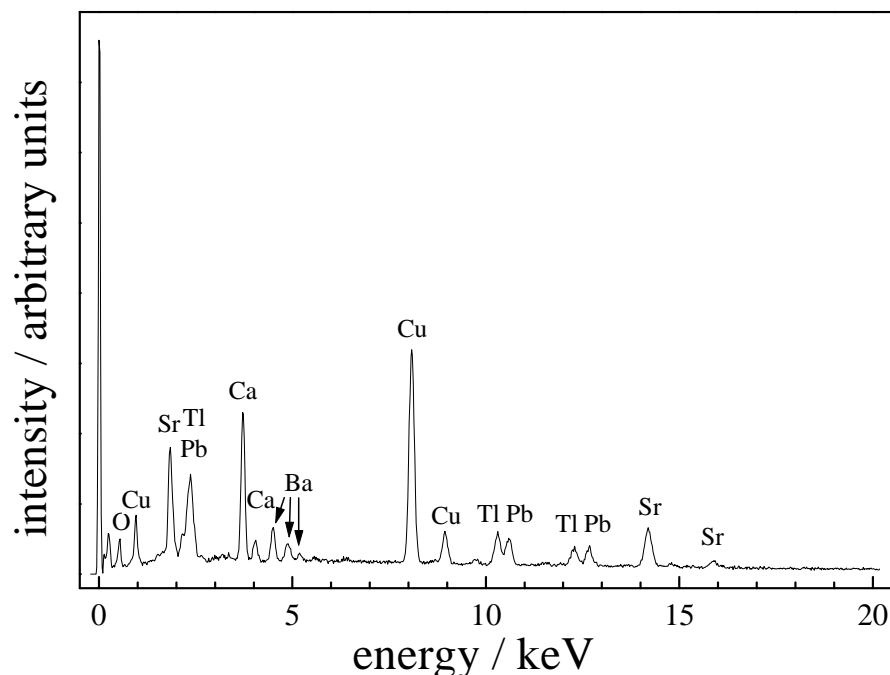
Widmo warstwy nadprzewodzącej wytworzonej na podkładce $LaAlO_3$ (rys. 2.13) zawiera jedynie refleksy pochodzące od płaszczyzn $(0,0,l)$, co świadczy o bardzo dobrym uporządkowaniu warstwy, w której płaszczyzny (a,b) ułożone były równoległe do powierzchni podkładki, natomiast oś c skierowana była prostopadła do płaszczyzny (001) [95].



Rys. 2.13. Widmo dyfrakcyjne warstwy $(Tl_{0.5}Pb_{0.24}Bi_{0.16})(Ba_{0.1}Sr_{0.9})_2Ca_2Cu_3O_y$, na podkładce $LaAlO_3(100)$ [95].

Skład pierwiastkowy określano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego posiadającego możliwość analizy metodą EDX (ang. Energy Dispersive X-ray analysis) lub metodą WDX (Wave Length Dispersive). Pomiary te mogły być przeprowadzane na pojedynczych krystalitach w oparciu o analizę charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego poszczególnych pierwiastków na powierzchni ziaren wzbudzanych wiązką elektronów o energii 25 keV [52]. Rysunek 2.14 przedstawia przykładową analizę składu próbki talowej $(Tl_{0.6}Pb_{0.4})(Sr_{0.8}Ba_{0.2})_2Ca_2Cu_3O_y$ wykonaną metodą EDX. Na podstawie położenia maksimum intensywności widma w funkcji energii zidentyfikowano pierwiastki na powierzchni poszczególnych ziaren. Głębokość penetracji wiązki elektronów oszacowano na ok. 2 μm [52]. Podobne analizy przeprowadzono na ziarnach zidentyfikowanych jako charakterystyczne dla innej fazy.

Zawartość tlenu w próbkach nadprzewodzących określana jest różnymi metodami. Najczęściej stosuje się metody jodometryczne. Możliwe do zastosowania są też analizy termogravimetryczne, w których mierzy się zmianę masy próbki ogrzanej do kilkuset stopni [101, 102].



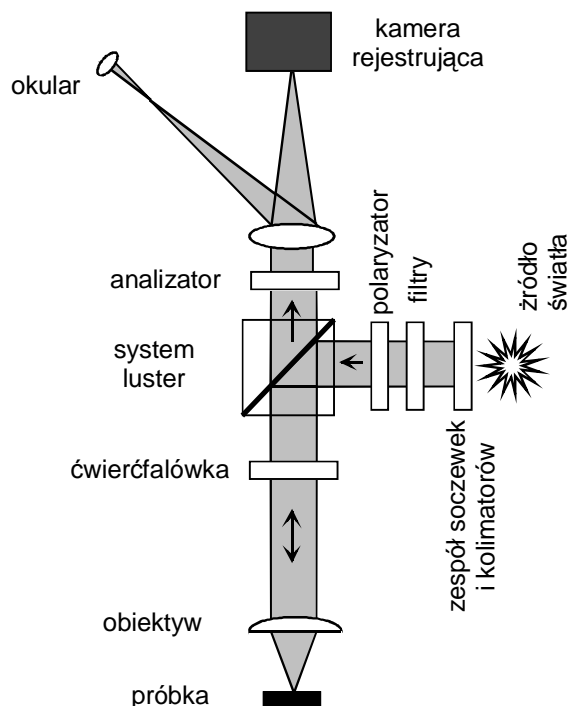
Rys. 2.14. Analiza składu próbki talowej $(Tl_{0.6}Pb_{0.4})(Sr_{0.8}Ba_{0.2})_2Ca_2Cu_3)_y$ wykonana metodą EDX [52]

Innymi, komplementarnymi do wyżej opisanych metod, były szczególnie przydatne w badaniu mikrostruktury mikroskopia elektronowa oraz optyczna, dające wiele informacji o **wielkości i kształcie krystalitów (ziaren), porowatości próbek, kontaktach międzyziarnowych, mikropęknięciach jak również obecności i rozkładzie innych faz**. Poprzez analizę odcieni szarości ziaren w mikrofotografiach otrzymanych za pomocą mikroskopu elektronowego lub wykonanych w świetle normalnym w mikroskopie optycznym można było identyfikować ziarna jako charakterystyczne dla fazy nadprzewodzącej, jak również pochodzące od innych faz i tym samym oszacować zawartość innych faz w nadprzewodniku [78]. Obrazy otrzymane za pomocą mikroskopu optycznego w świetle spolaryzowanym służyły do określenia **stopnia uporządkowania ziaren**.

W ramach niniejszej pracy do badań mikrostruktury w świetle widzialnym korzystano z mikroskopu Axioplan 2 firmy Zeiss z wmontowaną 35 milimetrową kamerą MC 200 Chip (rys. 2.15). Kamera podłączona była do komputera poprzez odpowiedni interfejs. Obraz z kamery był rejestrowany i analizowany przez program Zeiss KS 300 color.

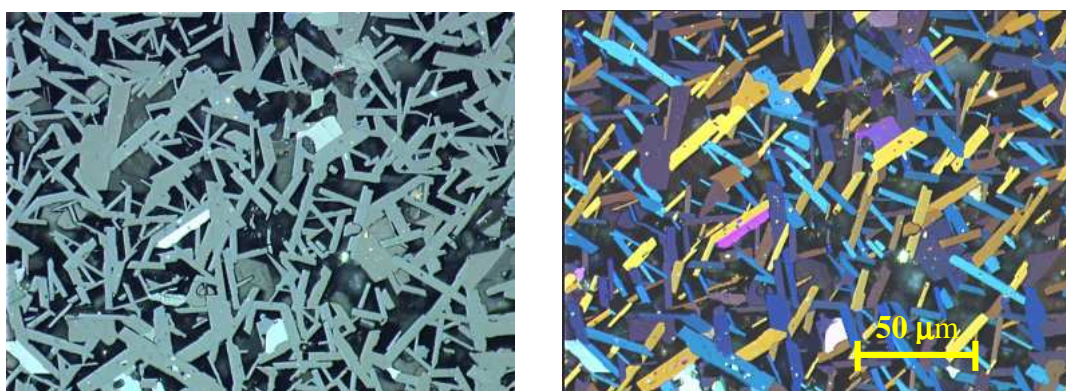
Za pomocą mikroskopu wykonano zdjęcia w świetle normalnym oraz spolaryzowanym dzięki połączeniu z kompensatorami Ernsta-Lavesa zawierającymi czułe na barwy płytki. Analizę przeprowadzono w oparciu o program komputerowy współpracujący z mikroskopem,

analizującym między innymi różne odcienie barw, w szczególności na mikrofotografiach uzyskanych w świetle spolaryzowanym.

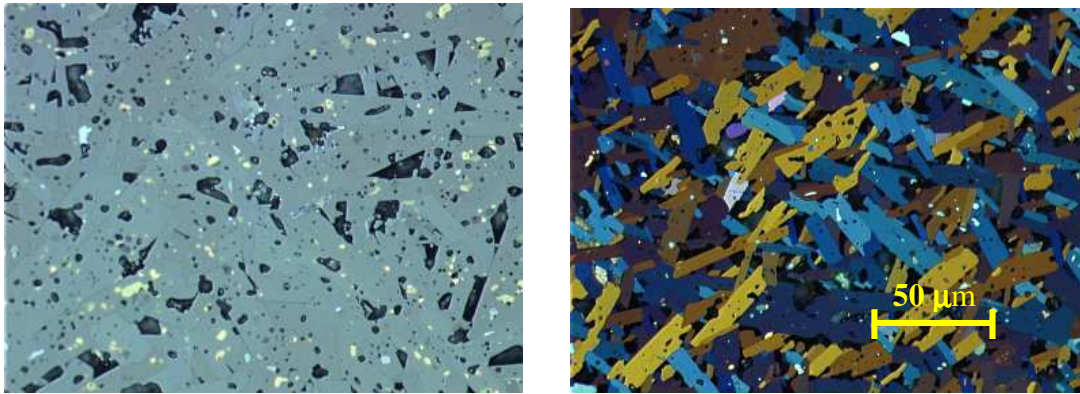


Rys. 2.15. Schemat ideowy mikroskopu optycznego Axioplan 2 firmy Zeiss [99].

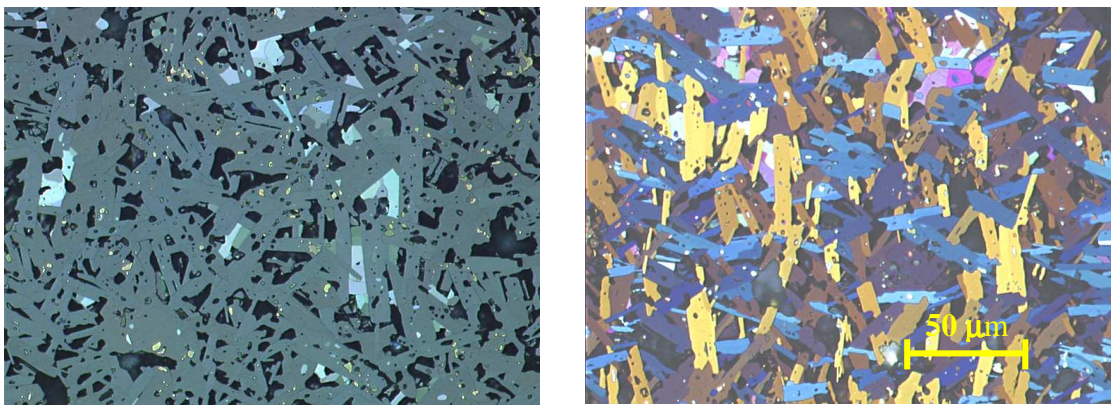
Do wykonania mikrofotografii, wycięte kawałki przygotowanych próbek umieszczono w kleju epoksydowym pod obniżonym ciśnieniem. Po wyschnięciu kleju próbki te polerowano papierem ściernym SiC o ziarnistościach kolejno 500, 800, 1200, 2400 i 4000. Następnie polerowano pastą aluminiową o średnicy ziaren $0,25\ \mu\text{m}$ i ostatecznie zawiesiną SiO_2 o średnicy ziaren $0,012\ \mu\text{m}$. Mikrofotografie opisanych próbek wykonane w świetle normalnym i spolaryzowanym przedstawiono na kolejnych rysunkach.



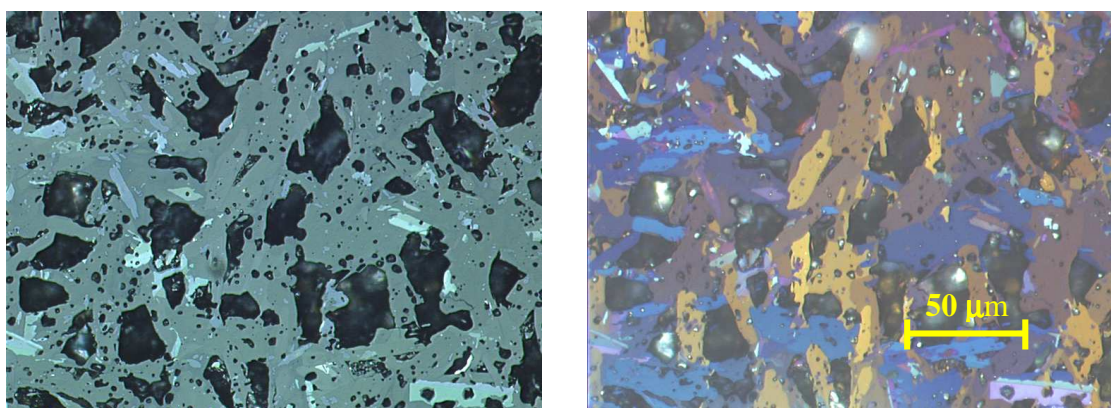
Rys. 2.16. Mikrofotografie $\text{Tl}_{0.74}\text{Bi}_{0.3}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ w świetle normalnym (lewa strona) i w świetle spolaryzowanym (prawa strona) przy powiększeniu 50x.



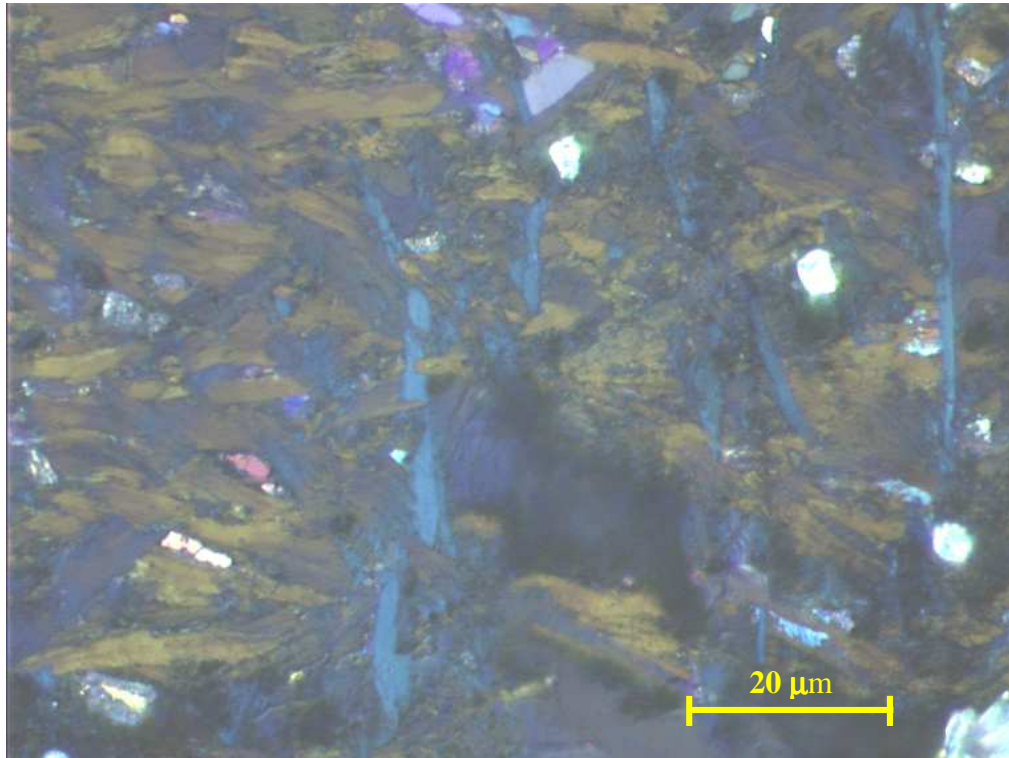
Rys. 2.17. Mikrofotografie $Tl_{0,6}Pb_{0,5}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$, w świetle normalnym (lewa strona) i w świetle spolaryzowanym (prawa strona) przy powiększeniu 50x.



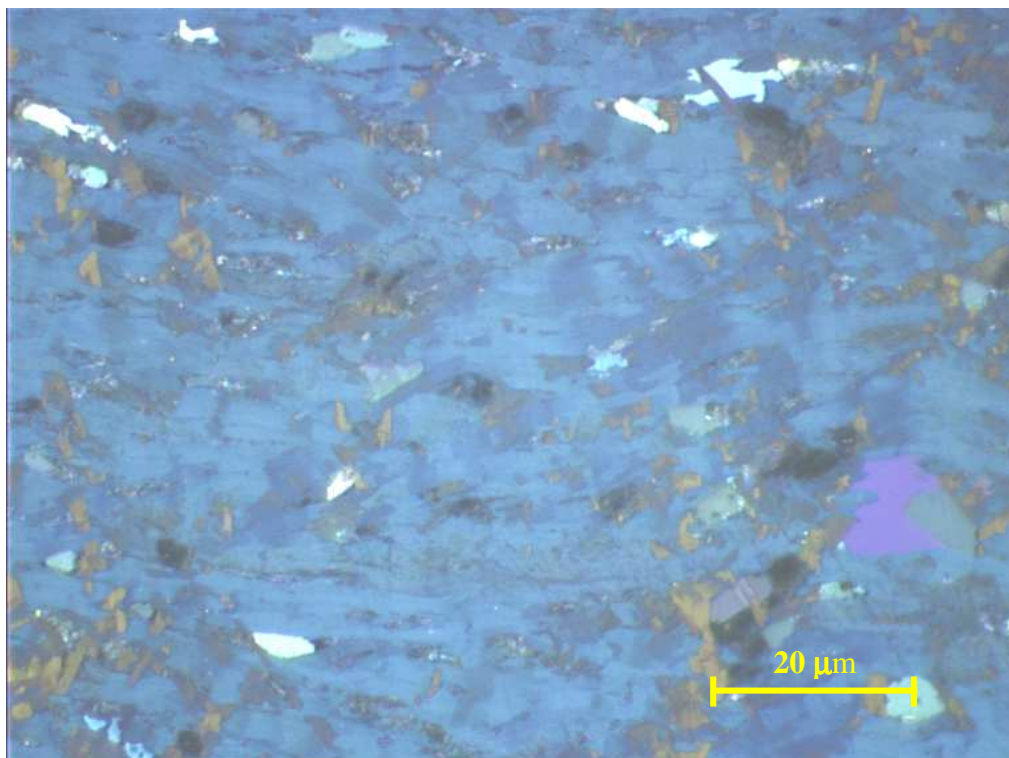
Rys. 2.18. Mikrofotografie $Tl_{0,58}Pb_{0,4}Sr_{1,6}Ba_{0,4}Ca_2Cu_3O_y$ w świetle normalnym (lewa strona) i w świetle spolaryzowanym (prawa strona) przy powiększeniu 50x.



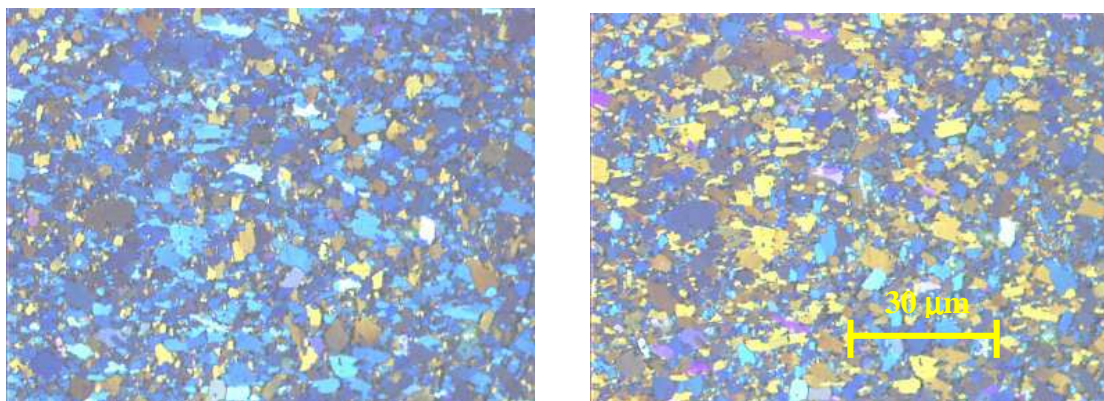
Rys. 2.19. Mikrofotografie $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_y$ w świetle normalnym (lewa strona) i w świetle spolaryzowanym (prawa strona) przy powiększeniu 50x.



Rys. 2.20. Mikrofotografie nie orientowanej próbki $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{1.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ w świetle spolaryzowanym przy powiększeniu 100x.



Rys. 2.21. Mikrofotografie orientowanej próbki $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{1.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ w świetle spolaryzowanym przy powiększeniu 100x.



Rys. 2.22. Mikrofotografie nadprzewodzącej taśmy $Tl_{0,6}Bi_{0,16}Pb_{0,24}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$ w koszulce srebrnej w świetle spolaryzowanym przy powiększeniu 100 x dla wzajemnie prostopadłych położeń próbek.

Kolor czarny na mikrofotografiach w świetle normalnym związany jest z pustymi przestrzeniami, zielony i biały z fazą nie nadprzewodzącą. Natomiast kolory niebieski i pomarańczowy na mikrofotografiach w świetle spolaryzowanym reprezentują dwie wzajemnie prostopadłe orientacje monokryształów względem padającego światła. Inne kolory odpowiadają pośredniej orientacji. Ziarna w taśmie nadprzewodzącej (rysunek 2.22) wykazują pewien stopień orientacji objawiający się w przewodze koloru niebieskiego nad pomarańczowym (rysunek 2.22 – lewa część, lub odwrotnie w prawej części). To częściowe uporządkowanie uzyskane za pomocą przyłożonego ciśnienia wskazuje na przewagę ziaren o osi c skierowanej prostopadle do płaszczyzny taśmy. Znacznie większe uporządkowanie ziaren uzyskano w próbce Bi-2223 przedstawionej na rysunku 2.21. Warto też zwrócić uwagę na wielkości ziaren znajdujących się w poszczególnych ceramikach. Ceramika $Tl_{0,74}Bi_{0,3}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$ złożona jest z monokryształów w kształcie igieł o stosunkowo niewielkiej powierzchni złącz międzyziarnowych i charakteryzuje się dużą porowatością (rys. 2.16). Natomiast domieszkowana ołowiem próbka $Tl_{0,6}Pb_{0,5}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$ ma gęściej upakowane ziarna o dużej powierzchni przekroju z widocznymi wytrąceniami obcej fazy (rys. 2.17). Złącza w tym materiale są dobrze wykształcone. Z kolei ziarna próbki $Tl_{0,6}Bi_{0,16}Pb_{0,24}Sr_{1,8}Ba_{0,2}Ca_2Cu_3O_y$ w taśmie nadprzewodzącej (rys.2.22) są wyraźnie drobniejsze w porównaniu z ziarnami w pozostałych załączonych ceramikach. **Wielkość ziaren miała zasadniczy wpływ na własności nadprzewodników ceramicznych takie jak na przykład gęstości prądów krytycznych.** W oparciu o uzyskane mikrofotografie można było oszacować porowatość próbek, zawartość czystej fazy nadprzewodzącej oraz ilość

domieszek. W Tabeli 2.1. zebrano wyniki analiz przeprowadzone dla niektórych przedstawionych powyżej próbek w oparciu o program komputerowy analizujący barwy oraz odcienie różnych kolorów dołączony do oprogramowania mikroskopu. Zamieszczono także odczytane na podstawie zamieszczonych mikrofotografii (rys. 2.17 - 2.22) rozmiary przeciętnej, według oceny autora, wielkości ziarna widocznego na poszczególnych zdjęciach.

Tabela 2.1. Zawartość czystej fazy nadprzewodzącej, domieszek oraz porowatość, a także rozmiary ziaren dla wybranych próbek ceramicznych przedstawionych na mikrofotografiach (2.17 – 2.22)

Próbka	Rozmiary ziaren [μm]	Faza nadprzewodząca [%]	Obca faza [%]	Porowatość [%]
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	33 x 9	56.2	8.6	33.2
$\text{Tl}_{0.58}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	37 x 6.5	71.9	4.8	23.3
$\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.24}\text{Bi}_{0.16}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ - taśma	5.5 x 3.5	82.0	3.5	16.1
$\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{1.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ nie orientowana	16 x 2.5	52.8	4.5	40.5
$\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{1.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ orientowana dwu-fazowa	6.5 x 1.5	87.0	2.6	13.0

Dane dla poszczególnych próbek nie sumują się dokładnie do 100%, co może być wynikiem zarówno dokładności metody, jak również doświadczenia eksperymentatora. Można jednak zorientować się w typowych parametrach mikrostruktury typowych ceramicznych nadprzewodników. Porowatość próbek zmieniała się od kilkunastu do kilkudziesięciu procent powierzchni przekroju. Zależała od składu, ale także od procedury otrzymywania próbek, w tym także od wielkości ziaren. Najmniejszą porowatość posiadała taśma nadprzewodząca oraz próbka bizmutowa orientowana, u których rozmiary ziaren nie przekraczały 5-6 μm . Wytwarzanie tych próbek wymagało kilkukrotnego powtórzenia cyklu prasowania i obróbki termicznej. We wszystkich przedstawionych próbkach zawartości obcych faz nie nadprzewodzących nie przekraczały 10%.

Przedstawione w tym rozdziale widma rentgenowskie, mikrofotografie oraz pomiary składu metodą EDX umożliwiły dobrą charakterystykę strukturalną i mikrostrukturalną oraz wyznaczenie rozmiarów ziaren badanych nadprzewodników. Wyniki analiz świadczą o dobrej jakości i dużej jednorodności próbek, co było świadczyło o bardzo dobrze opracowanych metodach ich wytwarzania.

3. Metodyka badań.

3.1 Pomiar podatności dynamicznej.

Metoda. Do pomiaru podatności zmiennoprądowej χ_{ac} (tzw. podatności *a.c.* od angielskiego *alternating current*) wykorzystano układ znajdujący się w Katedrze Fizyki Ciała Stałego WFiTJ AGH, którego podstawowe charakterystyki można znaleźć na stronie:

<http://www.uci.agh.edu.pl/laboratoria/laboratorium.php?a=164>.

Oryginalny pierwszy układ został zaprojektowany i wytworzony przez dr-a inż. Janusza Chmista w 1987/8 roku w ramach Jego doktoratu [103] z inspiracji prof. A. Kołodziejczyka do badań nadprzewodnictwa związku Y_9Co_7 [104]. Autor-Doktorant wniósł spory wkład w późniejsze udoskonalenie tej aparatury w ciągu ponad 20 lat jej działania.

W układzie tym próbkę umieszcza się w zewnętrznym zmiennym polu magnetycznym generowanym przez cewkę nadawczą. W tym samym polu magnetycznym znajduje się cewka odbiorcza, a w niej próbka.

Jeżeli przyłożymy do próbki zmienne pole magnetyczne w postaci:

$$H(t) = H_a \cos \omega t, \quad (3.1)$$

to wówczas namagnesowanie próbki, w ogólnym przypadku, może opóźniać się w fazie w stosunku do pola magnetycznego:

$$M(t) = M_1 \cos(\omega t - \varphi) = M_1 \cos \omega t \cos \varphi + M_1 \sin \omega t \sin \varphi. \quad (3.2)$$

Można zatem namagnesowanie próbki zapisać jako równe:

$$M(t) = \chi' H_1 \cos \omega t + \chi'' H_1 \sin \omega t, \quad (3.3)$$

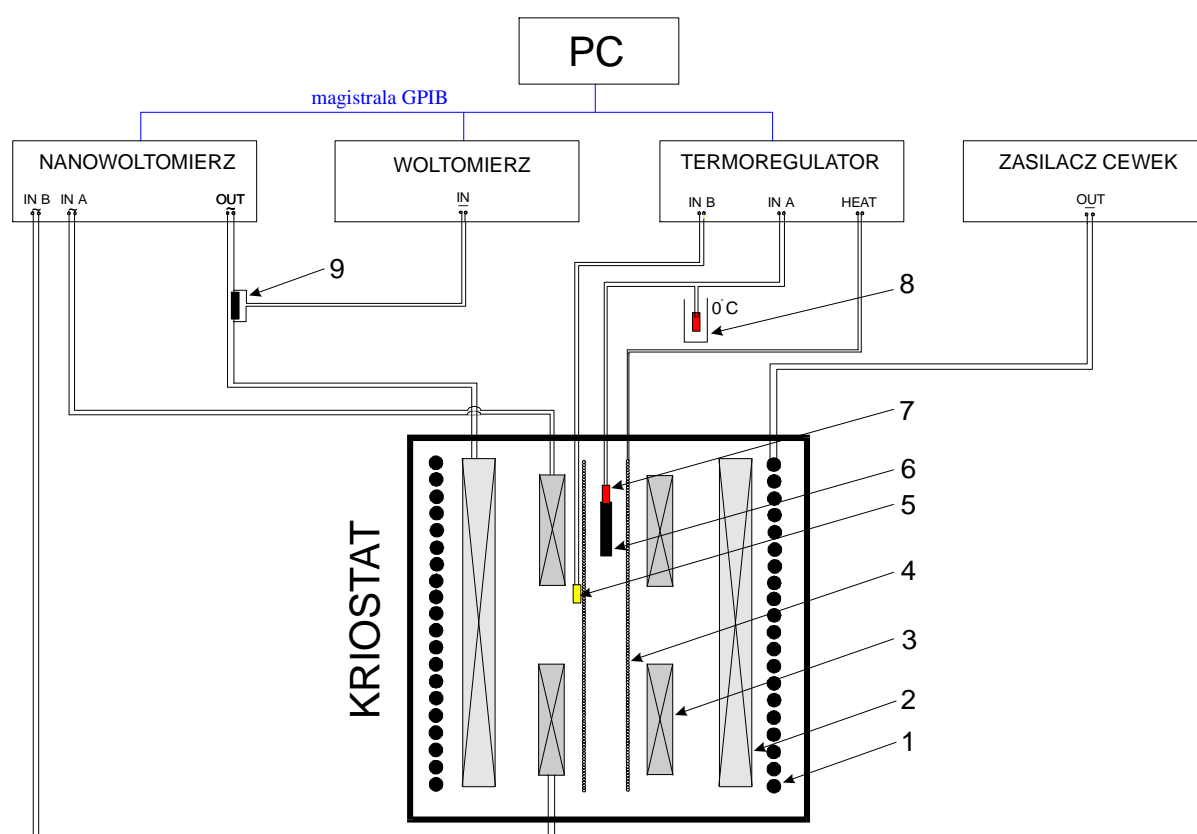
gdzie $\chi' = M_1 \cos \varphi / H_1$ i $\chi'' = M_1 \sin \varphi / H_1$ (3.4)

są dwiema składowymi podatności dynamicznej (zmiennopolowej) próbki, którą często definiuje się w postaci zespolonej:

$$\chi = \chi' - i\chi''. \quad (3.5)$$

Składowa χ' nosi nazwę **dyspersyjnej składowej podatności** (zgodnej w fazie z przyłożonym polem magnetycznym). Stanowi część rzeczywistą podatności dynamicznej. Składowa χ'' jest **składową absorpcyjną** (przesuniętą w fazie o 90°) proporcjonalną do absorbowanej przez próbkę energii pola zmiennego [105]. Stanowi część urojonej podatności dynamicznej.

W układzie do pomiaru podatności zastosowano dwie identyczne cewki odbiorcze ułożone symetrycznie względem cewki nadawczej będącej źródłem pola magnetycznego (Rys. 3.1). Zerowanie sygnału następowało przy braku próbki w cewkach. Po wprowadzeniu próbki do jednej z cewek mierzono niezrównoważony zmienny sygnał napięciowy proporcjonalny do momentu magnetycznego próbki, a więc także do jej podatności dynamicznej. Część rzeczywista i urojona podatności dynamicznej były oddzielnie mierzone przez wzmacniacz fazoczuły Lock – in typu SR830 firmy Stanford Research.



Rys. 3.1 Schemat blokowy skomputeryzowanego układu pomiarowego dynamicznej podatności magnetycznej. Oznaczenia: 1 – cewka pola stałego, 2 – cewka nadawcza, 3 – cewki odbiorcze, 4 – grzałka, 5 – termometr TG120, 6 – próbka, 7 – termopara chromel-Fe + 7% Au (Lake Shore), 8 – punkt odniesienia dla termopary (termos z lodem), 9 – opornik wzorcowy do pomiaru prądu cewki nadawczej [106]

Zasadę pomiaru podatności zmiennoprądowej wraz ze szczegółowym opisem aparatury przedstawiono w Dodatku A. Poniżej wyszczególniono jedynie najważniejsze informacje.

1) Cechowanie aparatury zarówno pod względem siły sygnału, jak i ustalenia odpowiedniej fazy nanowoltomierza Lock-in, przeprowadzono zgodnie ze sposobem opisanym w [103]. Wzorcem do cechowania był tlenek erbu, który ma silny sygnał paramagnetyczny o znanej zależności temperaturowej podatności, którą w układzie cgs przedstawiono wzorem [107]:

$$\chi = \frac{5.78 \cdot 10^{-2}}{T + 13} [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}] \quad (3.6)$$

Dzięki temu, znając masę próbki oraz amplitudę prądu na cewce nadawczej, można przeliczyć generowane napięcia na obie składowe zmiennoprądowej podatności, odpowiednio dyspersyjną χ' oraz absorbcyjną χ'' .

W wyniku przeprowadzonego cechowania otrzymano następującą formułę kalibracyjną dla sygnału nadawczego o częstotliwości 189 Hz:

$$\chi', \chi'' = 16.5 \cdot \frac{U[\text{V}]}{m[\text{g}] \cdot I[\text{mA}]} [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}], \quad (3.7)$$

gdzie U napięciem mierzonym w odpowiednim kanale nanowoltomierza, m masą próbki, a I natężeniem zmiennego prądu płynącego w cewce nadawczej.

Wartości podatności otrzymujemy w jednostkach $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ w układzie cgs. Cechowanie przeprowadza się jednorazowo dla danej częstotliwości pola wymuszającego. Każdorazowa zmiana częstotliwości wymaga osobnego cechowania układu pod względem wielkości sygnału jak i fazy.

2) Komora próbki była oddzielona od cieczy kriogenicznej. Próbka mogła przebywać w gazie wymiennym (np. hel, azot) albo też komora próbki była odpompowana. Poszczególne serie pomiarowe były jednak przeprowadzane w tych samych warunkach. Na zewnątrz tej komory był obszar, w którym znajdowały się cewki odbiorcze oraz cewka nadawcza (por. rys. 3.1). Była możliwość zalania tych cewek ciekłym azotem lub ciekłym helem w zależności od tego, jaką minimalną temperaturę potrzeba było uzyskać. Poprzez pompowanie par nad ciekłym azotem lub ciekłym helem była możliwość obniżenia minimalnej temperatury odpowiednio do 54 K lub 2.1 K.

3) Regulacja temperatury próbki odbywała się przy pomocy regulatora LS 330 firmy Lake Shore pracującego w oparciu o odczyt z czujnika temperatury (diody TG120 -diody AsGaAl, Lake Shore) znajdującego się na grzałce. Regulator temperatury mógł działać w trybie ręcznym lub też zmianami temperatury sterowano komputerowo.

4) Oprogramowanie stanowiska podatności wykonano w ramach pracy magisterskiej [106] i tam znajduje się szczegółowa dokumentacja dotycząca programu. Program zapewniał

jednoczesne odczyty wartości napięć w odpowiednich kanałach nanowoltomierza, temperatury próbki (z LS 330), odczyt napięcia na oporniku wzorcowym w celu wyznaczenia amplitudy prądu zmiennego, a także sterowanie zmianą temperatury próbki. W trybie pracy ręcznej regulatora stosowano szybkość zmiany temperatury nie większą niż 0.3 K / min

5) Amplitudę zmiennego pola magnetycznego H_{ac} generowanego przez cewkę nadawczą wyznaczono mierząc amplitudę prądu zmiennego I_{ac} i stosując formułę kalibracyjną (zob. Dodatek A):

$$H_{ac} [\text{Oe}] = 1.05 \cdot I_{ac} [\text{mA}]. \quad (3.8)$$

6) Wartość stałego pola magnetycznego H_{dc} wytwarzanego przez miedzianą cewkę obliczano mierząc stały prąd I_{dc} , którego źródłem był zasilacz prądu stałego. Formułę kalibracyjną wyznaczono w ramach pracy [103]:

$$H_{dc} [\text{Oe}] = 84.5 \cdot I_{dc} [\text{A}]. \quad (3.9)$$

Przygotowanie próbek do pomiaru.

Próbkę umieszczano w niemagnetycznym pojemniku, będącym częścią sondy pomiarowej, wkładanej od góry zwykle tylko do górnej cewki odbiorczej, choć była możliwość przesunięcia jej do dolnej cewki. Próbki lite miały zwykle postać pastylki o grubości ok. 1 mm. Do pomiarów podatności z pastylki wycinane były płytki o szerokości 3 – 4 mm i długości 10 – 11 mm i ułożone najdłuższą krawędzią równolegle do pola magnetycznego. Dzięki temu minimalizowany był wpływ czynnika odmagnesowania. Przewaga jednego wymiaru w kierunku poprzecznym do pola magnetycznego w stosunku do drugiego (ok. 3:1 – 4:1) pozwalała na wyznaczenie gęstości prądu krytycznego w ramach modelu Beana (rozdz. 2) zastosowanego dla przypadku płytki płaskorównoległej. W przypadku próbek proszkowych, proszek nasypywano bezpośrednio do pojemnika na próbkę, przyciskano kawałkiem waty i zamykano od góry.

Szlifowanie próbek do pomiaru podatności w funkcji grubości próbki.

Zmierzoną początkową grubość oraz masę próbki, po czym próbkę naklejono na płytkę szafirową. Ponownie zważono i zmierzono grubość próbki wraz z podkładką i klejem. Od tego momentu próbki już nie odklejano. Szlifowanie przeprowadzano na sucho za pomocą drobnego papieru ściernego (ziarnistość P 1000). Powierzchnia szlifowania pozostawała równoległa do powierzchni podkładki. Na każdym etapie pośrednim, mierzono ponownie grubość podkładki z próbką oraz ich masę. Znając ubytek masy oraz grubości próbki z podkładką, a także początkowe parametry samej próbki, obliczano jej masę oraz grubość na

każdym etapie szlifowania. Pomiary podatności w funkcji temperatury przeprowadzono dla próbki o grubości początkowej oraz przy kilku mniejszych grubościach w miarę postępów szlifowania.

Poniżej podano zestawienie warunków pomiarów podatności magnetycznej nadprzewodników wysokotemperaturowych:

Warunki pomiaru podatności:

Częstotliwość : 189 Hz

Amplituda H_{ac} : od 0.002 do 22 Oe

1. Próbki schładzane były w zerowym polu magnetycznym.
2. Pomiar przeprowadzono przy rosnącej lub malejącej temperaturze przy stałej amplitudzie zmiennego pola magnetycznego. Kierunek zmian temperatury nie miał wpływu na kształt krzywych podatności.
3. Próbka ułożona była równolegle do kierunku zmiennego pola magnetycznego H_{ac} .

3.2. Pomiary oporu elektrycznego.

Metoda. Pomiary oporu elektrycznego przeprowadzono przy zastosowaniu zmiennoprądowej metody czteropunktowej. Do oczyszczonej powierzchni próbki z reguły w kształcie długiego kawałka przyklejano przy pomocy pasty srebrnej cztery kontakty, z których dwa zewnętrzne (tzw. prądowe) były połączone z generatorem prądu zmiennego. W tym obwodzie w szeregu znajdował się opornik wzorcowy, który był potrzebny do obliczenia wielkości przepływającego prądu. Dwa wewnętrzne kontakty były połączone z nanowoltomierzem Lock-in, który mierzył napięcie w tych punktach. Poprzez podzielenie napięcia przez amplitudę przepływającego prądu zmiennego można było wyznaczyć wielkość oporu elektrycznego. W przypadku próbki w kształcie długiego, cienkiego kawałka, znając jej wymiary poprzeczne, można było łatwo obliczyć jej opór właściwy.

Układ pomiarowy. Do pomiaru oporu elektrycznego wykorzystano stanowisko podatności magnetycznej. Zmieniono jedynie sondę pomiarową. Sonda do pomiaru oporu elektrycznego zakończona była specjalnym stolikiem, na który naklejano próbkę. Do stolika doprowadzono cienkie przewody miedziane dolutowane do miejsc, od których wychodziły końcowe doprowadzenia do próbki. Dodatkowe dwa przewody, podobnie jak w sondzie do podatności były elementami termopary, której koniec był przyklejony pod stolikiem w pobliżu próbki.

Wszystkie przewody, podobnie jak w układzie podatności były wyprowadzane na zewnątrz poprzez przepusty próżniowe. Układ umożliwiał zmianę temperatury oraz jej pomiar w zakresie temperatur od temperatury cieczy kriogenicznej schładzającej sondę pomiarową (ciekły azot lub ciekły hel) do temperatury pokojowej (maksymalnie do ok. 50° C). Szybkość zmian temperatury regulował kontroler temperatury LS 330. Cały pomiar, podobnie jak pomiar podatności był sterowany przez komputer, oprogramowanie wykonano w ramach pracy [106]. Źródłem prądu zmiennego był generator będący częścią nanowoltomierza Lock-in SR830, za pomocą którego odczytywano spadek napięcia na próbce.

Przygotowanie próbek do pomiaru . Jeśli pozwalały na to początkowe wymiary próbki, to wycinano z nich z reguły kawałek o wymiarach 9 x 2 x 1 mm³. Maksymalna długość próbki nie mogła przekroczyć 10 mm. Ułożenie stolika pomiarowego zapewniało orientację próbki taką, że w wypadku potrzeby przeprowadzenia pomiaru oporu w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, jego kierunek był prostopadły do kierunku przepływu prądu w próbce.

Warunki pomiaru. Pomiary wykonywano przy niewielkiej częstotliwości prądu zmiennego ok. 7.3 Hz, przez co otrzymywane wyniki można traktować tak, jakby otrzymywane były metodą stałoprądową. Do pomiarów przebiegów temperaturowych oporu elektrycznego stosowano niewielkie gęstości prądu zmiennego rzędu 1mA/mm² (dla prądu ok. 1 mA), natomiast w celu wyznaczenia gęstości prądów krytycznych w warstwach nadprzewodzących stosowano prądy ponad 100 razy wyższe, co przy znacznie mniejszych wymiarach poprzecznych dawało jeszcze dodatkowe 3 rzędy wielkości jeśli chodzi o gęstości płynących prądów w próbce.

3.3. Pomiary namagnesowania.

Metoda. W pomiarach namagnesowania w stałym polu magnetycznym wykorzystano magnetometr wibracyjny (VSM). W metodzie tej próbkę umieszcza się w stałym polu magnetycznym powodującym jej namagnesowanie o jakiejś wartości. Próbka znajduje się w pobliżu cewki odbiorczej i zostaje wprowadzona w ruch oscylacyjny o pewnej częstotliwości. W wyniku ruchu próbki w cewce odbiorczej powstaje zmienny sygnał o częstotliwości równej częstotliwości oscylacji próbki, proporcjonalny do wielkości namagnesowania próbki.

Układ pomiarowy i zasada pomiaru. Układ pomiarowy został wykonany w Katedrze Fizyki Ciała Stałego w ramach pracy doktorskiej [99].

W celu wyznaczenia zależności namagnesowania wysokotemperaturowych nadprzewodników od pola magnetycznego posłużono się magnetometrem wibracyjnym firmy LakeShore. *Opis aparatury do pomiaru namagnesowania* zamieszczono w Dodatku B na końcu pracy. Układ działał w zakresie pól magnetycznych do 1 T. Umieszczony był w kriostacie przepływowym. Jako ciecz kriogeniczną wykorzystywano ciekły azot lub ciekły hel. Regulator temperatury LS 330 w połączeniu z grzałką (zob. Dodatek B) pozwalał na podniesienie temperatury próbki powyżej temperatury ciekłego azotu, ponieważ obszar próbki chłodzony był parami cieczy kriogenicznej. W niniejszej pracy wszystkie pomiary namagnesowania wykonano w temperaturze ciekłego azotu. Pomiar był zautomatyzowany w oparciu o oprogramowanie powstałe w ramach pracy [99].

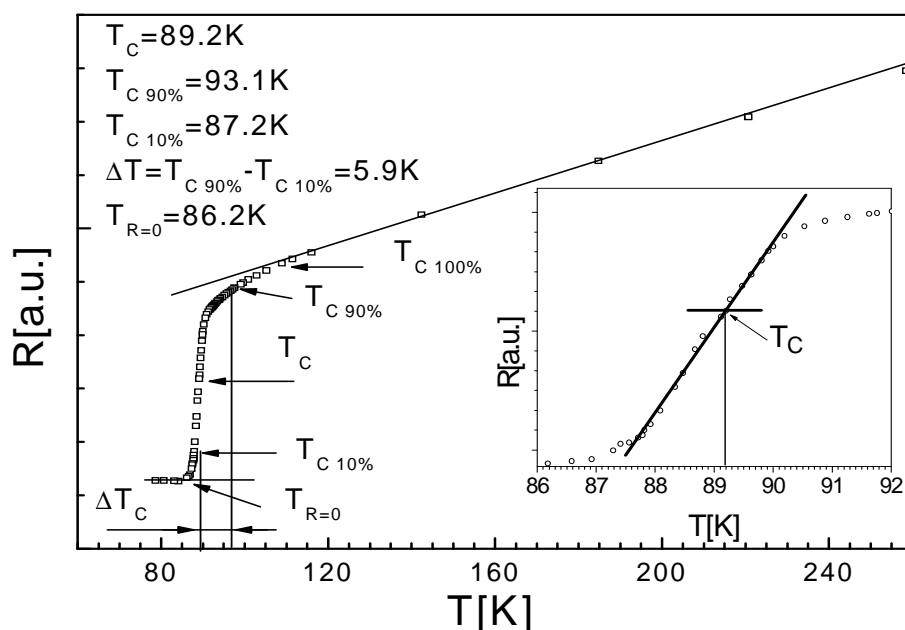
Przygotowanie próbek do pomiaru. Próbka w postaci litego kawałka nie wymagała specjalnego przygotowania. Naklejano ją przy użyciu kleju GE Varnish na specjalny stolik na końcówce sondy pomiarowej, które były wykonane z pleksiglasu. Położenie w kierunku pionowym, w którym należało umieścić próbkę, było wcześniej określone poprzez pomiary przy użyciu kulki z niklu. Wymiary próbek nie przekraczały 6 mm. Próbki proszkowe zostały przed przyklejeniem na sondę zawinięte do taśmy teflonowej, która dodatkowo została zgnieciona i w formie powstałego placka naklejona na stolik.

Warunki pomiaru. Sonda z próbką umieszczona była na goniometrze umożliwiającym obrót próbki w ramach pełnego kąta. W niedużym polu magnetycznym mierzono sygnał od próbki, którą obracano tak, aby otrzymać minimum sygnału- taki sygnał otrzymuje się przy najmniejszym współczynniku odnamagnesowania w kierunku przyłożonego pola magnetycznego. Dla tego ustawienia kąтового przeprowadzano właściwy pomiar po uprzednim odgrzaniu próbki i ponownym jej schłodzeniu w zerowym polu magnetycznym. Przed pomiarem kompensowano pole ziemskie oraz pole resztkowe elektromagnesu wykorzystując dodatkowo założone w aparaturze cewki Helmholtza. Pole magnetyczne zwiększano stopniowo od wartości zerowej aż do maksymalnej zadanej wartości pola, a następnie obniżano je z powrotem do zera. Każdorazowo po ustaleniu nowej wartości zewnętrznego pola magnetycznego następowało oczekiwanie 30 s przed wykonaniem właściwego pomiaru namagnesowania, które składało się ze zmierzenia 9 wartości w odstępach 1 s i obliczenia wartości średniej. Miało to na celu zminimalizowanie wpływu efektu płynięcia strumienia magnetycznego w próbce na wynik pomiaru namagnesowania.

3.4. Metody wyznaczania wielkości charakteryzujących nadprzewodniki zastosowane w pracy.

3.4.1. Wyznaczanie temperatury krytycznej przejścia nadprzewodzącego.

Powszechnie do wyznaczenia temperatury krytycznej nadprzewodników wykorzystuje się pomiary temperaturowych przebiegów oporu elektrycznego tych materiałów. Typową zależność $R(T)$ oraz sposób wyznaczania temperatury krytycznej przedstawia rysunek 3.2.



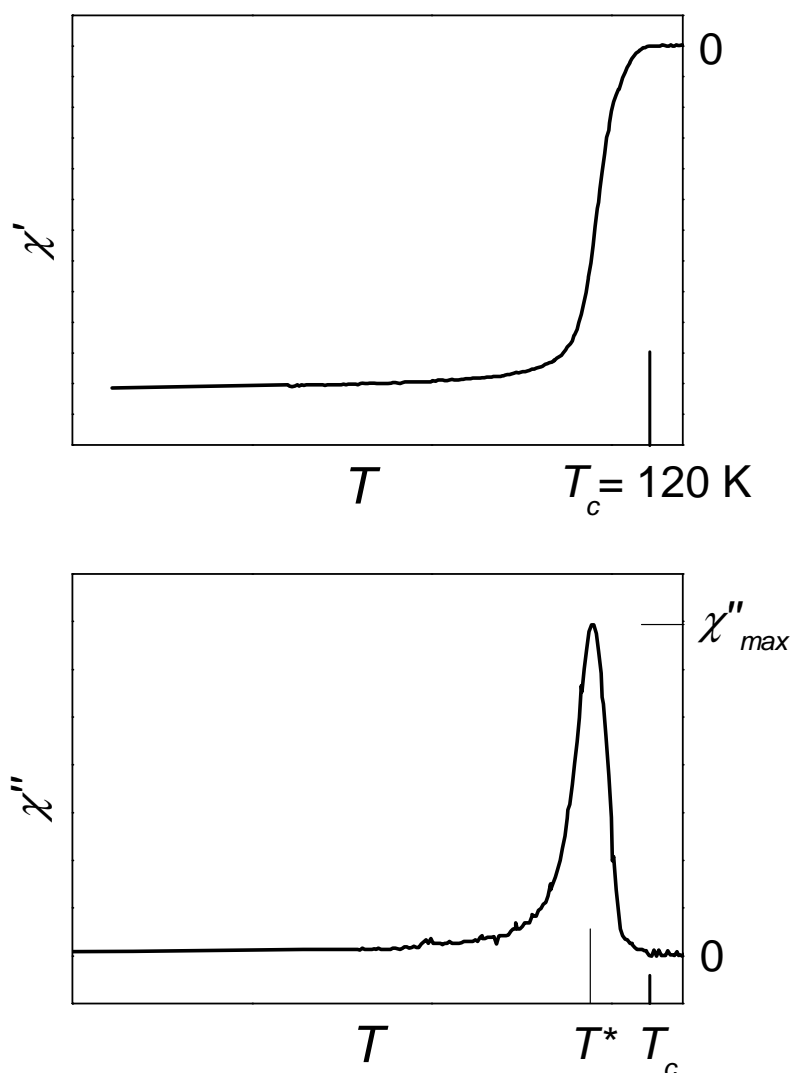
Rys.3.2. Temperaturowa zależność oporu elektrycznego nadprzewodnika $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ i sposób wyznaczenia T_c .

Szerokość przejścia oporowego określa się jako różnicę temperatur, w których próbka ma opór równy odpowiednio 90% i 10% wartości oporu elektrycznego w stanie normalnym ekstrapolowanego do tej temperatury. W środku tego przedziału, mniej więcej w temperaturze, w której wartość oporu spada do połowy wartości stanu normalnego określa się temperaturę krytyczną nadprzewodnika. Inną ważną temperaturą jest temperatura, w której opór osiąga wartość 0 tzw. $T_{R=0}$. Jest ona jednak trudna do precyzyjnego określenia i zależy od wartości prądu jaki był zastosowany w próbce.

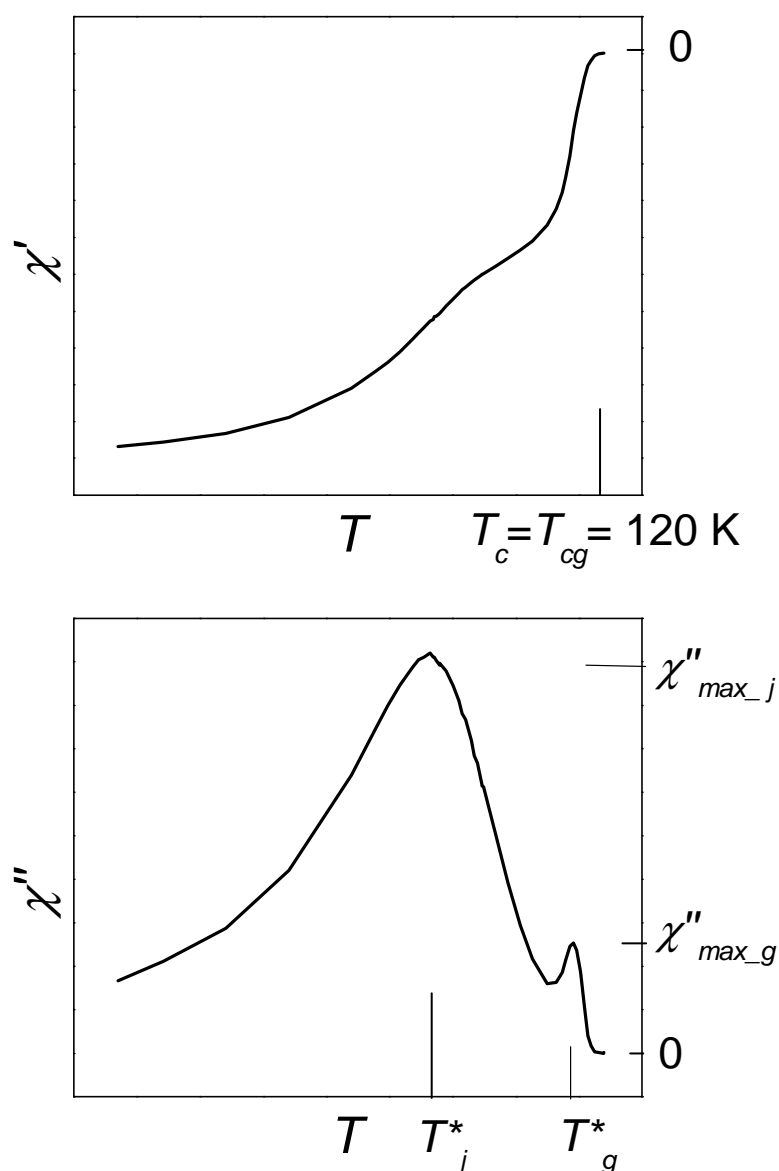
Innym sposobem jest wyznaczenie T_c z pomiaru podatności zmiennoprądowej. Rysunki 3.3 i 3.4 przedstawiają typowe przebiegi dyspersyjnej i absorpcyjnej składowej podatności dynamicznej w funkcji temperatury na przykładzie jednofazowej próbki nadprzewodnika talowego $Tl_{0.74}Bi_{0.3}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_y$. Rysunek (3.3) dotyczy pomiaru

dokonanego przy małej amplitudzie pola zmiennego ok. 0.06 Oe. Temperaturę krytyczną zdefiniowano jako temperaturę, w której obie składowe podatności, szczególnie składowa dyspersyjna, osiągają wartości 0 (Jest to tzw. T_c onset, na rysunkach 3.3 i 3.4 oznaczone jako T_c).

Zastosowanie wyższej amplitudy zmiennego pola magnetycznego wpływa przede wszystkim na szerokość przejścia do stanu normalnego (rys.3.4). Nie zmienia natomiast znacząco wartości temperatury krytycznej T_c onset, przynajmniej w zakresie stosowanych w tej pracy wartości zmiennego pola magnetycznego.



Rys.3.3 Zależności składowych χ' i χ'' od temperatury dla próbki $Tl_{0.74}Bi_{0.3}Ba_{0.2}Sr_{1.8}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ (1223) przy małej amplitudzie zmiennego pola H_{ac} ok. 0.06 Oe



Rys.3.4. Zależności składowych χ' i χ'' od temperatury dla próbki $Tl_{0.74}Bi_{0.3}Ba_{0.2}Sr_{1.8}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}(1223)$ przy amplitudzie zmiennego pola H_{ac} ok. 6 Oe.

Na rysunkach 3.3 i 3.4 widoczne jest poszerzenie się obszaru przejścia magnetycznego ze wzrostem amplitudy zmiennego pola magnetycznego. Widoczne na rysunku 3.4 dwustopniowe przejście magnetyczne, charakterystyczne jest dla zależności temperaturowych ziarnistych nadprzewodników wysokotemperaturowych zmierzonych przy wyższych amplitudach pola magnetycznego oraz dla próbek wielofazowych. Świadczy ono o słabszym nadprzewodnictwie w obszarach międzyziarnowych w porównaniu do obszarów wewnątrzziarnowych [50]. Ta część zależności $\chi'(T)$ zmierzona blisko temperatury

krytycznej jest związana z ekranowaniem pola magnetycznego przez ziarna, natomiast ekranowanie pola magnetycznego przez złącza międzyziarnowe jest widoczne dopiero w temperaturach niższych. Zatem, w przebiegach podatności zmierzonych przy wyższych amplitudach pola, T_c wyznacza raczej temperaturę krytyczną ziaren, natomiast wartość temperatury krytycznej obszarów międzyziarnowych trudno jest odczytać z takiej zależności.

Dlatego też temperaturę krytyczną odczytaną z zależności temperaturowej podatności przyjmuje się jako temperaturę krytyczną odpowiednio dla całej próbki lub też mówi się rozdzielnie o różnych temperaturach krytycznych dla ziarn i dla złączy międzyziarnowych.

O wielkości ekranowania pola magnetycznego przez nadprzewodnik świadczy poziom sygnału składowej dyspersyjnej, który w niskich temperaturach osiąga wartość bezwzględną maksymalną (por. rys. 3.3) zbliżoną do wartości teoretycznej, równą:

$$\chi_{\max} = -\frac{1}{4\pi\rho}, \quad (3.10)$$

gdzie ρ jest gęstością próbki. Ujemna wartość sygnału jest charakterystyczna dla diamagnetycznych własności nadprzewodników. Wzór (3.10) podaje teoretyczną wartość podatności właściwej idealnego diamagnetyka, która wiąże się z wartością podaną w rozdziale 1 (równa -1 - wzór (1.18)) poprzez podzielenie jej przez gęstość próbki. Czynniki 4π w mianowniku wynika z przejścia do układu cgs (patrz cechowanie układu, wzór (3.7)).

Wyniki tej pracy dotyczą w największym procencie właśnie pomiarów zmiennoprądowej magnetycznej podatności. Dlatego ważna jest właściwa interpretacja obserwowanych zależności.

3.4.2. Gęstości prądów krytycznych.

3.4.2.1. Próbki lite i taśmy nadprzewodzące. Metoda podatności zmiennoprądowej.

Widoczne na rysunkach 3.3 oraz 3.4 przebiegi absorpcyjnej składowej podatności dynamicznej posiadają charakterystyczne piki występujące w temperaturach oznaczonych jako T^* . Wzrost wartości składowej absorpcyjnej podatności towarzyszy obniżaniu się bezwzględnej wartości składowej dyspersyjnej. Jest to związane z wnikaniem pola magnetycznego do wnętrza próbki i wynikającymi z tego stratami energii w próbce umieszczonej w zmiennym polu magnetycznym. Ma to związek z tym, że powyżej pewnej temperatury przy określonej amplitudzie pola zmiennego H_{ac} , nadprzewodzące prądy ekranujące przekraczają wartość krytyczną w danej temperaturze i nie są w stanie ekranować

całego pola zewnętrznego, którego nadwyżka wnika w głąb próbki. Procesy te opisywane są w ramach modelu stanu krytycznego (Rozdz.1, §1.3.2.5). W literaturze występowanie maksimum podatności absorpcyjnej, który odpowiada punktowi przegięcia na krzywej dyspersyjnej, wiąże się z temperaturą wystąpienia pełnej penetracji próbki przez pole magnetyczne [29,30].

Oznacza to, że w temperaturach T^* , T_j^* i T_g^* pole magnetyczne osiągnęło najgłębsze obszary w próbce (rys.3.3), w ziarnach i w obszarach między-ziarnowych (rys.3.4), odpowiednio [29]. Model stanu krytycznego Beana wiąże pole pełnej penetracji z gęstością prądu krytycznego wzorem [24, 25]:

$$J_c = \frac{2H_p}{d}, \quad (3.11)$$

gdzie J_c oznacza gęstość prądu krytycznego, H_p wartość pola pełnej penetracji, a d poprzeczny rozmiar próbki w kierunku prostopadłym do pola magnetycznego. Wzór (3.11) został wyprowadzony dla próbki w kształcie cienkiej równoległościennej płytki, w przypadku, gdy pole magnetyczne przyłożono równoległe do jej ścianek. Rozmiar poprzeczny płytki względem pola magnetycznego jest zatem równy jej grubości. Dla próbek o innych kształtach przekroju wzór (3.11) jest poprawny z dokładnością do stałej.

Można uzasadnić, że pole pełnej penetracji H_p jest w przybliżeniu równe amplitudzie zmiennego pola H_{ac} w temperaturze T^* , w której występuje maksimum podatności absorpcyjnej [108]. Wtedy wzór (3.11) przekształca się na:

$$J_c = \frac{2H_{ac}}{d} \quad (3.12)$$

i stanowi podstawę do wyznaczania prądów krytycznych w niniejszej pracy.

W ziarnistych nadprzewodnikach wysokotemperaturowych w przebiegach podatności dynamicznej mierzonych zwłaszcza przy większych amplitudach pola często występują dwa maksima składowej absorpcyjnej podatności (rys. 3.4). Wyższe, dominujące, występuje zwykle przy niższej temperaturze (na rysunku 3.4 oznaczonej jako T_j^*), związany jest z wnikaniem pola magnetycznego do obszarów międzyziarnowych. Drugie maksimum znacznie mniejsze występujący zwykle w temperaturach bliskich T_c (na rys. 3.4 – temperatura oznaczona jako T_g^*) jest związane z niszczeniem nadprzewodnictwa w ziarnach. W oparciu o formułę (3.12) można więc niezależnie obliczyć gęstość prądu krytycznego dla obszarów międzyziarnowych oraz dla ziaren wstawiając do wzoru (3.12) jako d odpowiednio rozmiar próbki lub średni rozmiar ziaren w kierunku poprzecznym do pola magnetycznego.

Z przebiegów podatności dynamicznej mierzonych przy różnych amplitudach pola magnetycznego oblicza się wartości gęstości prądów krytycznych w różnych temperaturach. Wykonując analogiczne serie pomiarowe dla różnych materiałów uzyskuje się zależności temperaturowe gęstości prądów krytycznych dla nadprzewodników, przede wszystkim prądów międzyziarnowych. W pracy zależności odpowiednich prądów krytycznych $J_c(T)$ dopasowywano formułą potęgową wynikającą z II-iego równania teorii Ginzburga-Landaua z 1950 roku (wzór 1.46 w rozdz.1) [37, 108, P6]:

$$J_c(T) = J_{c0} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^n, \quad (3.13)$$

gdzie T_c oznacza temperaturę krytyczną nadprzewodnika, J_{c0} jest wartością prądu krytycznego w 0 K. Początkowo wartość eksponenty n była określana na 1.5, w rzeczywistości zmienia się od 1 do nawet 4, w zależności od specyficznych własności nadprzewodnika i jego ziarnistości [95, 109, 110, 111]. Obliczenie T_c jako parametru dopasowania zależności $J_c(T)$ jest jednym ze sposobów oszacowania temperatury krytycznej, przydatnym szczególnie w próbkach o dwustopniowych przejściach jak na rys.3.4.

3.4.2.2. Prądy krytyczne warstw nadprzewodzących. Metoda transportowa.

Metoda transportowa jest najbardziej naturalną metodą mierzenia wartości prądów krytycznych nadprzewodników. W tej metodzie prąd krytyczny w danej temperaturze wyznacza się poprzez wyznaczenie wartości prądu, przy której pojawia się niezerowe (mierzalne) napięcie a raczej natężenie pola elektrycznego. Często stosuje się kryterium progu $1\mu\text{V}/\text{cm}$. Jednak czasem wymaga to przepuszczania przez próbkę prądów o dużej wartości. W wysokotemperaturowych nadprzewodnikach istnieje jednak problem wykonania odpowiedniej jakości kontaktów elektrycznych (np. [112]) takich, które nie nagrzewałyby się podczas przepływu prądu czasem o znacznej wartości. Już dla prądu o wartości ok. 10 A nie jest łatwo wykonać odpowiednie doprowadzenia [112]. Zmierzenie prądu krytycznego o gęstości około $1\text{kA}/\text{cm}^2$ wymagałoby zwięźnienia jej do przekroju 1mm^2 .

Warstwy nadprzewodzące mają jednak na tyle małą grubość (ok. $1\mu\text{m}$), a co za tym idzie mały przekrój poprzeczny, iż pozwala to na stosowanie stosunkowo niedużych natężeń płynących przez nie prądów dla uzyskiwania dużych gęstości prądów. Można więc uniknąć trudności związanych z wykonaniem dobrej jakości kontaktów jakich wymaga ta metoda. Pomiary w tej pracy przeprowadzono standardową metodą czteropunktową zmiennoprądową stosowaną do pomiaru oporu elektrycznego opisaną wyżej. Maksymalne natężenie prądu

zmiennego jakie można było uzyskać w układzie było równe 130 mA. Pomiedzy kontaktami napięciowymi warstwy przewężano do szerokości ok. 0.35 mm. Pozwalało to na uzyskanie maksymalnych gęstości prądów powyżej 37 kA/cm² [114]. Kontakty elektryczne wykonano podobnie jak do pomiarów oporności przy użyciu pasty srebrnej. Dodatkowo jednak podgrzano je razem z próbką na powietrzu do temperatury ok. 500°C na czas rzędu 5 min i szybko schłodzono do temperatury pokojowej. Uzyskane wartości oporu na kontaktach nie były większe niż 0.2 Ω na dwa kontakty. Podczas pomiarów próbek nie zanurzano w ciekłym azocie, gdyż celem było zmierzenie prądów krytycznych w funkcji temperatury. Próbki natomiast znajdowały się w atmosferze gazowego helu, który stosunkowo dobrze odprowadzał ciepło z nagrzewających się kontaktów – efekty nagrzewania się kontaktów przy największych zastosowanych amplitudach prądu zaobserwowano po odpompowaniu obszaru próbki przez pompę próżniową. Występowało wówczas zauważalne zwiększanie się w czasie wartości mierzonego napięcia na próbce po nastawieniu nowej, większej amplitudy prądu a czas tego wzrostu zwiększał się ze wzrostem amplitudy prądu od kilku sekund do ok. minuty.

Procedura pomiaru:

- 1) Bez zewnętrznego pola magnetycznego: Po ustaleniu się zadanej temperatury zmierzono napięcie na próbce w funkcji narastającej amplitudy prądu zmiennego. Po pomiarze ustalano nową temperaturę i po jej ustabilizowaniu wykonywano kolejny pomiar. W podobny sposób zwiększano temperaturę, aż do temperatury bliskiej T_c . Szczegóły wyznaczania prądu krytycznego z pomiarów oporu opisano i zastosowano w § 4.2.6. *Prądy krytyczne warstw nadprzewodzących*.
- 2) W obecności zewnętrznego stałego pola magnetycznego: po skończeniu pomiaru prądu krytycznego w danej temperaturze, zwiększano pole magnetyczne i w tej samej temperaturze przeprowadzano pomiar przy wyższym polu zewnętrznym. Po skończeniu serii pomiarów dla danej temperatury przeprowadzonych dla coraz większych wartości pola zewnętrznego, wyłączano pole magnetyczne, próbkę odgrzewano powyżej temperatury krytycznej, a następnie schładzano w zerowym polu magnetycznym do następnej temperatury.

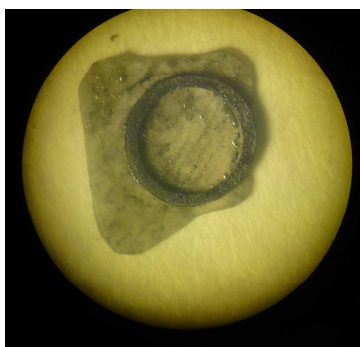
W przeprowadzonych pomiarach pole magnetyczne skierowane było prostopadle do kierunku przepływu prądu. Możliwe były dwie orientacje próbki względem pola magnetycznego uzyskane przez odpowiednie naklejenie próbki. W pierwszym przypadku próbkę naklejano w ten sposób, że płaszczyzna warstwy była prostopadła do pola magnetycznego (tzn. $H \perp c$). Drugi sposób naklejenia próbki

powodował, że płaszczyzna warstwy była równoległa do przyłożonego pola magnetycznego ($H \parallel (ab)$).

3.4.2.3 Prądy krytyczne w pierścieniu nadprzewodzącym. Metoda ekranowania pola magnetycznego.

W pracy zaproponowano nowatorską metodę wyznaczania prądów krytycznych w dużym zakresie temperatur metodą pomiaru podatności zmiennoprądowej.

Stosując opisane powyżej metody uzyskano dla mierzonych próbek wartości gęstości prądów krytycznych jedynie w wysokich temperaturach na ogół bliskich temperaturze krytycznej. Dla pomiaru znacznie wyższych gęstości prądów krytycznych w niższych temperaturach stosuje się pomiar namagnesowania w różnych temperaturach i z szerokości pętli histerezy namagnesowania wyznacza się gęstości prądów krytycznych w ramach modelu Beana (Rozdz 1, §1.3.2.5.). Trudność polega jednak na tym, że w przypadku nadprzewodników wysokotemperaturowych, na szerokość pętli histerezy składają się zarówno procesy zachodzące w obszarach międzyziarnowych, jak i w samych ziarnach. Chcąc więc na przykład wyznaczyć gęstości prądów krytycznych międzyziarnowych trudno oddzielić przyczynę pochodzący od ziaren. W metodzie podatności zmiennoprądowej jest to możliwe, ale wyniki uzyskuje się jedynie w wysokich temperaturach ze względu na dostępne małe wartości amplitudy pola H_{ac} . Dlatego jako uzupełnienie tej metody zaproponowano pomiar ekranowania pola magnetycznego przez pierścień wykonany z nadprzewodnika ceramicznego wprowadzony do układu do pomiaru podatności. Pierścień wykonano dla próbki talowej TL2234, którą naklejono na cienką rurkę ze stali nierdzewnej, a następnie zeszlifowano z zewnątrz oraz od wewnątrz odpowiednio do rozmiarów rurki, po czym tak uformowany pierścień odklejono z rurki i naklejono na cienką podkładkę szafirową (rys.3.5).

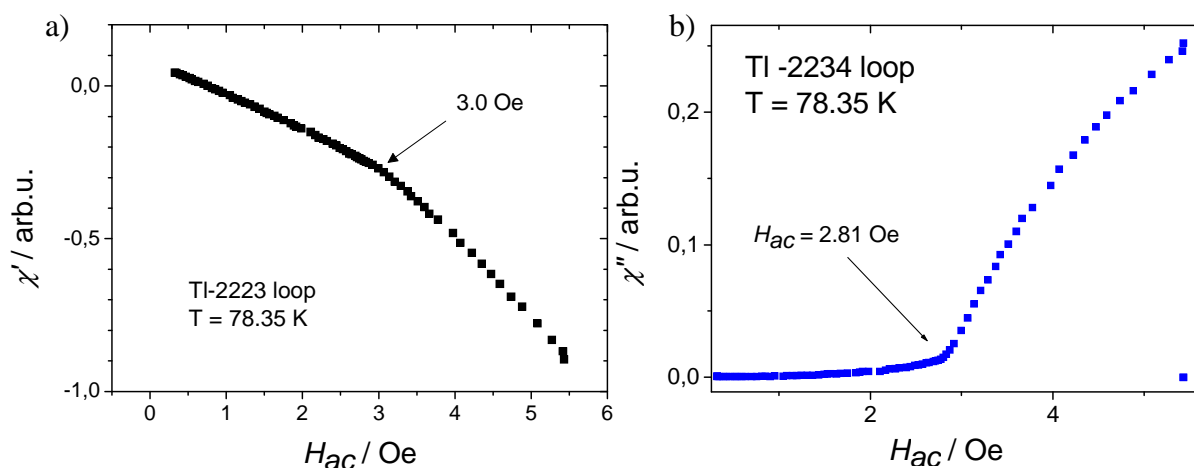


Rys.3.5. Pierścień nadprzewodzący wykonany z nadprzewodnika TL2234.

Wymiary pierścienia wynosiły: średnica zewnętrzna 4 mm, szerokość obręczy 0.4 mm, grubość warstwy 0.4 mm.

Zasada pomiaru jest następująca: Pierścień nadprzewodzący umieszcza się płaszczyzną pierścienia prostopadle do kierunku zmiennego H_{ac} . Pomiaru obydwu składowych podatności dynamicznej w funkcji amplitudy zmiennego pola magnetycznego przeprowadzano w stałej temperaturze. Wielkość wzbudzonego w pierścieniu prądu ekranującego pole magnetyczne jest proporcjonalna do natężenia pola. Przy pełnym ekranowaniu sygnał składowej dyspersyjnej podatności jest więc proporcjonalny do amplitudy pola magnetycznego. Składowa podatności absorpcyjnej powinna być równa zero. Po przekroczeniu krytycznej gęstości prądu nadprzewodzącego następuje brak pełnego ekranowania pola i pojawienie się niezerowej składowej podatności absorpcyjnej. Użycie pętli nadprzewodzącej, możliwie jak najcieńszej, zamiast próbki litej, sprawia, że z jednej strony efekty te są bardzo wyraźne i łatwe do zaobserwowania. Z drugiej zaś strony im cieńsza pętla, tym mniejsze amplitudy pola magnetycznego są potrzebne aby przerwać ekranowanie. Ścisłej mówiąc, prąd płynący w pierścieniu generuje pole niejednorodne, chodzi więc tu raczej o przeciwdziałanie zmianom strumienia magnetycznego niż o ekranowanie pola magnetycznego w ścisłym znaczeniu.

Przykładowe zależności składowych podatności: dyspersyjnej (a) i absorpcyjnej (b) pętli z nadprzewodnika Tl 2234 w funkcji amplitudy zmiennego pola magnetycznego w temperaturze 78 K przedstawiają rysunki 3.6a,b.



Rys. 3.6 a,b. Sposób wyznaczenia granicznego pola magnetycznego H_{gr} , w którym płynący przez pierścień z Tl2234 prąd nadprzewodzący nie jest w stanie ekranować całego pola. Pomiar przeprowadzono w temperaturze 78.35 K, na obydwu składowych podatności dynamicznej. Loop = pętla.

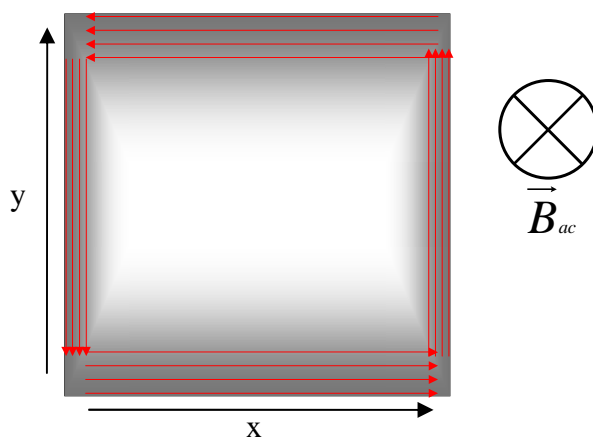
Widoczne punkty zagięcia krzywych zależności od amplitudy pola związane są z zanikiem pełnego ekranowania pola magnetycznego. Dla temperatury 78.3 K obserwowane jest to w polu ok. 2.8 – 3.0 Oe. Analogiczne pomiary przeprowadzono w całym zakresie temperatur od ciekłego helu do temperatur bliskich temperaturze krytycznej próbki. Krzywa zależności temperaturowej amplitudy pola, dla którego w pierścieniu zanika ekranowanie, w rzeczywistości odzwierciedla temperaturową zależność prądu krytycznego ze względu na proporcjonalność wzbudzanego prądu i amplitudy pola. Wyniki przedstawiono w § 4.2.7.

Niezależnie od tych pomiarów, dla innego kawałka tej samej próbki przeprowadzono pomiary podatności zmiennoprądowej, w wyniku których otrzymano zależność temperaturową $J_{cj}(T)$ w wysokich temperaturach. Po odpowiednim przeskalowaniu do tych wyników wartości granicznego pola ekranowanego w pierścieniu otrzymano temperaturową zależność prądu krytycznego próbki Tl2234 w pełnym zakresie temperatur (por. § 4.2.7).

3.4.2.4. Prądy krytyczne w anizotropowych próbkach ceramicznych

Próbki o ziarnach zorientowanych mogą posiadać różne wartości transportowych międzyziarnowych prądów krytycznych płynących w kierunkach prostopadłym bądź równoległym do kierunku wyznaczonego przez płaszczyzny (a,b) ziaren. Może to wynikać chociażby z różnego rodzaju złącz występujących na styku ziaren zrosniętych płaszczyznami lub krawędziami. W tej pracy zaproponowano oryginalną metodę badania prądów krytycznych w takich próbkach opisaną poniżej.

Idea pomiaru: Załóżmy, że mamy długą próbkę o przekroju kwadratowym, umieszczoną w polu magnetycznym wzdłuż linii pola magnetycznego (rys.3.7)..

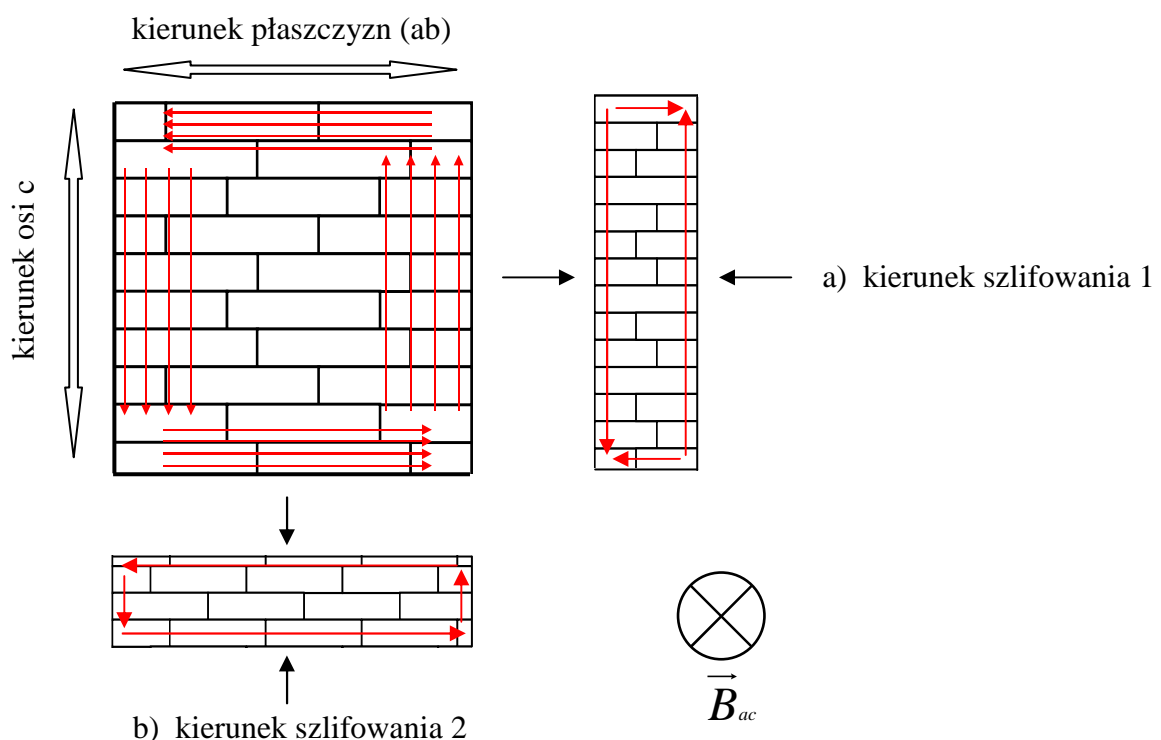


Rys.3.7. Schematyczna ilustracja różnicy głębokości na jaką wnika pole magnetyczne ekranowane przez prądy płynące w anizotropowej próbce.

Jeżeli gęstość prądów krytycznych w próbce, płynących powiedzmy w kierunku pionowym y jest większa niż w poziomym x , wtedy pole magnetyczne będzie wnikać do próbki niejednakowo – łatwiej nastąpi wnikanie z góry i z dołu (z kierunku równoległego do y) niż z kierunku poziomego równoległego do x . Chcąc oszacować gęstości prądów krytycznych dla każdego z kierunków oddzielnie, możemy to uczynić, jeżeli przytniemy próbkę pionowo albo poziomo tak, aby jeden wymiar w kierunku poprzecznym do pola magnetycznego był na tyle mały w porównaniu do drugiego, żeby można było zaniedbać wnikanie pola magnetycznego do próbki od strony krótszych ścian próbki. Wyróżnionym kierunkiem wnikania pola staje się ten, który jest prostopadły do dłuższych ścianek. Dzięki temu korzystając z modelu Bean'a możemy wyznaczyć gęstość prądu krytycznego płynącego wzdłuż tych ścianek.

Przygotowanie próbek:

Próbka lita po sprasowaniu ma kształt pastylki. Jeżeli jej ziarna zostały zorientowane pod wysokim ciśnieniem, wyróżnionym kierunkiem staje się kierunek prostopadły do płaszczyzny prasowania.



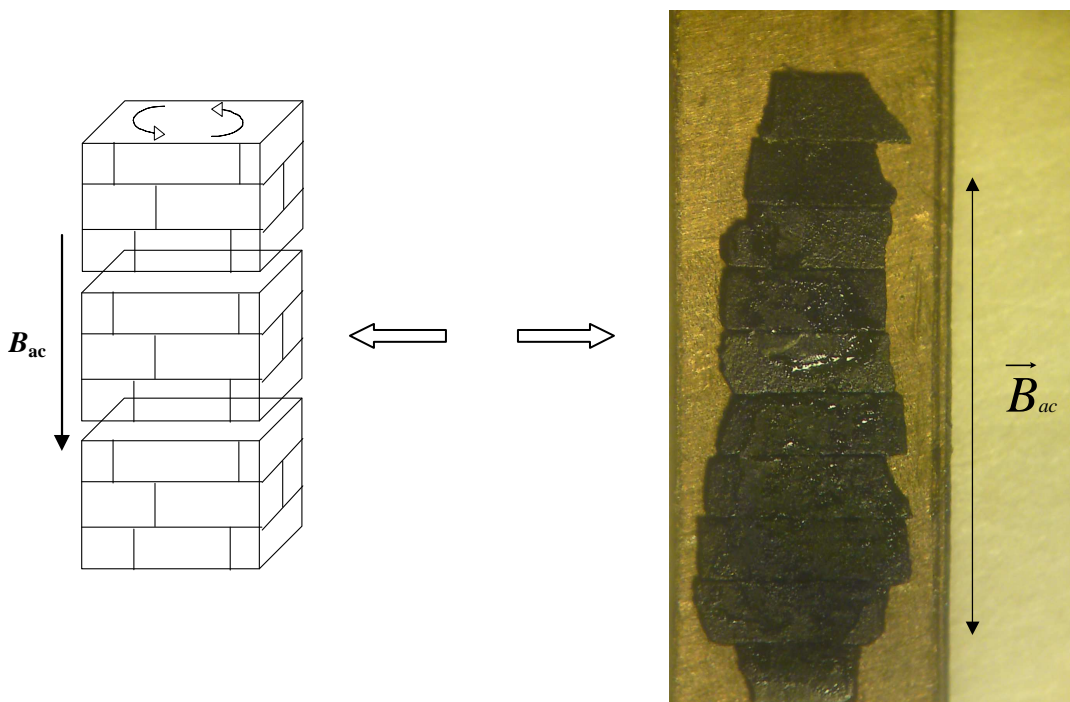
Rys. 3.8. Schemat przekroju poprzecznego próbki o ziarnach zorientowanych pod wysokim ciśnieniem, wyszlifowanej w kierunku równoległym do osi c (rys. a) oraz równoległe do płaszczyzn (ab) - (rys. b) wraz z zaznaczonymi prądami ekranującymi, pole magnetyczne skierowane jest prostopadle do płaszczyzny rysunku.

Z pastylki wycięto dwa paski. Jeden szlifowano drobnym papierem ściernym w kierunku równoległym do płaszczyzny prasowania (na rysunku 3.8 kierunek ten oznaczono jako 2 , a drugi pasek w kierunku prostopadłym pierwszego (kierunek 1) tak, aby w wyniku szlifowania jeden z wymiarów przekroju paska był wyraźnie mniejszy od drugiego. Jeżeli każdy z pasków umieścimy równolegle do linii sił pola magnetycznego, wtedy wzbudzimy prądy ekranujące płynące częściowo w kierunku płaszczyzn ab w ziarnach, a częściowo w kierunku osi c (zob. rysunek 3.8).

Ustawiając tak wycięte paski w polu magnetycznym prostopadłym do płaszczyzny przekroju pokazanego na rys 3.8 a,b wzbudzamy prądy ekranujące o różnej gęstości krytycznej, którą można wyznaczyć w pomiarach podatności. Ważnym wnioskiem wynikającym z pomiarów prądów krytycznych w funkcji grubości próbki jest to, że otrzymywane w pomiarach podatności wartości gęstości prądów krytycznych są zależne od grubości próbek. W związku z tym próbki anizotropowe ścieniano niezależnie od kierunku szlifowania zawsze do tej samej grubości.

Próbki zeszlifowane w kierunkach 1 i 2 miały ziarna ułożone względem pola magnetycznego tak samo, to znaczy płaszczyzny (a,b) ziaren były ustawione wzdłuż pola. Można było także wymusić przepływ prądu ekranującego jedynie w kierunku równoległym do płaszczyzn (a,b), ustawiając jednocześnie ziarna płaszczyznami (a,b) prostopadle do pola magnetycznego. W tym celu jeszcze jeden pasek zeszlifowano prostopadle do płaszczyzn prasowania próbki (kierunek 1), a następnie pocięto na drobniejsze kawałki i ułożono w stos ściśle jeden nad drugim w kierunku przyłożonego pola magnetycznego tak, aby sąsiednie kawałki przylegały do siebie krawędziami tworzącymi wcześniej płaszczyzny pastylki (rys.3.8.c oraz fotografia obok).

Dzięki ułożeniu płytek ściśle jedna za drugą, próbka zorientowana do pola magnetycznego tak, jak na rysunku 3.8.c zachowuje się w ten sam sposób, jak by była litym kawałkiem o tej samej długości. Uzyskane dzięki temu znaczne zwiększenie masy jest kluczowe dla dobrej jakości wyników pomiarów. Wartości zmierzonych prądów ekranujących w tej orientacji powinny być zbliżone do uzyskanych dla kawałka wyszlifowanego równolegle do płaszczyzn prasowania.



Rys. 3.8c. Schematyczne przedstawienie sposobu ustawienia próbki względem pola magnetycznego tak, aby pole było prostopadłe do płaszczyzn (a,b) w ziarnach, a jednocześnie prądy ekranujące w całości płynęły w kierunku równoległym do tych płaszczyzn.

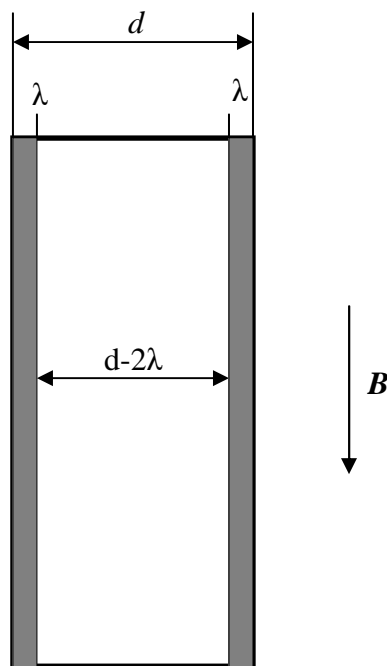
Największym źródłem niepewności tej metody pomiaru anizotropii prądów krytycznych jest trudny do oszacowania brak precyzji w wyborze prawidłowych kierunków szlifowania, przede wszystkim kierunku prostopadłego do płaszczyzny (a,b) wyznaczonej przez kierunek prasowania próbki. Wyniki takich pomiarów przedstawiono w § 4.2.4.

3.4.2.5. Głębokość wnikania pola magnetycznego do próbki ceramicznej.

Punktem wyjścia w pomiarze głębokości wnikania λ metodami magnetycznymi jest oszacowanie stosunku sygnału diamagnetycznego próbki w pełnym stanie nadprzewodzącym do teoretycznej wartości tego sygnału, jaki powinna mieć próbka w stanie pełnego diamagnetyzmu. Osłabienie rzeczywistego sygnału bierze się stąd, że pole magnetyczne wnika do próbki nadprzewodzącej na głębokość nazywaną głębokością wnikania (rozdz. 1). Metodę wyznaczania głębokości wnikania pola magnetycznego do ziarnistych nadprzewodników wysokotemperaturowych przy wykorzystaniu pomiarów dynamicznej podatności magnetycznej przedstawiono w pracy [115] i wykorzystywano przez innych autorów np. [116]. Pomiarzy przeprowadzono na ziarnach nie spieczonych w próbce lecz rozpuszczonych, a następnie zastygłych w wosku w stosunku mas ok. 1:4. Dawało to

możliwość traktowania próbki jako zbioru całkowicie odseparowanych od siebie ziaren, które można było dodatkowo orientować w stałym silnym polu magnetycznym. Wyznaczenie stosunku $\chi'/\chi'_{\text{teor}}$, a następnie obliczenie na tej podstawie głębokości wnikania wymagało znajomości funkcji rozkładu wielkości ziaren i średniego współczynnika odmagnesowania. W tej pracy zaproponowano dwie metody wyznaczenia λ , z których w pierwszej, podobnie jak w metodzie Porcha [115], punktem wyjścia jest oszacowanie stosunku $\chi'/\chi'_{\text{teor}}$ dla próbek litych i warstwowych *in situ* bez rozpuszczania ziaren w wosku. Druga metoda jest oryginalną propozycją autora.

Metoda 1. Przypadek próbki litej jest o wiele prostszy do zastosowania. Zakładając, że umieszczamy w polu magnetycznym płaską płytkę nadprzewodnika o grubości d i głębokości wnikania λ , uzyskujemy ekranowanie pola magnetycznego przez objętość próbki pomniejszoną o obszary o wymiarach rzędu głębokości wnikania przy obydwu ściankach (rys. 3.9):



Rys. 3.9. Niepełne ekranowanie pola magnetycznego przez płaską próbkę. Pole wnika do próbki na głębokość λ .

Korzystając z rysunku 3.9, można obliczyć, że stosunek objętości w próbce, z której pole magnetyczne zostało wypchnięte do całej objętości próbki wynosi:

$$\frac{V_{\text{ekr}}}{V_{\text{całk}}} = \frac{d - 2\lambda}{d} \quad (3.13)$$

stąd dla zmierzonej podatności wzór (3.13) przyjmuje postać:

$$\frac{\chi'}{\chi'_{teor}} = \frac{d - 2\lambda}{d} \quad (3.14)$$

a po przekształceniu otrzymujemy wyrażenie na λ :

$$\lambda = \frac{d}{2} \left(1 - \frac{\chi'}{\chi'_{teor}} \right) \quad (3.15)$$

gdzie d jest grubością próbki, χ' jest wartością składowej dyspersyjnej podatności zmierzonej w niskich temperaturach, w których składowa absorpcyjna podatności jest równa zero, a temperaturowy przebieg podatności wkracza w obszar niskotemperaturowego „plateau”. W praktyce oznacza to, że do wyznaczenia głębokości wnikania należy wykorzystać pomiary podatności zmiennoprądowej, wykonane przy najniższych amplitudach zmiennego pola H_{ac} . Występująca we wzorze (3.15) wielkość χ'_{teor} jest teoretyczną wartością podatności dyspersyjnej próbki, obliczoną na podstawie wzoru (3.10), po wcześniejszym wyznaczeniu jej gęstości z rozmiarów i masy próbki.

Przebiegi podatności próbek w funkcji ich grubości przedstawiono w rozdziale 4. Rzeczywiście wskazują one na systematyczny spadek wartości podatności dyspersyjnej przy zmniejszającej się grubości próbki. Wskazuje to na rosnący wpływ głębokości wnikania na wielkość mierzonego sygnału. Postać wzoru (3.15) sprawia, że dla próbek grubszych, dla których wartość podatności jest zbliżona do wartości teoretycznej, nawet niewielkie błędy w pomiarze tak χ' jak też w wyznaczeniu χ'_{teor} mogą spowodować znaczące niepewności wyniku ze względu na bliskość stosunku χ'/χ'_{teor} do jedności. Dlatego do wyznaczenia głębokości wnikania wykorzystano pomiary tylko przeprowadzone dla najcieńszych próbek, dla których spadek sygnału był na tyle duży aby wyraz w nawiasie χ'/χ'_{teor} był znacząco mniejszy od 1.

Metoda 2. Podstawą tej metody jest obserwacja zachowania się podatności dyspersyjnej w niskich temperaturach. Wartość podatności dyspersyjnej nie jest stała lecz wolno rośnie przy coraz niższych temperaturach. Można założyć, że zachowanie takie odzwierciedla zmianę głębokości wnikania, o ile w rozważanym zakresie temperatur składowa absorpcyjna podatności jest równa zero, co świadczy, że nie ma strat związanych z wnikaniem pola magnetycznego do próbki. W niniejszej pracy do dopasowania wykorzystano ogólnie znaną zależność temperaturową głębokości wnikania w nadprzewodnikach daną wzorem (1.15). Przekształcając wzór (3.15), wyrażenie na podatność dyspersyjną ma postać:

$$\chi'(T) = \chi'_{teor} - \frac{2\chi'_{teor}}{d} \lambda(T), \quad (3.16)$$

a po podstawieniu w miejsce $\lambda(T)$ zależności (1.15), wzór (3.16) przyjmuje postać:

$$\chi'(T) = \chi'_{teor} - \frac{2\chi'_{teor}}{d} \lambda(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.17)$$

Do dopasowania punktów pomiarowych podatności dyspersyjnej użyto zatem funkcji:

$$\chi'(T) = A - B \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.18)$$

Parametr A może być utożsamiany z teoretyczną wartością podatności w pełnym stanie Meissnera, znając parametr B obliczano głębokość wnikania w temperaturze 0 K, wykorzystując podstawienie:

$$B = \frac{2\chi'_{teor}}{d} \lambda(0). \quad (3.19)$$

Występująca we wzorze (3.18) temperatura krytyczna próbki T_c też była parametrem dopasowania.

Współczynnik $\lambda(0)$ wyznaczyć można zatem z parametrów dopasowania A i B przekształcając wzór (3.25):

$$\lambda(0) = \frac{Bd}{2A}, \quad (3.20)$$

gdzie $A = \chi'_{teor}$.

Zależności te wykorzystano w następnym rozdziale w § 4.3 do wyznaczania przykładowych głębokości wnikania dla badanych nadprzewodników w temperaturach ciekłego azotu i 0 K.

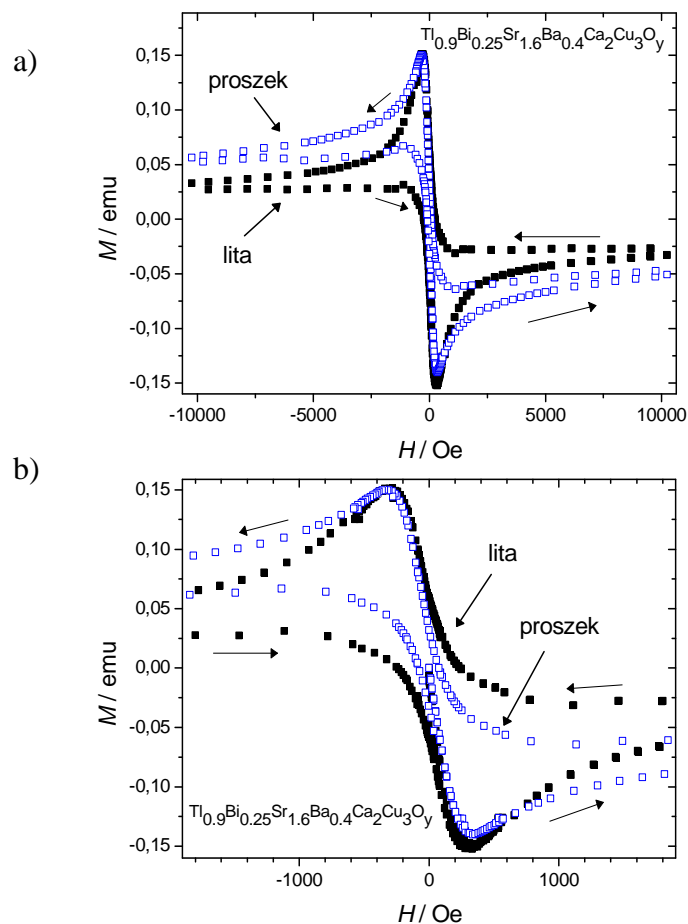
4. Wyniki pomiarów i ich analiza

4.1. Pomiary namagnesowania

W tym podrozdziale przedstawiono pomiary namagnesowania dla kilku wybranych i specjalnie przygotowanych próbek talowych i bizmutowych w celu określenia wnikania i ekranowania pola magnetycznego przez próbki o różnych kształtach i rozmiarach.

4.1.1. Pomiary namagnesowania próbek ceramicznych.

Pomiary namagnesowania nadprzewodnika talowego z grupy Tl-1223 o składzie $Tl_{0.9}Bi_{0.25}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$ pokazano na rys. 4.1. Pomiary wykonano w temperaturze ciekłego azotu dla próbki litej oraz w postaci proszku.

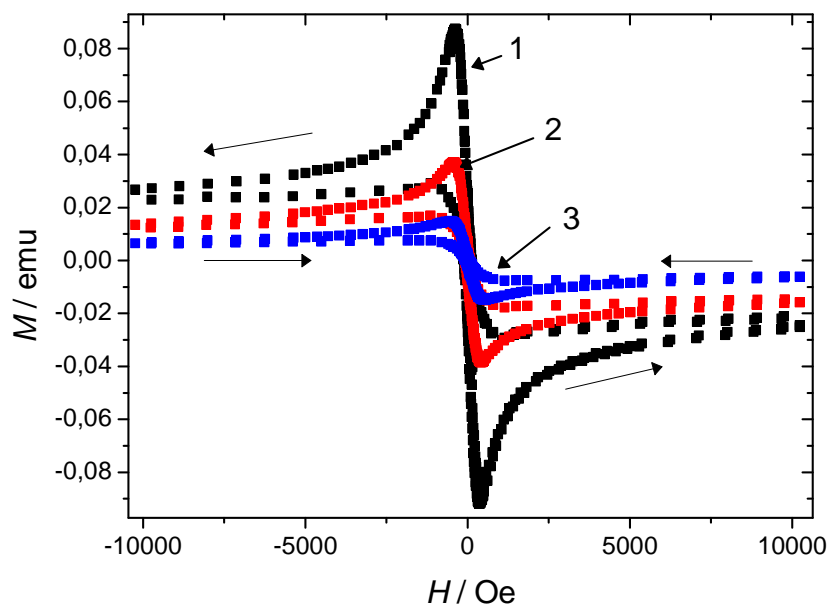


Rys. 4.1. Namagnesowanie nadprzewodnika $Tl_{0.9}Bi_{0.25}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$, litego kawałka oraz proszku, w szerszym (a) oraz węższym (b) zakresie zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze ciekłego azotu.

Przebiegi namagnesowania zostały znormalizowane do tej samej wartości w maksimum namagnesowania. Pętle histerezy zmierzone w zakresie pola magnetycznego o indukcji do 1T wskazują, że krzywe namagnesowania są w tych polach nieodwracalne. Zatem, pole nieodwracalności jest w temperaturze ciekłego azotu znacznie wyższe. Maksyma namagnesowania obserwowane w polu ok. 300 Oe są związane z ustaniem ekranowania pola magnetycznego przez ziarna w tym właśnie polu.

Szerokości pętli histerezy w wysokich polach magnetycznych są dla próbki litej oraz proszkowej porównywalne, podczas gdy w małych polach magnetycznych (rys. 4.1b)) obserwowana szerokość pętli histerezy próbki litej wyraźnie przewyższa szerokość pętli zmierzonej dla samego proszku. Świadczy to o tym, że w niskich polach prądy międzyziarnowe są na tyle duże, że znacząco wpływają na wielkość skoku namagnesowania w pętli histerezy. Przez pojęcie skok namagnesowania rozumiana jest tu różnica między namagnesowaniem próbki dla tej samej wartości pola zewnętrznego, zmierzonej przy polu rosnącym i malejącym.

Na rysunku 4.2 przedstawiono przebiegi namagnesowania proszku o różnej wielkości ziaren.



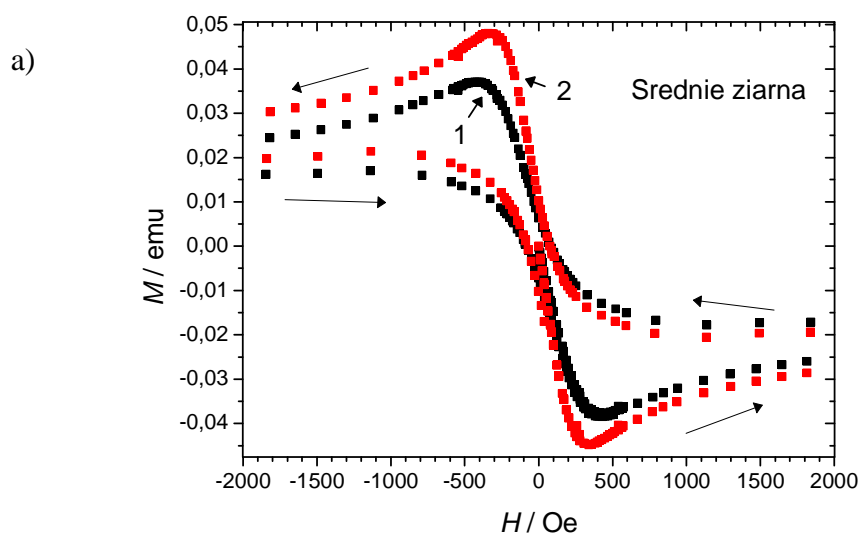
Rys. 4.2. Krzywe namagnesowania proszku nadprzewodnika $Tl_{0,9}Bi_{0,25}Sr_{1,6}Ba_{0,4}Ca_2Cu_3O_y$ dla różnej wielkości ziaren (zob. opis poniżej) i malejącej ziarnistości od 1 do 3.

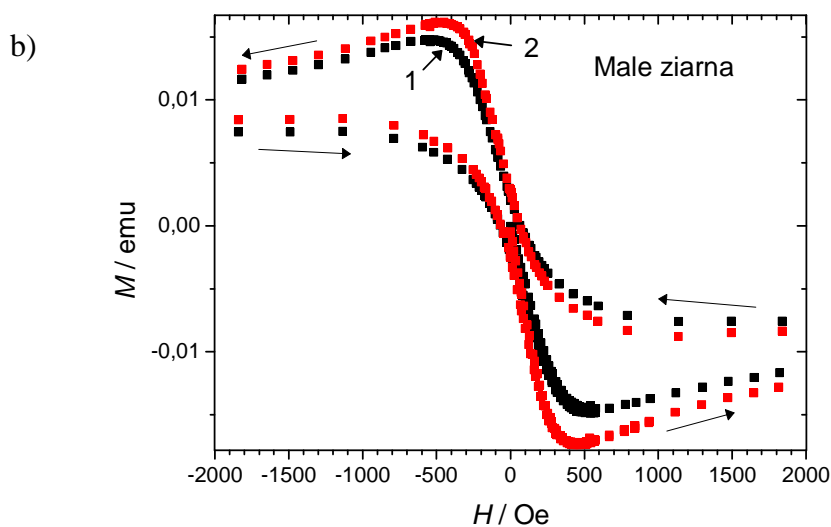
Proszek przygotowano według następującej procedury. Najpierw, kawałek litej próbki rozkruszono. Bezpośrednio po rozkruszeniu otrzymany proszek zawinięto do taśmy teflonowej i po zgnieceniu taśmy z proszkiem do kształtu płaskiego dysku przyklejono ją na sondę pomiarową. Krzywą namagnesowania takiego „gruboziarnistego” proszku oznaczono na rysunku 4.2 numerem 1. Po pomiarze ten sam proszek zmielono w młynku przez kolejne 30 sekund, a po kolejnym pomiarze proszek poddano dalszemu mieleniu przez ok. 3 minuty, otrzymując w wyniku tego jeszcze drobniejszy proszek. Wyniki pomiarów przeprowadzone dla tego „średnioziarnistego” oraz „drobnoziarnistego” proszku oznaczone są na rysunku 4.2 numerami odpowiednio 2 oraz 3.

Zaobserwowano wyraźny spadek wielkości sygnału namagnesowania wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów ziaren. Stratę masy w wyniku kolejnych cykli mielenia proszku oceniono na mniej niż 5% masy początkowej.

Wniosek 1: Zachowanie krzywych namagnesowania można wytłumaczyć zanikiem ekranowania pola magnetycznego przez coraz mniejsze ziarna, w miarę jak ich rozmiary stawały się coraz bardziej porównywalne do głębokości wnikania pola magnetycznego do ziaren.

Rysunki 4.3a oraz 4.3b ilustrują zmiany w kształcie krzywych namagnesowania proszku, w zależności od ułożenia dysku zawierającego proszek względem pola magnetycznego. Poprzez obrót sondy z próbką ustawiono płaszczyznę dysku wzdłuż albo prostopadle do pola. Na rysunku 4.3 ilustrują to krzywe odpowiednio 1 i 2.





Rys.4.3. Krzywe namagnesowania proszku nadprzewodnika $Tl_{0,9}Bi_{0,25}Sr_{1,6}Ba_{0,4}Ca_2Cu_3O_y$ dla orientacji równoległej (1) oraz prostopadłej do pola magnetycznego, dla ziaren średnich (a) oraz małych (b).

Widoczne jest powiększenie sygnału diamagnetycznego przy zmianie orientacji z równoległej na prostopadłą. Jest to efekt analogiczny do efektu odmagnesowania mimo, że ziarna zorientowane są w przestrzeni przypadkowo, prądy płynące między ziarnami luźnego proszku są znikomo małe. Ziarna nadprzewodzące umieszczone w polu magnetycznym generują swoje pola magnetyczne, których linie, jak to już zostało opisane w podrozdziale 1.8 (rys 1.22), ulegają zagęszczeniu w przestrzeni między-ziarnowej. Oprócz tego, pola wygenerowane przez ziarna wpływają na sąsiednie ziarna sumując się z polem zewnętrznym i tworząc pole wypadkowe różne od pola zewnętrznego. Jeśli ziarna względem zewnętrznego pola ustawione są obok siebie, wtedy pole wypadkowe przy każdym ziarnie zwiększa się, rośnie więc też wartość pola wygenerowanego przez prądy ekranujące płynące w ziarnie. Jeśli natomiast są ustawione jedno za drugim wtedy ulega ono zmniejszeniu. Wypadkowy sygnał próbki proszkowej zależy zatem od tego, który z tych efektów przeważa, a to z kolei zależy od rozłożenia ziaren w próbce, jej kształtu oraz orientacji próbki względem pola magnetycznego.

4.1.2. Pomiary namagnesowania próbek teksturowanych.

Zmierzono krzywe namagnesowania nadprzewodnika $Bi_{1,85}Pb_{1,35}Sr_{1,9}Ca_{2,05}Cu_3O_y$ (Bi – 2223) o ziarnach zorientowanych w wyniku prasowania próbki pod wysokim ciśnieniem. Do pomiarów namagnesowania wybrano próbkę, której ziarna posiadały temperaturę krytyczną

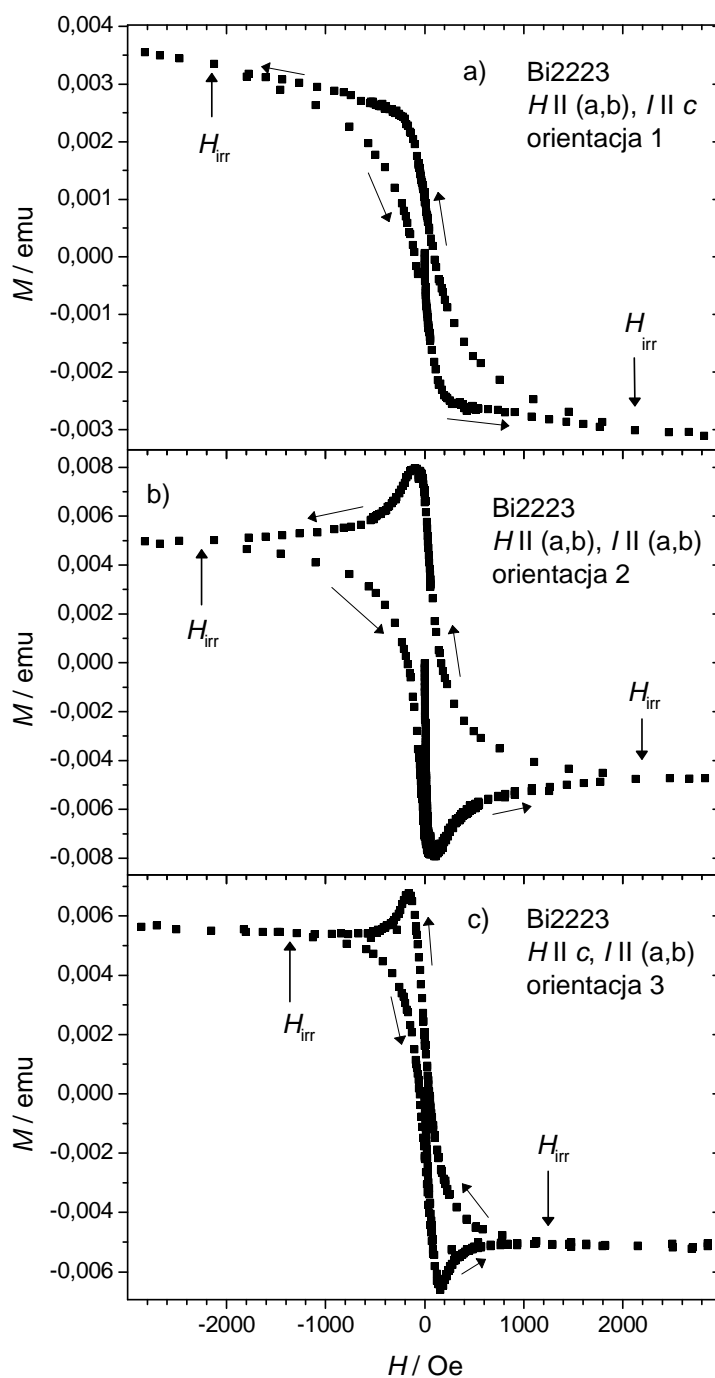
wyższą o kilka stopni niż złącza między-ziarnowe (patrz rys. 4.19). Próbkę przycięto według procedury opisanej w rozdziale 3, w wyniku odpowiedniego szlifowania otrzymano płytki o grubości 0.18 mm o następującej orientacji względem pola magnetycznego:

1 orientacja: ziarna ustawione osią c prostopadle do pola magnetycznego, ziarnowe prądy ekranujące płyną w płaszczyznach (a,b) oraz prostopadle do tych płaszczyzn, międzyziarnowe prądy ekranujące płyną analogicznie, ale krawędź próbki prostopadła do płaszczyzn (a,b) jest znacznie dłuższa (w stosunku 5:1) niż krawędź równoległa do płaszczyzn (a,b) - wnikanie pola do próbki jest ograniczone głównie przez prądy międzyziarnowe prostopadłe do płaszczyzn (a,b)

2 orientacja: ziarna identycznie jak w orientacji 1, w tej orientacji odwrócono stosunek krawędzi prostopadłej do płaszczyzn (a,b) w stosunku do krawędzi równoległej do tych płaszczyzn- wnikanie pola jest uzależnione głównie od prądów płynących równoległe do (a,b) .

3 orientacja: ziarna ustawione osią c równoległe do zewnętrznego pola. Prądy ekranujące płynące w ziarnach oraz prądy międzyziarnowe w całości płyną równoległe do płaszczyzn (a,b) .

Na rysunku 4.4.a-c przedstawiono krzywe namagnesowania próbki Bi-2223 w temperaturze 77.3 K ustawionej we wszystkich opisanych wyżej orientacjach względem pola magnetycznego. Widoczna **zmiana kształtu krzywych namagnesowania w zależności od orientacji próbki świadczy o anizotropowych właściwościach nadprzewodnika bizmutowego**. W tej temperaturze pole nieodwracalności nadprzewodnika bizmutowego ma w odróżnieniu od próbki talowej niską wartość, która zależy od orientacji ziaren względem zewnętrznego pola magnetycznego. Na rysunku 4.4 pola nieodwracalności zaznaczono strzałkami. Odczytane z krzywych namagnesowania wartości pól nieodwracalności wyniosły ok. 2200 Oe dla ziaren ustawionych płaszczyznami (a,b) równoległe do pola magnetycznego oraz ok. 1300 Oe dla ziaren ustawionych płaszczyznami (a,b) prostopadle do pola. Z kolei niskopolowa część pętli histerezy pokazuje wpływ prądów międzyziarnowych. Wyraźne maksimum namagnesowania widoczne było dla próbek, których główną rolę w ekranowaniu pola magnetycznego odgrywały prądy płynące równoległe do płaszczyzn (a,b) - rysunki 4.4.b,c. Natomiast w przypadku próbki, u której przeważał prąd prostopadły do tych płaszczyzn, krzywa namagnesowania rośnie łagodnie i brak jest widocznego maksimum namagnesowania (rys 4.4a).

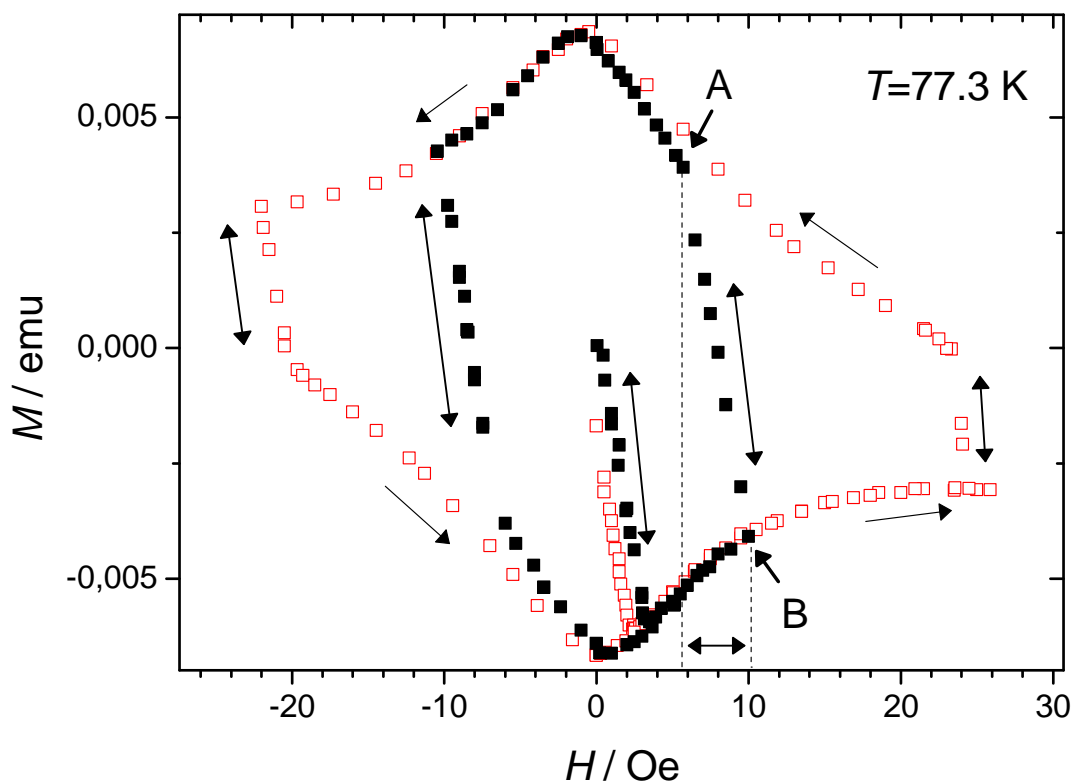


Rys. 4.4(a-c). Krzywe namagnesowania nadprzewodnika $Bi_{1.85}Pb_{1.35}Sr_{1.9}Ca_{2.05}Cu_3O_y$ (Bi – 2223) o ziarnach zorientowanych pod wysokim ciśnieniem zmierzone w temperaturze 77.3 K.

Wniosek 2. Zmiana kształtu krzywych namagnesowania nadprzewodnika bizmutowego o ziarnach orientowanych wysokim ciśnieniem w zależności od orientacji próbki względem pola świadczy o znacznej anizotropii wnikania pola do tego nadprzewodnika

4.1.3. Namagnesowanie pierścienia nadprzewodzącego.

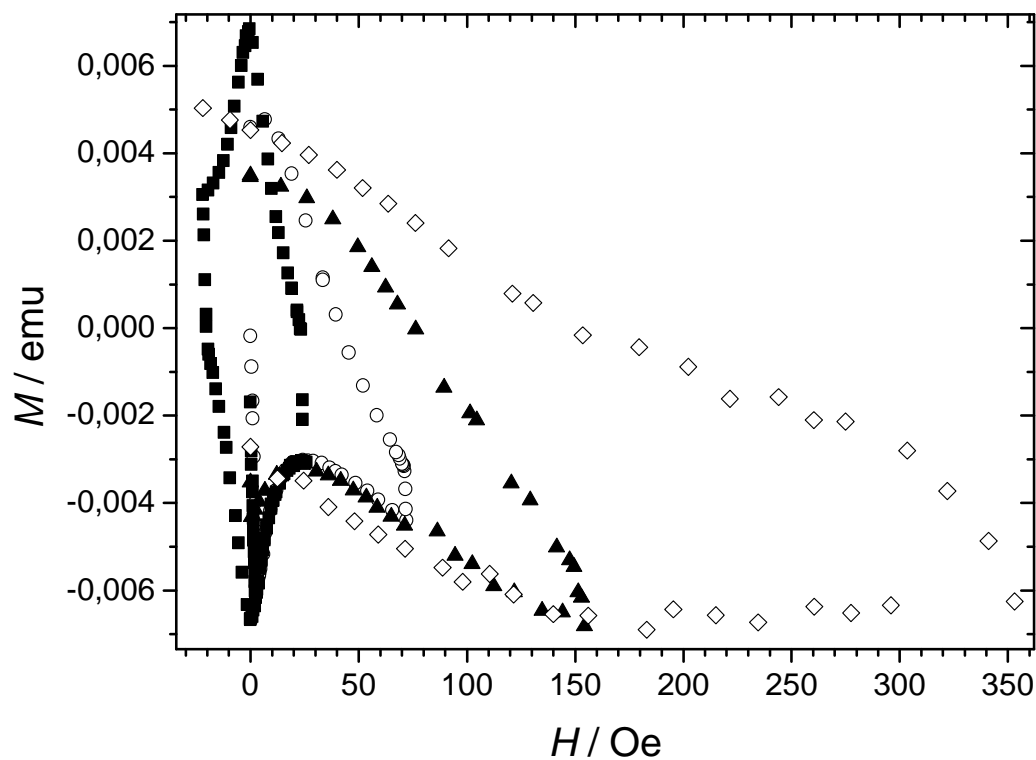
Zmierzono pętle histerezy namagnesowania w pierścieniu wykonanym z nadprzewodnika $Tl_2Ba_2Ca_3Cu_4O_y$ (Tl-2234) w sposób opisany w § 3.4.2.5 (rys 3.5). Jest to modelowa próbka, w której największy wpływ na ekranowanie pola magnetycznego w niskich polach mają przede wszystkim prądy międzyziarnowe. Rysunki 4.5 (a-d) przedstawiają krzywe namagnesowania pierścienia nadprzewodzącego ustawionego płaszczyzną pierścienia prostopadle do pola magnetycznego. Cykl pomiarowy wyglądał następująco: Pierścień schładzano do temperatury ciekłego azotu bez pola zewnętrznego. Następnie włączano pole magnetyczne i przeprowadzano pomiar namagnesowania zmieniając zewnętrzne pole magnetyczne między wartością zerową a wartością maksymalną w obydwu kierunkach względem próbki. Maksymalne wartości pola stopniowo zwiększano. Przed każdym cyklem pomiarowym próbkę odgrzewano powyżej temperatury krytycznej, a następnie schładzano w polu zerowym. Krzywe namagnesowania przedstawiono na rysunku 4.5 dla wzrastających wartości granicznych do jakich zmieniano pole magnetyczne.



Rys.4.5a. Pętla histerezy namagnesowania pierścienia nadprzewodzącego wykonanego z nadprzewodnika Tl-2234 zmierzona w wąskim zakresie zmian pola magnetycznego wokół zerowego pola.

Przedstawione na rys. 4.5 a przebiegi namagnesowania wykonano dla dwóch cykli zmian pola zewnętrznego w granicach ± 30 Oe. Krzywa pierwotnego namagnesowania jest odwracalna do ok. 3 Oe. Powyżej tego pola prądy ekranujące płynące w pierścieniu osiągają wartość krytyczną i większe pola nie są już ekranowane. Przebieg krzywej namagnesowania staje się nieodwracalny. Nieodwracalne fragmenty pętli histerezy są wspólne dla niewielkich wartości pól przemiatań. Odwracalne fragmenty krzywych namagnesowania zaznaczone na rysunku obustronnymi strzałkami „ \leftrightarrow ”, występują w miejscach zmiany kierunku pola magnetycznego, co powoduje zmianę wartości oraz kierunku płynącego prądu ekranującego. Zmieniając wartości pola magnetycznego w zaznaczonym przykładowo na rysunku przedziale przesuwamy się odwracalnie wzdłuż krzywej między punktami A i B. Wszystkie tego rodzaju fragmenty na pętli histerezy są jednakowo nachylone do osi pola zewnętrznego, a kąt nachylenia, równy kątowi nachylenia linii pierwotnego namagnesowania zależy jedynie od geometrii próbki. Długość wspomnianych odcinków zmienia się i jest proporcjonalna do wartości prądu krytycznego w pierścieniu, zgodnie do modelu Beana (wzór (1.34)), i maleje ze wzrostem pola.

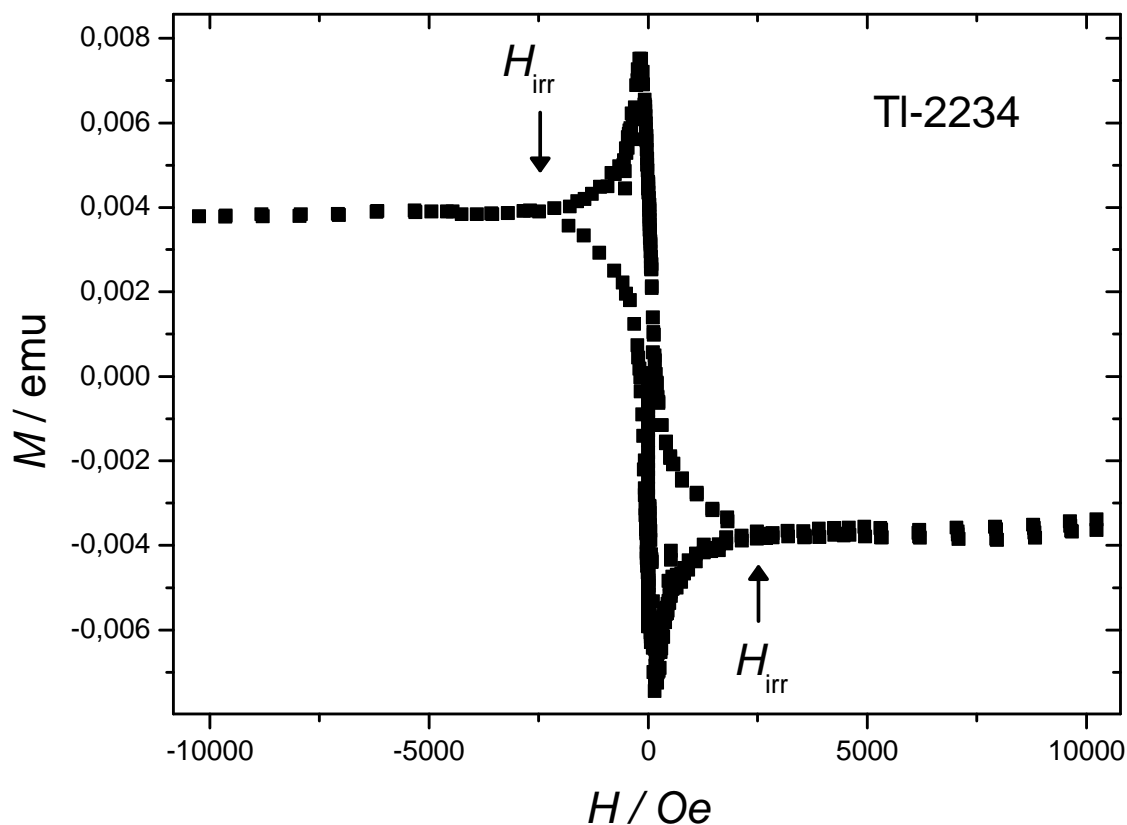
Na rysunku 4.5b. przedstawiono zmianę kształtu pętli histerezy wskutek stopniowego zwiększania maksymalnej wartości pola granicznego do wartości ok 350 Oe.



Rys.4.5b. Pętli histerezy nadprzewodzącego pierścienia próbki Tl-2234 przy rosnącej wartości maksymalnej, do której zwiększono pole magnetyczne.

Można zaobserwować stopniowe poszerzanie się pętli histerezy w wyższych polach magnetycznych wskutek procesów pułapkowania pola magnetycznego w ziarnach. Pętli histerezy związanych z prądami międzyziarnowymi nie można już odtworzyć bez odgrzania próbki powyżej temperatury krytycznej.

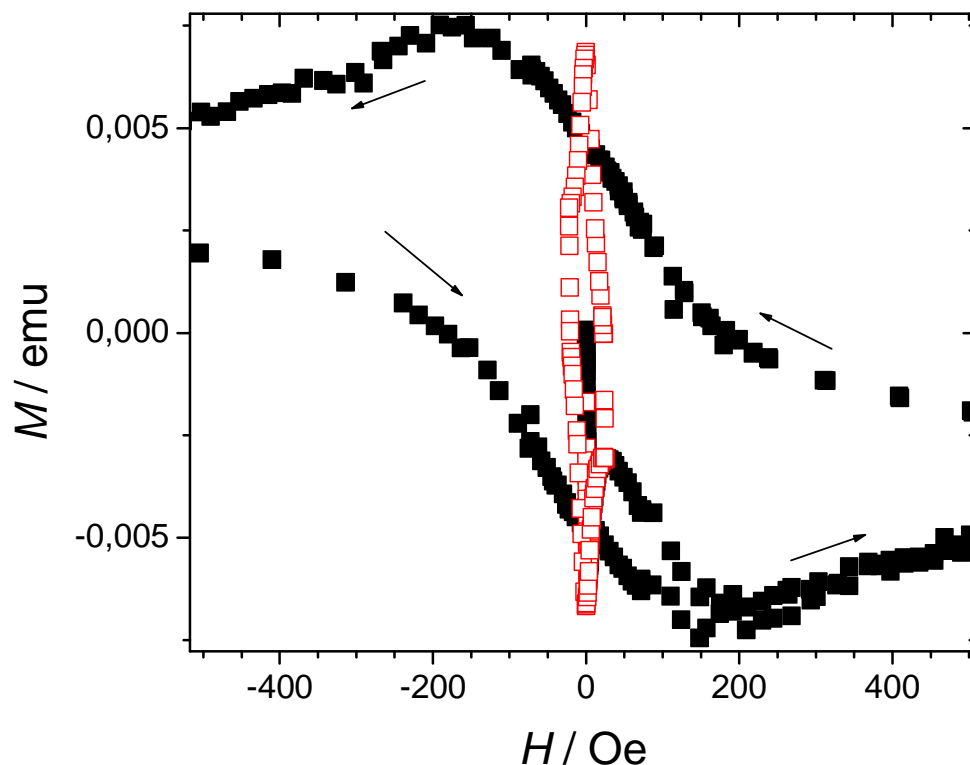
Przedstawioną na rysunku 4.5 c pętlę histerezy zmierzono w zakresie pól magnetycznych zmieniających się od -10^4 do 10^4 Oe.



Rys.4.5c. Pętla histerezy nadprzewodzącego pierścienia dla dużego zakresu zmian pola magnetycznego.

Jej kształt jest zupełnie inny. Zdominowany jest przede wszystkim przez efekty wewnątrz-ziarnowe. W próbce Tl-2234, podobnie jak w nadprzewodniku Bi-2223, zaobserwowano pole nieodwracalności o wartości ok. 2500 Oe zaznaczone na rys.4.5 c jako H_{irr} .

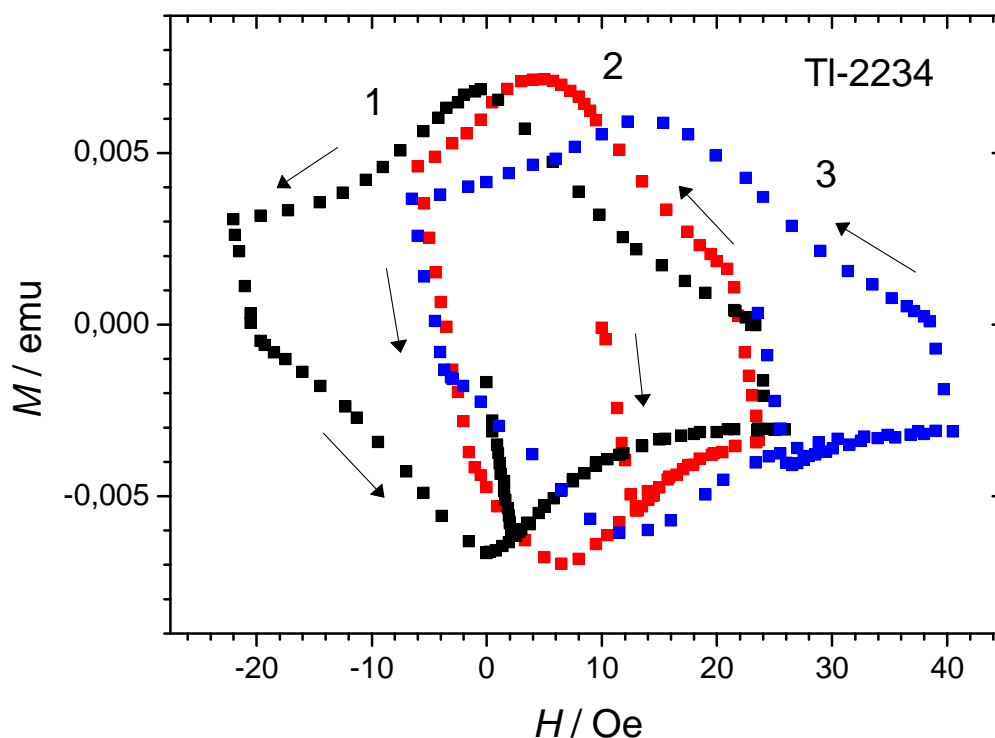
Rysunek 4.5d przedstawia przebiegi obydwu pętli: niskopolowej, związanej z międzyziarnowymi prądami ekranującymi oraz pętli zmierzonej przy przemiataniu polem do wysokich wartości, zdominowanej histerezą pochodzącą od ziaren.



Rys 4.5d. Pętla histerezy namagnesowania pierścienia Tl-2234 zmierzona w zakresie niskich pól przemiatających (otwarte kwadraty) na tle pętli zmierzonej przy polu przemiatającym do wysokich wartości (pełne kwadraty).

Wniosek 3 : w pomiarach namagnesowania NWT krzywą namagnesowania, odzwierciedlającą procesy związane z wnikaniem pola magnetycznego jedynie do obszarów między-ziarnowych, można otrzymać przemiatając polem zewnętrznym do takich wartości, w których ziarna są w stanie ekranować pole i nie następuje jeszcze wnikanie pola do ziaren.

Na rysunku 4.6 przedstawiono kilka pętli histerezy namagnesowania pierścienia nadprzewodnika Tl-2234 schłodzonego do temperatury ciekłego azotu w polach magnetycznych o niedużych wartościach.



Rys. 4.6. Pętle histerezy namagnesowania pierścienia nadprzewodnika Tl-2234 schładzanego w polu magnetycznym 0 Oe (1), 10 Oe (2), oraz 23 Oe.

Zaobserwowano, że pętle pierścienia schłodzonego w polu stają się niesymetryczne, a ich najszersza część systematycznie przesuwa się do wyższych wartości przy coraz wyższym polu schładzania. **Prawdopodobnie jest to związane z silną kompresją pola magnetycznego do obszarów między-ziarnowych. Po schłodzeniu próbki w niezerowym polu, kompresja pola nie występuje, pojawia się ona natomiast w polu zerowym, w którym szerokość pętli zmniejsza się.**

Prądy krytyczne wyznaczone z szerokości powyższych pętli i z modelu Beana według wzoru (1.34) przedstawiono dalej na rys. 4.34 (§ 4.2.7) w porównaniu do prądów krytycznych wyznaczonych z pomiarów podatności pierścienia nadprzewodzącego tej samej próbki.

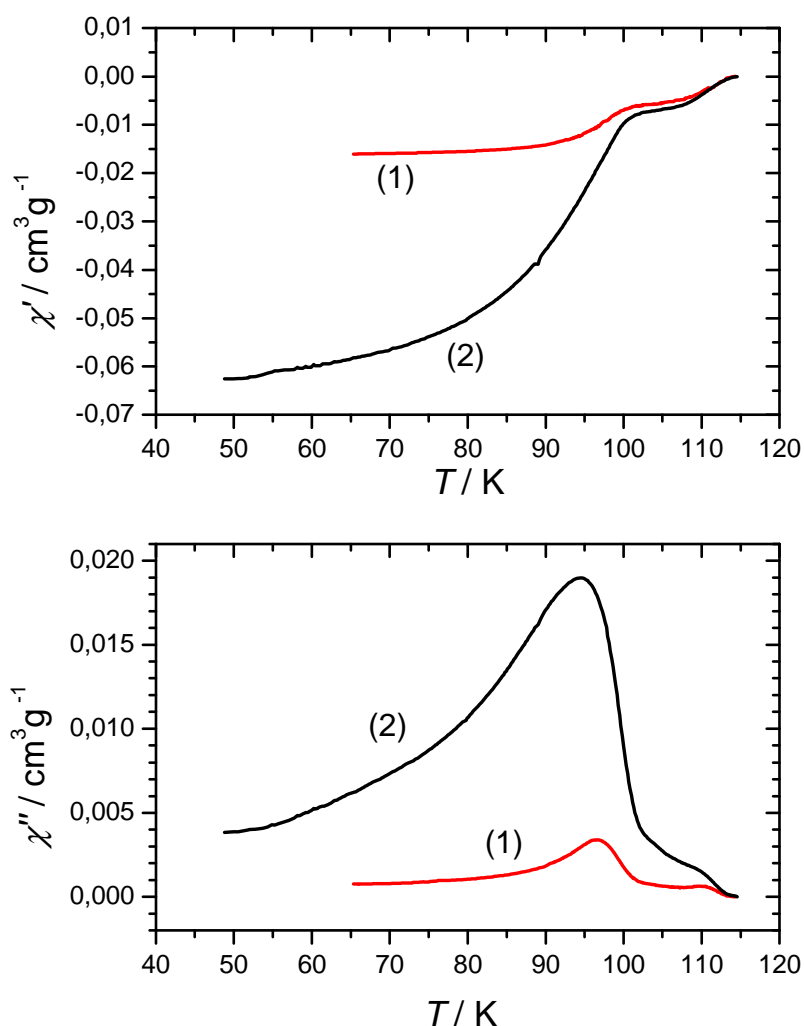
4.2. Podatność i prądy krytyczne nadprzewodników wysokotemperaturowych.

W niniejszym podrozdziale przedstawiono wyniki pomiarów podatności zmiennoprądowej w funkcji temperatury i amplitudy zmiennego pola magnetycznego H_{ac} przeprowadzonych dla próbek litych, taśm oraz warstw nadprzewodzących. Prądy krytyczne

wyznaczano metodami opisanymi w rozdziale 3, zależności (3.11-3.12). Przebiegi temperaturowe gęstości prądów krytycznych dopasowywano funkcją (3.13). W kolejnych podrozdziałach zebrano wyniki z pomiarów podatności przeprowadzonych w funkcji grubości próbki, pomiary przeprowadzone na próbkach bizmutowych orientowanych pod wysokim ciśnieniem oraz pomiary podatności pierścienia nadprzewodzącego.

4.2.1. Wpływ czynnika odmagnesowania.

Porównanie przebiegów podatności w zależności od ułożenia płaskiej próbki nadprzewodnika Tl – 2223 względem pola magnetycznego pozwala zaobserwować wpływ czynnika odmagnesowania na przebiegi temperaturowe podatności dynamicznej. Przedstawiono je na rysunku 4.7:



Rys. 4.7. Przebiegi podatności płaskiej próbki talowej Tl – 2223 ułożonej wzdłuż zmiennego pola magnetycznego (krzywe (1) – mały współczynnik odmagnesowania) oraz poprzecznie do pola magnetycznego (krzywe (2) – duży współczynnik odmagnesowania).

Przebiegi podatności pokazują, że mierzony sygnał znacznie wzrasta ze wzrostem współczynnika odmagnesowania, co jest zgodne z zależnością wyprowadzoną w rozdz.1 (wzór (1.23))],

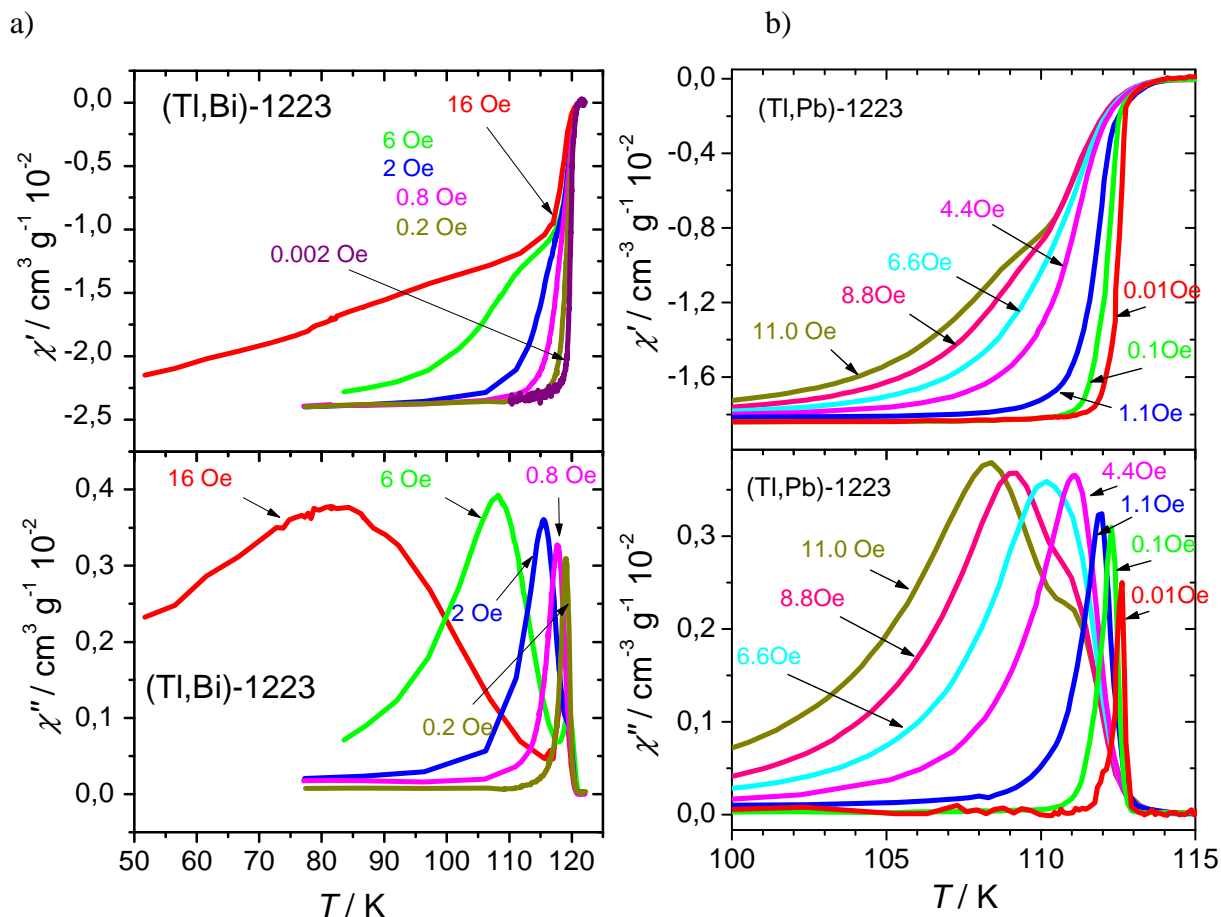
$$\chi = \frac{\chi_0}{(1-n)}, \quad (4.1)$$

gdzie χ_0 jest podatnością próbki nie wykazującej odmagnesowania, a χ - podatnością zmierzoną dla próbki o współczynniku odmagnesowania n . Oprócz powiększenia sygnału obserwujemy także poszerzenie przejścia i przesunięcie maksimum podatności absorpcyjnej ku niższym temperaturom. Problemy związane ze współczynnikiem odmagnesowania występują szczególnie przy pomiarach podatności warstw nadprzewodzących ze względu na ich płaski kształt. Nawet niewielkie odchylenie powierzchni takiej próbki od kierunku pola magnetycznego powoduje znaczne powiększenie sygnału i poszerzenie przejścia temperaturowego. Z drugiej strony warstwa ustawiona dokładnie równoległe do kierunku pola magnetycznego wykazuje bardzo słaby sygnał podatności ze względu na małą masę i grubość próbki, porównywalną na ogół do głębokości wnikania pola magnetycznego do tego materiału. Utrudnia to stosowanie metody podatności przy wyznaczaniu prądów krytycznych w warstwach nadprzewodzących.

4.2.2. Podatności litych próbek talowych i ich prądy krytyczne.

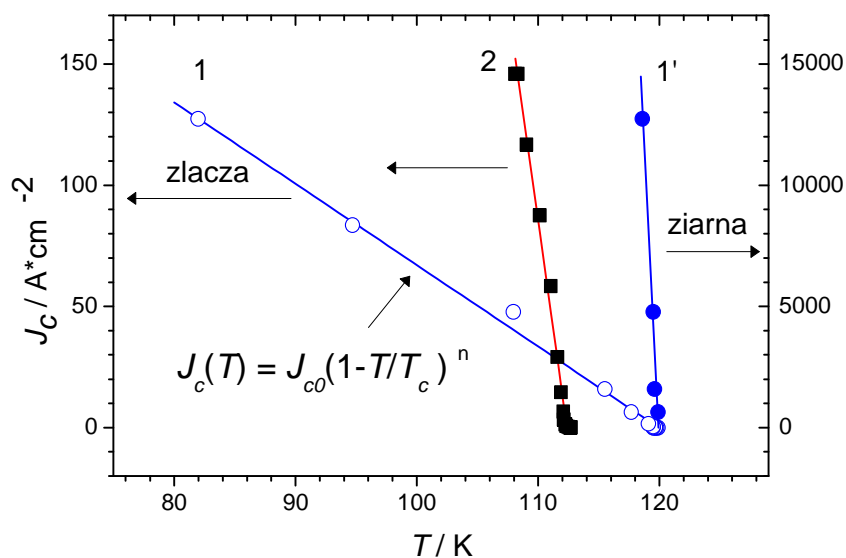
Rysunki 4.8 a, b przedstawiają przebiegi podatności w funkcji temperatury dla dwóch próbek talowych domieszkowanych bizmutem lub ołowiem mierzonych przy różnych amplitudach zmiennego pola magnetycznego.

Jak widać z tych zależności, domieszkowanie podstawowego składu 1223, ma różnoraki wpływ na właściwości próbki. Próbka domieszkowana bizmutem ma wyższą temperaturę krytyczną od próbki domieszkowanej ołowiem, która z kolei posiada znacznie silniejsze złącza i wyższe prądy krytyczne. W przebiegach podatności możemy rozpoznać to po znacznie mniejszym przesunięciu się ku niższym temperaturom piku podatności absorpcyjnej przy wzrastającej amplitudzie pola zmiennego dla próbki domieszkowanej ołowiem w porównaniu do próbki domieszkowanej bizmutem.



Rys.4.8. Podatność dyspersyjna χ' i absorpcyjna χ'' w funkcji temperatury próbek: a) $Tl_{0.74}Bi_{0.3}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2O_y$ oraz b) $Tl_{0.58}Pb_{0.4}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$ (por. [117-119])

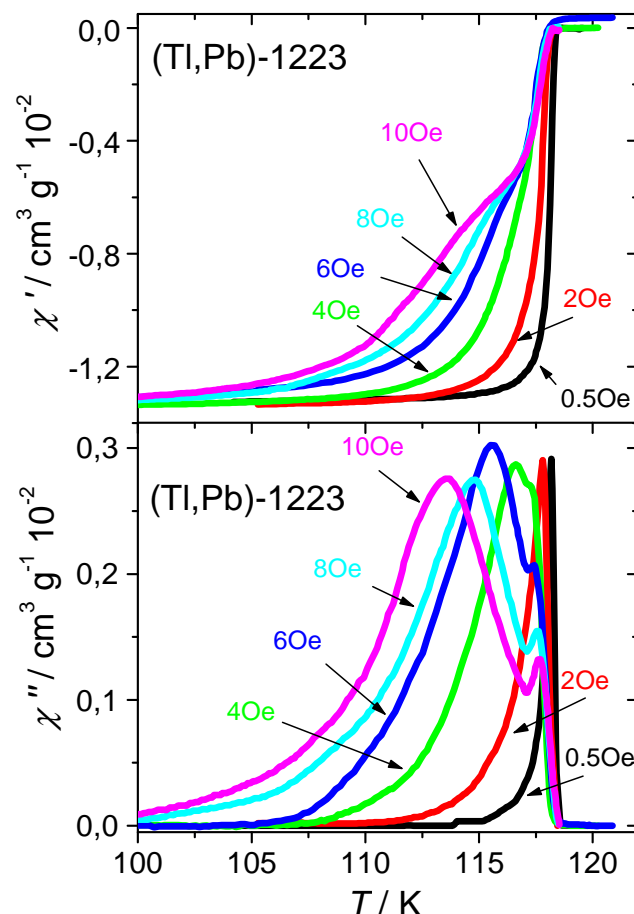
Rysunek (4.9) przedstawia temperaturowe zależności wyznaczonych prądów krytycznych tych próbek.



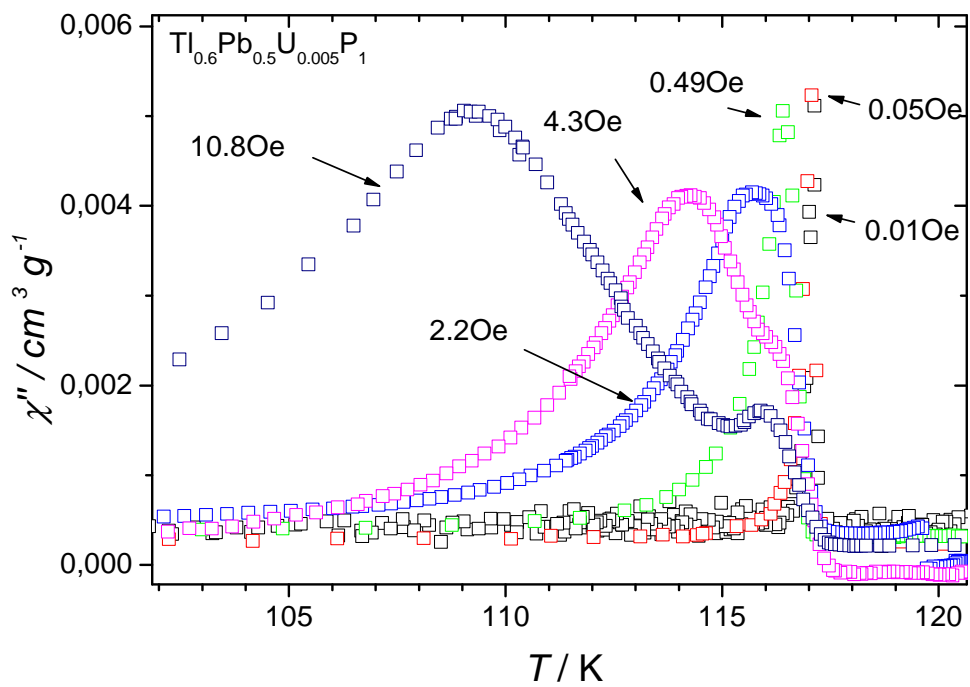
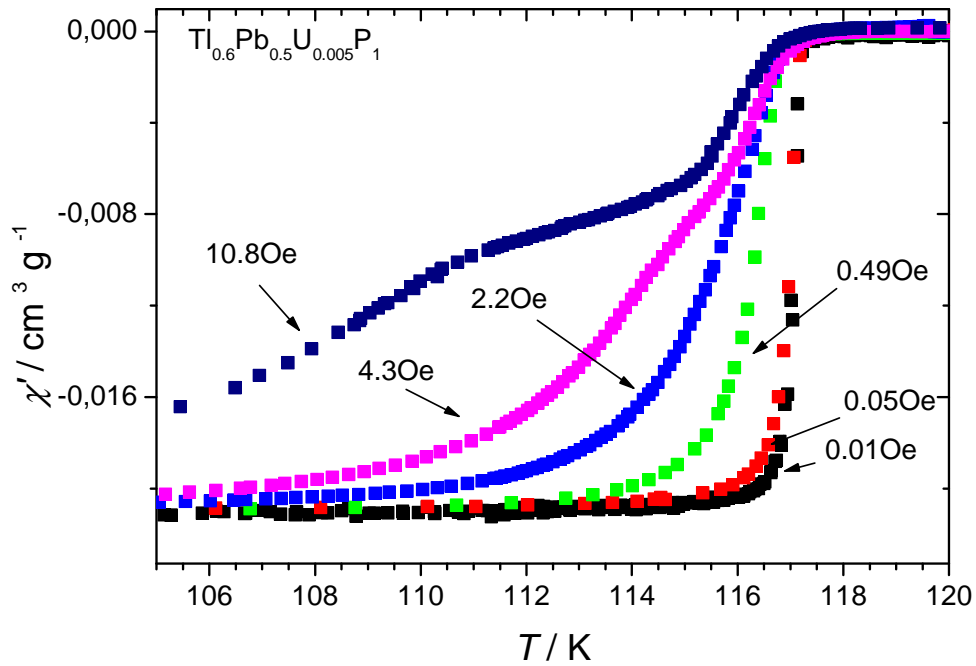
Rys.4.9. Temperaturowe zależności prądów krytycznych próbek: (1) $Tl_{0.74}Bi_{0.3}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2O_y$ oraz (2) $Tl_{0.58}Pb_{0.4}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$

Krzywe podatności absorpcyjnej próbki domieszkowanej bizmutem posiadają dwa maksima. Z położenia pików podatności położonych blisko temperatury krytycznej obliczono gęstości prądów krytycznych wewnątrzziarnowych (prezentowane na rys.4.9 krzywa 1') przyjmując do obliczeń rozmiar ziaren ok. 15 μm oszacowany na podstawie mikrofotografii 2.16. **Można zauważyć, że są one co najmniej trzy rzędy wielkości wyższe niż gęstości prądów międzyziarnowych [118].**

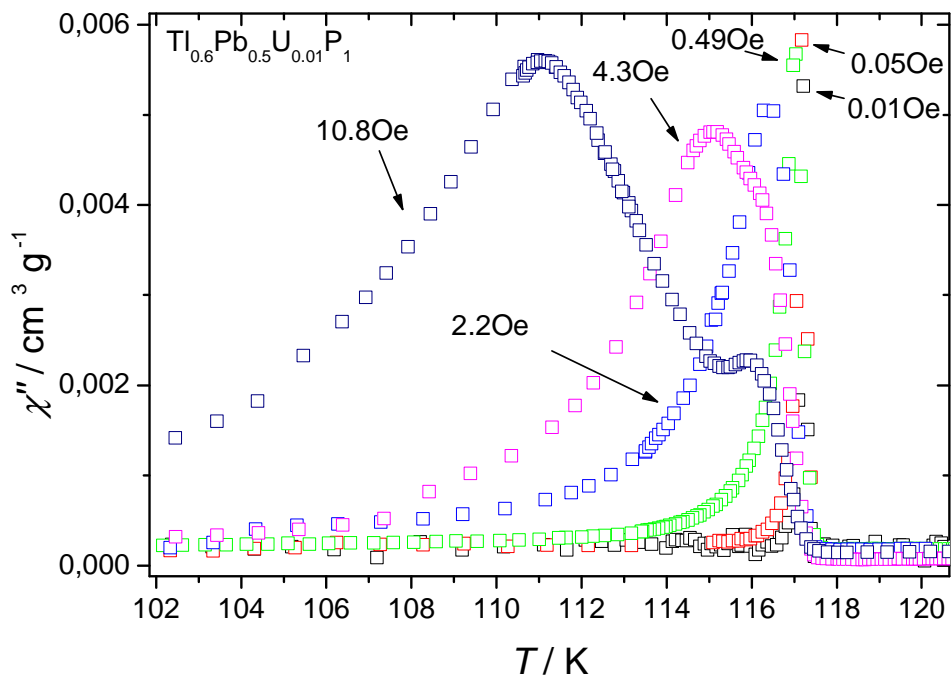
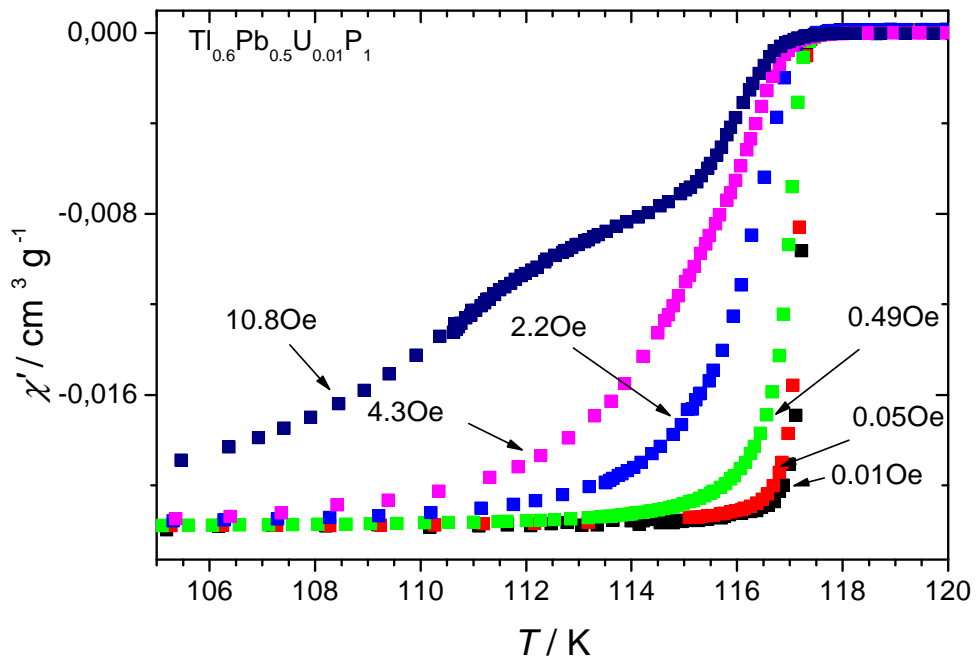
Na rysunkach (4.10a-g) przedstawione są przebiegi podatności próbek talowych domieszkowanych ołowiem i dodatkowo uranem o ogólnym wzorze $\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.5}\text{U}_x\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, gdzie $x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.2$. Wyniki zestawione są razem z próbką nie domieszkowaną o tym samym składzie, wytworzoną jednak osobno niż badana seria. Domieszkowanie uranem różnych nadprzewodników wysokotemperaturowych połączone z późniejszym naświetlaniem wiązką neutronów jest przez niektórych autorów uważane za obiecującą metodę poprawy siły piningu w wysokotemperaturowych nadprzewodnikach, a w następstwie tego zwiększenia wartości prądów krytycznych w wysokich polach magnetycznych [120 – 125].



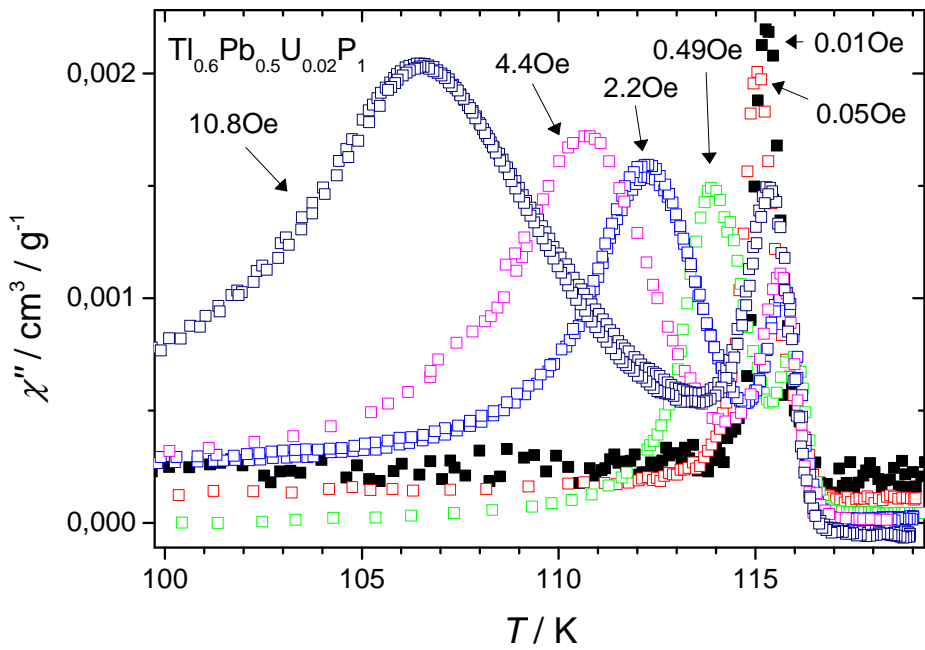
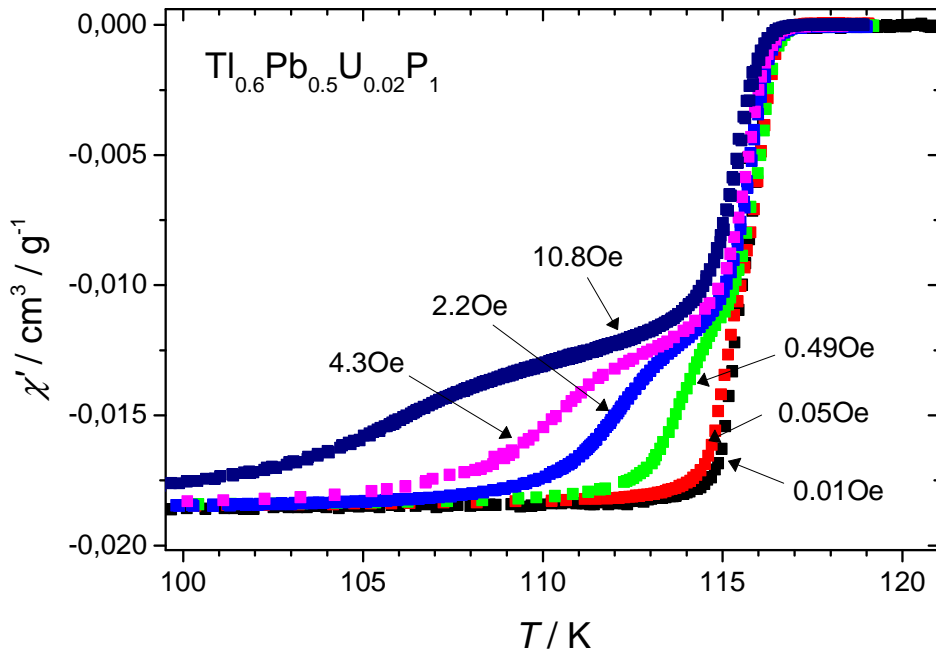
Rys 4.10a. Temperaturowa zależność podatności dynamicznej nadprzewodnika $\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.5}\text{U}_x\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $x = 0$ [119]



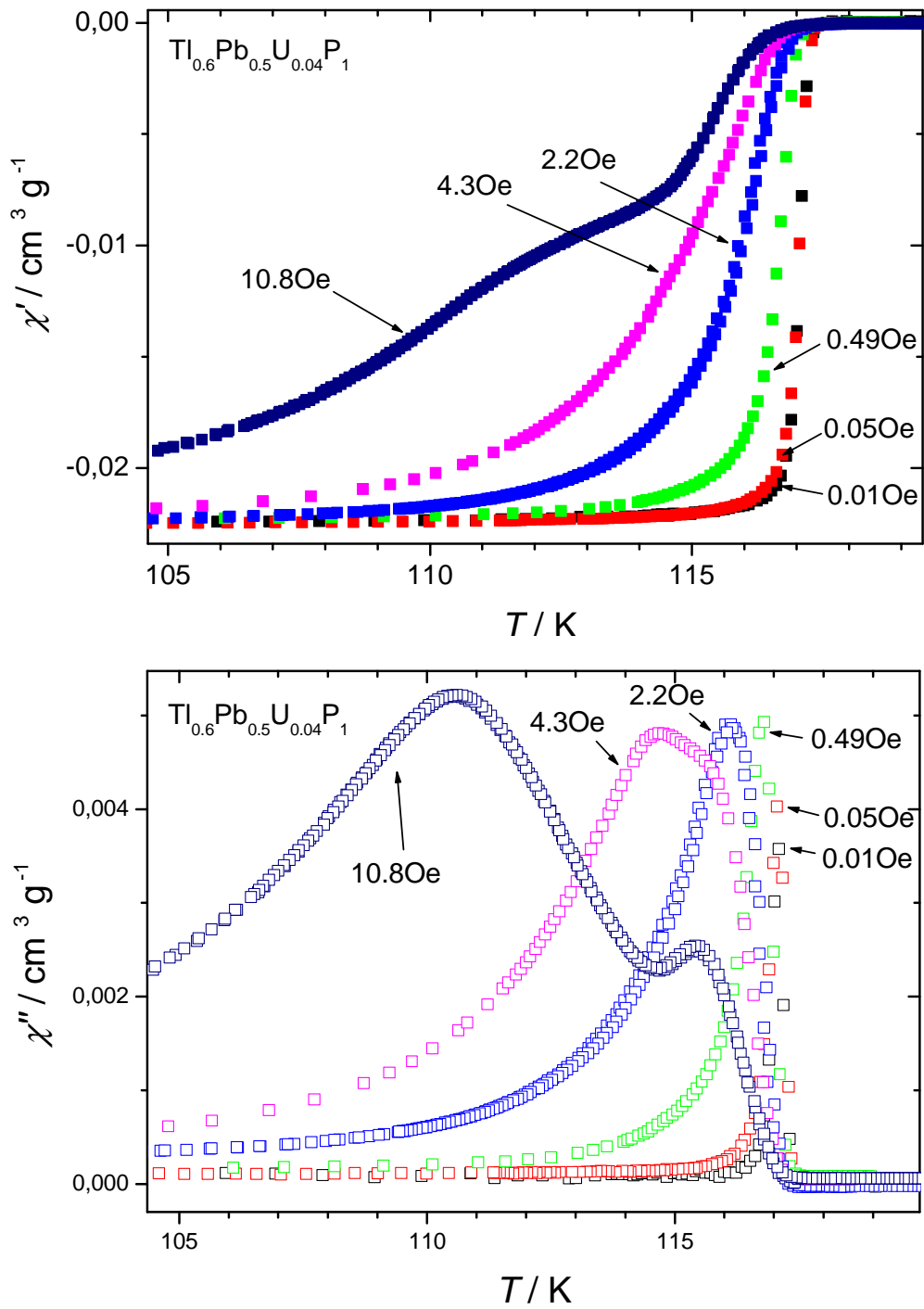
Rys.4.10b. Temperaturowa zależność podatności dynamicznej nadprzewodnika $Tl_{0.6}Pb_{0.5}U_{0.005}P_1 = Sr_{1-x}Ba_xCa_2Cu_2O_{7-x}$, $x = 0.005$. $P_1 = Sr_{1-x}Ba_xCa_2Cu_2O_{7-x}$



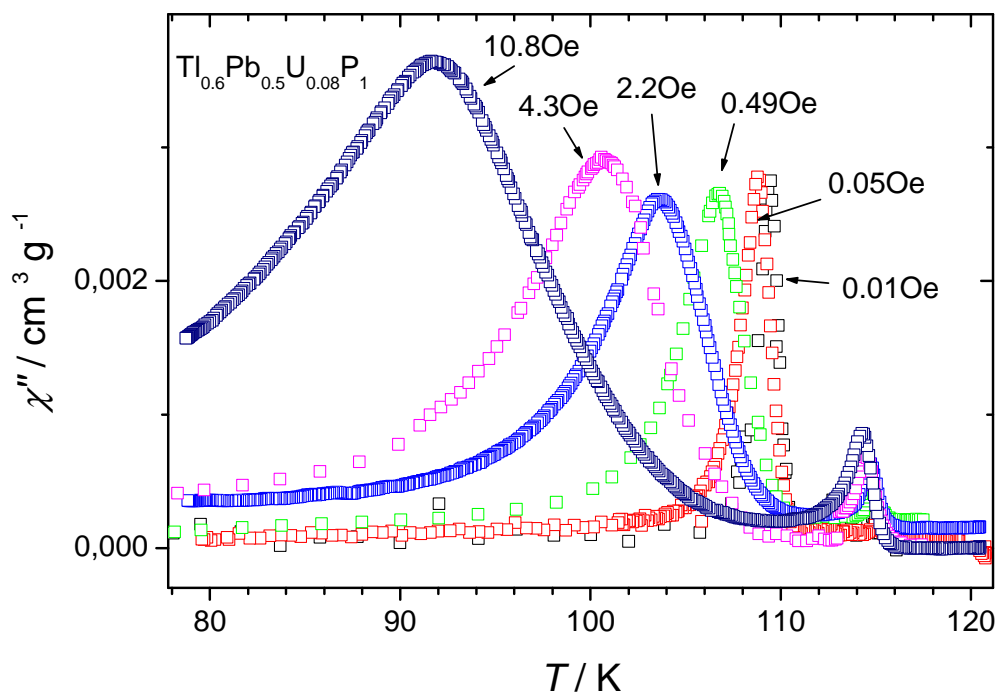
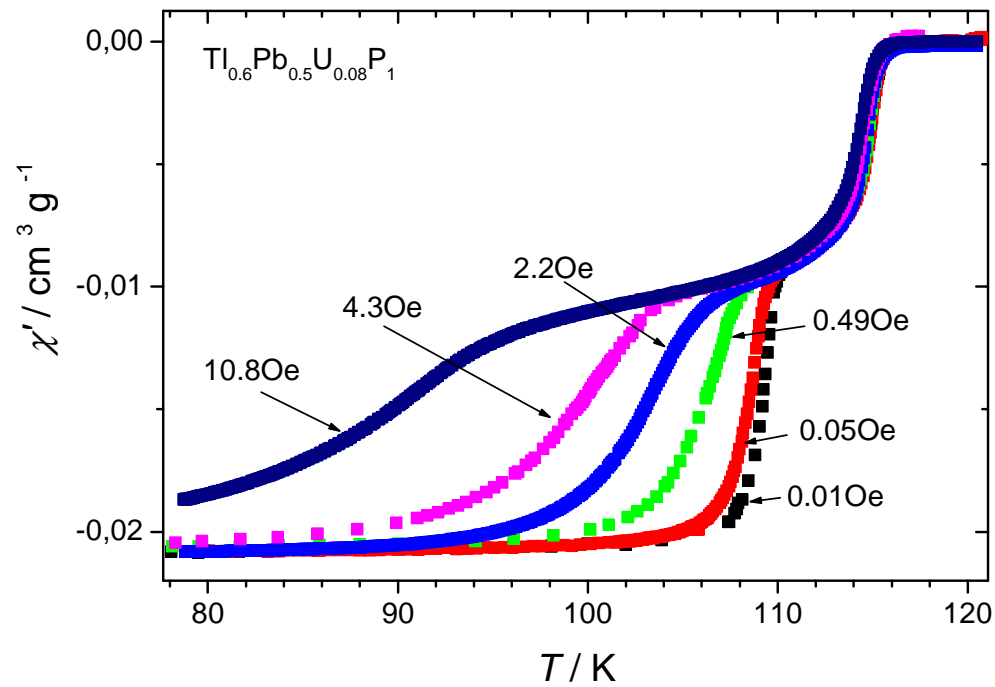
Rys 4.10 c. Temperaturowa zależność podatności dynamicznej nadprzewodnika $Tl_{0.6}Pb_{0.5}U_xSr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$, $x = 0.01$, $P_1 = Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$



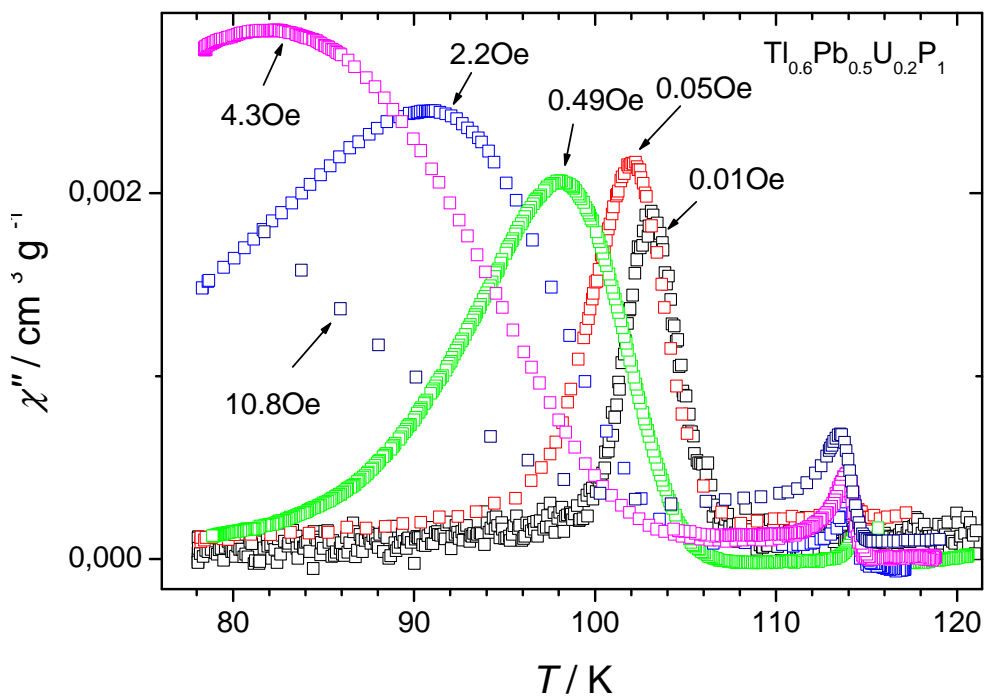
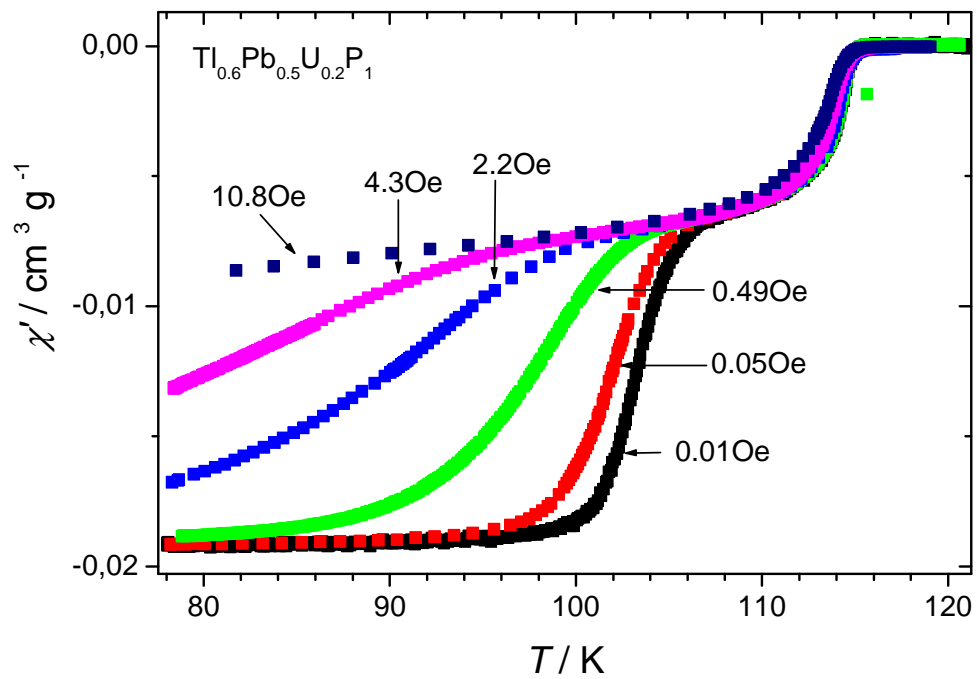
Rys. 4.10d. Temperaturowa zależność podatności $Tl_{0.6}Pb_{0.5}U_xSr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$, $x = 0.02$, $P_1 = Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$



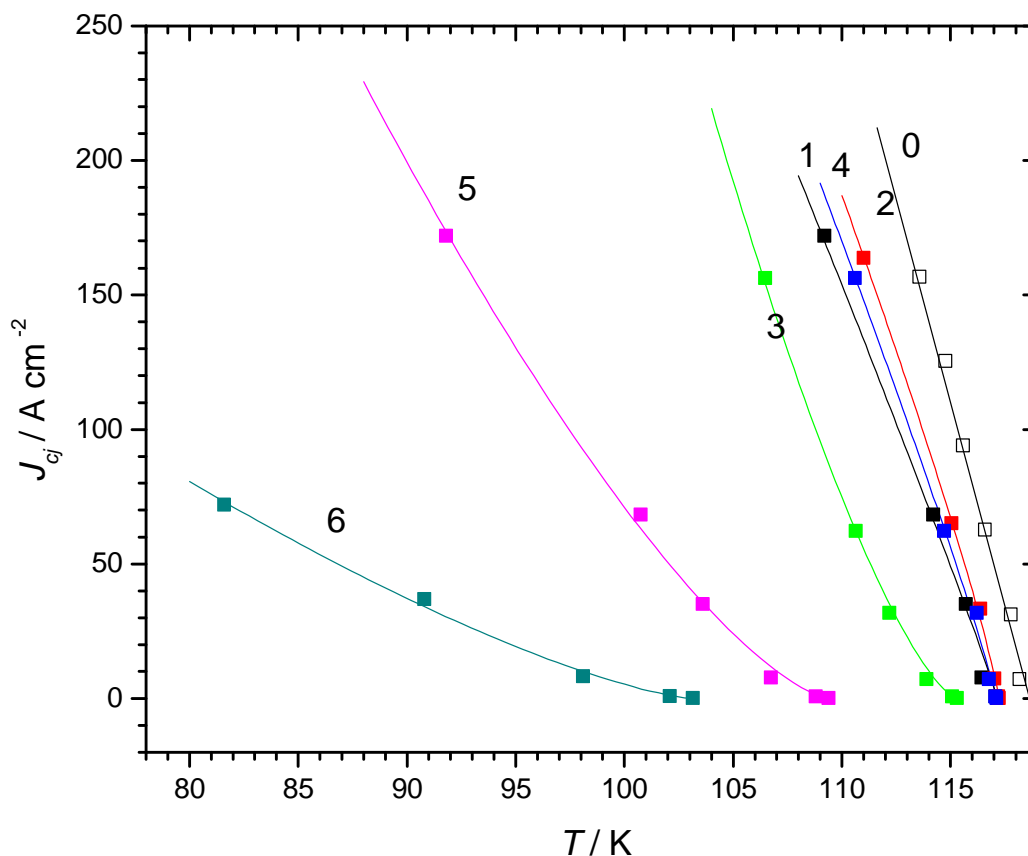
Rys 4.10 e. Temperaturowa zależność podatności dynamicznej nadprzewodnika $Tl_{0.6}Pb_{0.5}U_xSr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$, $x = 0.04$, $P_1 = Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$



Rys 4.10 f. Temperaturowa zależność podatności dynamicznej nadprzewodnika $\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.5}\text{U}_x\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $x = 0.08$, $\text{P}_1 = \text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

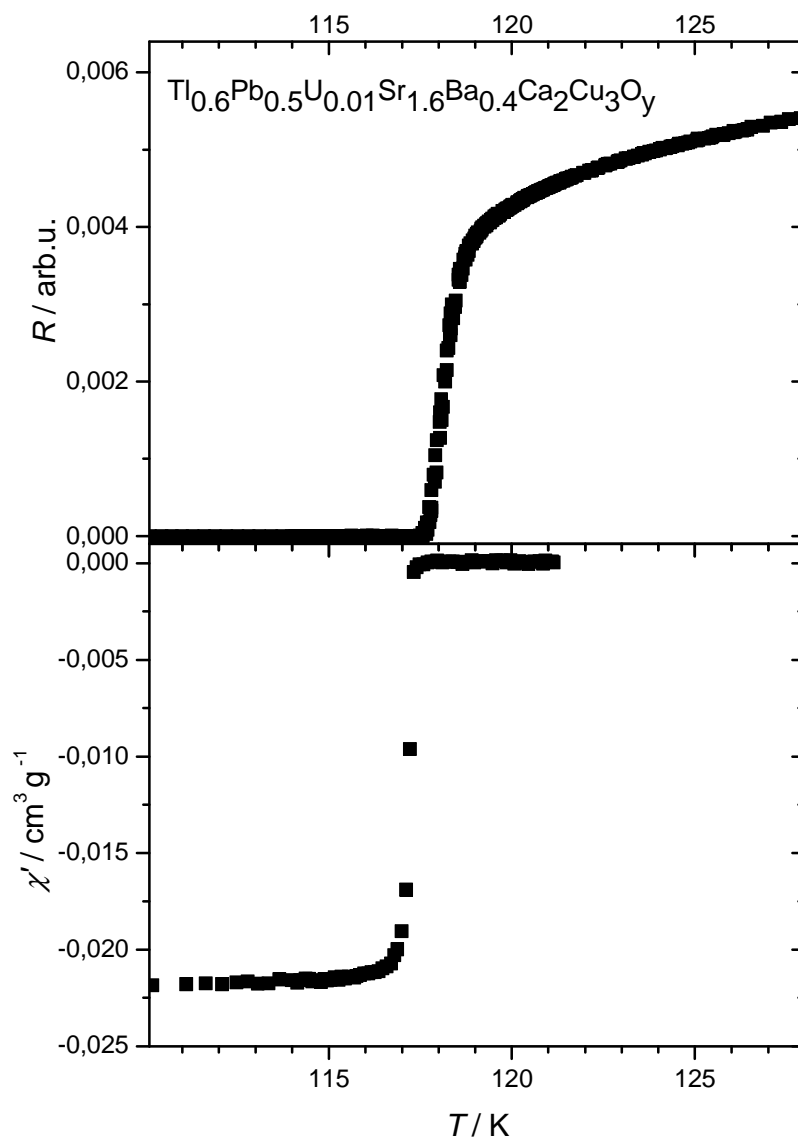


Rys 4.10 g. Temperaturowa zależność podatności dynamicznej nadprzewodnika $\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.5}\text{U}_x\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $x = 0.2$, $\text{P}_1 = \text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$



Rys 4.10 h. Temperaturowa zależność prądów krytycznych międzyziarnowych serii próbek $Tl_{0.6}Pb_{0.5}U_xSr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$, dla zawartości uranu: $x = 0.005$ (1), $x = 0.01$ (2), $x = 0.02$ (3), $x = 0.04$ (4), $x = 0.08$ (5), $x = 0.2$ (6), oraz nie domieszkowanej: $x = 0$ (0)

Przebiegi podatności oraz wyliczone gęstości prądów krytycznych nie wykazują wyraźnej tendencji związanej z domieszkowaniem uranu, za wyjątkiem próbek o dwóch najwyższych zawartościach uranu $x = 0.08$ i $x = 0.2$, które mają znacznie mniejsze wartości gęstości prądów krytycznych i temperatury krytycznej a ich przejścia temperaturowe stają się dwustopniowe. Wskazywałoby to na przekroczenie pewnej krytycznej wartości koncentracji domieszki uranu w próbce i wydzielanie się nadmiaru uranu w postaci drugiej fazy prawdopodobnie między ziarnami. Wszystkie pozostałe próbki mają zbliżoną i wysoką temperaturę krytyczną ok. 118 K, jak również dość wysokie wartości prądów krytycznych w temperaturze ciekłego azotu. Oprócz tego posiadają wąskie przejścia do stanu nadprzewodzącego, ΔT około 1 K, mierzone przy najniższych amplitudach pola zmiennego, co świadczy o dużej jednorodności próbek w całej objętości (porównaj rys. 4.11)



Rys.4.11. Zależności oporu i podatności dynamicznej od temperatury próbki domieszkowanej uranem ($x = 0.01$) mierzone przy niewielkich wartościach prądu przepływającego przez próbkę, $i = 0.5$ mA oraz przy małej amplitudzie zmiennego pola magnetycznego $H_{ac} = 0.01$ Oe.

Jak widać na zależnościach przedstawionych na rysunku 4.11, zarówno opór elektryczny jak i podatność magnetyczna osiągają wartość 0 w przybliżeniu w tej samej temperaturze. Dlatego tak określona temperatura może być przyjmowana jako temperatura krytyczna nadprzewodnika.

Tabela 4.1 zestawia zmierzone gęstości między-ziarnowych prądów krytycznych J_{c1} ekstrapolowane do temperatury ciekłego azotu serii Tl-1223 domieszkowanej uranem oraz próbki nie domieszkowanej. Dla porównania, przedstawiono też wyniki pomiarów prądów

krytycznych w temperaturze ciekłego azotu metodą transportową stałoprądową przez grupę z Uniwersytetu w Linzu dla tych samych próbek domieszkowanych uranem (M. Eder, G. Gritzner [126]). W tabeli 4.1 wyniki te są podane w nawiasach.

Tabela 4.1. Wyniki pomiarów gęstości prądów krytycznych ekstrapolowanych wzorem (3.13) do temperatury 78 K, dla serii nadprzewodników talowych domieszkowanych uranem.

PRÓBKA	T_c / K	d / mm	$J_{c1}(77K)$ / A cm ⁻²
Tl _{0.6} Pb _{0.5} Sr _{1.8} Ba _{0.2} Ca ₂ Cu ₃ O _y	118	1.1	1300
Tl _{0.6} Pb _{0.5} U _{0.005} Sr _{1.6} Ba _{0.4} Ca ₂ Cu ₃ O _y	117.2	1.0	900 (810)
Tl _{0.6} Pb _{0.5} U _{0.01} Sr _{1.6} Ba _{0.4} Ca ₂ Cu ₃ O _y	117.3	1.0	800 (840)
Tl _{0.6} Pb _{0.5} U _{0.02} Sr _{1.6} Ba _{0.4} Ca ₂ Cu ₃ O _y	116.7	1.0	1120 (980)
Tl _{0.6} Pb _{0.5} U _{0.04} Sr _{1.6} Ba _{0.4} Ca ₂ Cu ₃ O _y	117.3	1.0	820 (810)
Tl _{0.6} Pb _{0.5} U _{0.08} Sr _{1.6} Ba _{0.4} Ca ₂ Cu ₃ O _y	110.1	1.0	360 (365)
Tl _{0.6} Pb _{0.5} U _{0.2} Sr _{1.6} Ba _{0.4} Ca ₂ Cu ₃ O _y	106.4	1.0	92 (280)

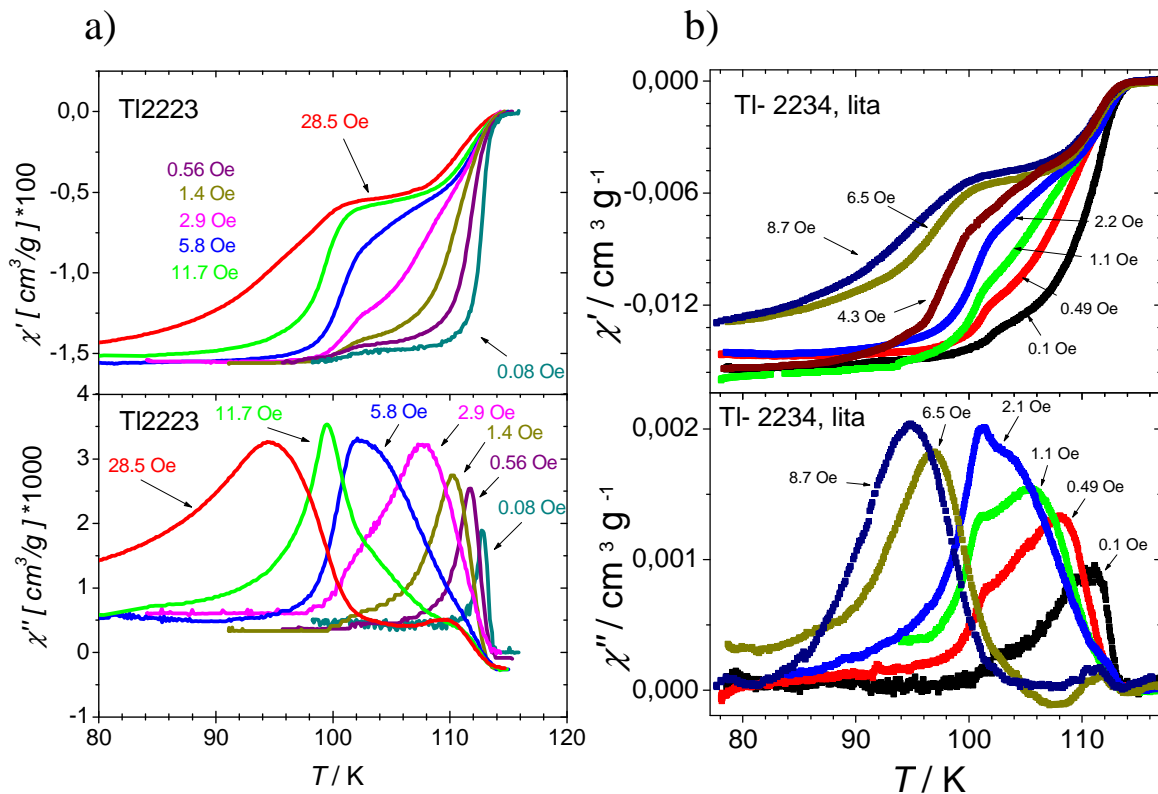
Szacowane błędy wartości ekstrapolacji prądów krytycznych wynosiły od 10 do 30 %. Zależało to przede wszystkim od tego, jak daleko od temperatury ciekłego azotu leżały punkty pomiarowe. W przypadku kilku prezentowanych próbek w przebiegach podatności widoczne są także maksima podatności absorpcyjnej związane z prądami wewnątrzziarnowymi (np. rys. 4.10 f,g).

Na uwagę zasługuje duża zgodność wyników uzyskanych dwiema różnymi metodami zwłaszcza, zarówno co do wartości jak i tendencji, mimo że gęstości prądów krytycznych wyznaczone z pomiarów podatności dynamicznej należało ekstrapolować do temperatury ciekłego azotu, która była znacznie niższa od temperatur pomiarowych, z reguły bliskich T_c (por. np. rys. 4.10h).

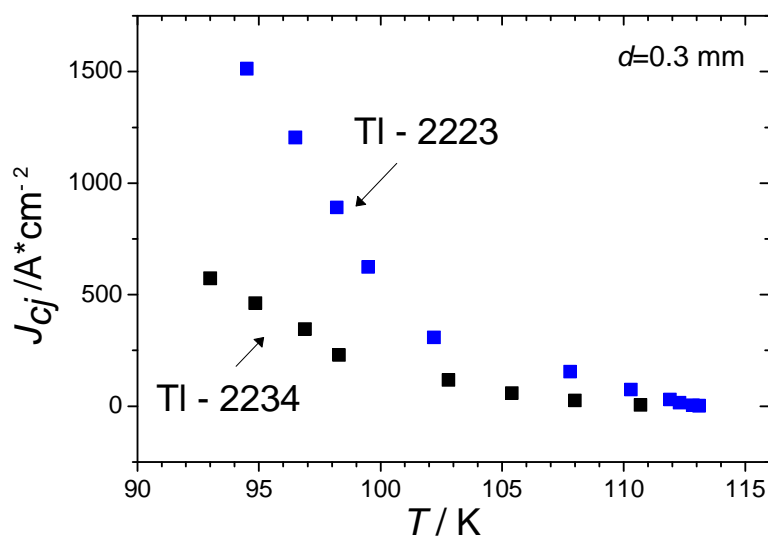
Wartości prądów krytycznych obliczone na podstawie przeciętnych rozmiarów ziaren ekstrapolowane do temperatury 77 K są rzędu 10⁶ A cm⁻². Ekstrapolacja taka z uwagi na małą liczbę punktów pomiarowych i przede wszystkim wąski zakres temperatur, w którym występują punkty pomiarowe (z reguły mniej niż 1 K poniżej T_c) obarczona jest bardzo dużym błędem porównywalnym, a nawet większym od wartości mierzonej. W związku z tym wyniki prądów krytycznych dla ziaren nie będą w pracy prezentowane.

Skład wyjściowy próbki Tl-1223, domieszkowanej tylko ołowiem, wydaje się być optymalny do uzyskania wysokiej jakości jednorodnych próbek o powtarzalnych właściwościach. On też stanowił punkt wyjścia do produkcji taśm oraz warstw nadprzewodzących, które zostaną omówione w dalszej części rozdziału.

Kolejne dwie próbki talowe o składzie TI – 2223 oraz TI-2234 posiadają dwie oraz trzy płaszczyzny miedziowo – tlenowe w komórce elementarnej (Rozdz.1, rys.1.20). Przebiegi podatności tych próbek przedstawione są na rysunkach 4.12 a i b), a na rysunku 4.12 c temperaturowe zależności prądów krytycznych tych próbek.



Rys. 4.12. Temperaturowe zależności podatności dynamicznej nadprzewodników talowych z grupy TI2223 (a), oraz TI2234 (b).



Rys 4.12 c. Zależność prądów krytycznych od temperatury próbek TI2223 oraz TI2234 o grubości d..

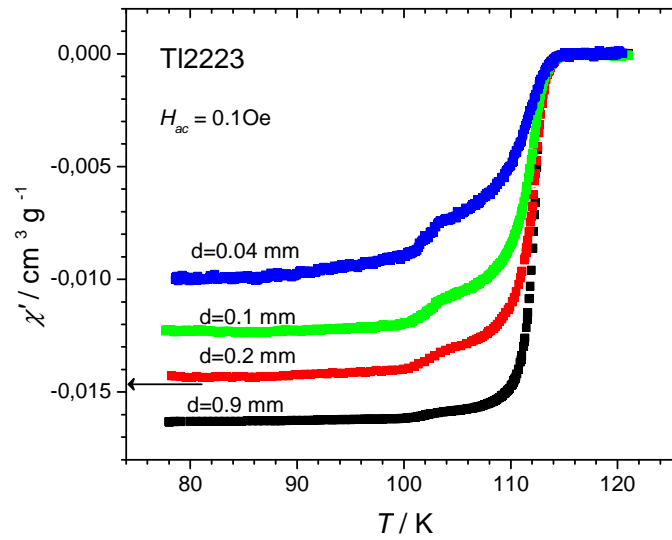
Obydwie próbki mają podobne temperatury krytyczne, równe około 112 K. Zachowanie krzywych zależności gęstości prądów krytycznych obydwu próbek w temperaturze poniżej 102 K wskazuje, że mogą one nie być jednak jednorodne. Próbka (a) posiada wyższe prądy krytyczne niż próbka (b). Rys.4.12 c przedstawia gęstości prądów krytycznych tych próbek wyznaczonych dla grubości 0.3 mm. Pierwszą z tych próbek użyto do zbadania zależności podatności magnetycznej w funkcji grubości próbki (por. podrozdział 4.2.3). Z drugiej próbki wycięto pętlę nadprzewodzącą, użytą w magnetometrycznych pomiarach namagnesowania przedstawionych w poprzednim paragrafie, a także do wyznaczenia zależności prądów krytycznych od temperatury w zakresie od ciekłego helu do temperatury krytycznej (por. rys. 3.5).

4.2.3. Pomiary podatności w funkcji grubości próbki.

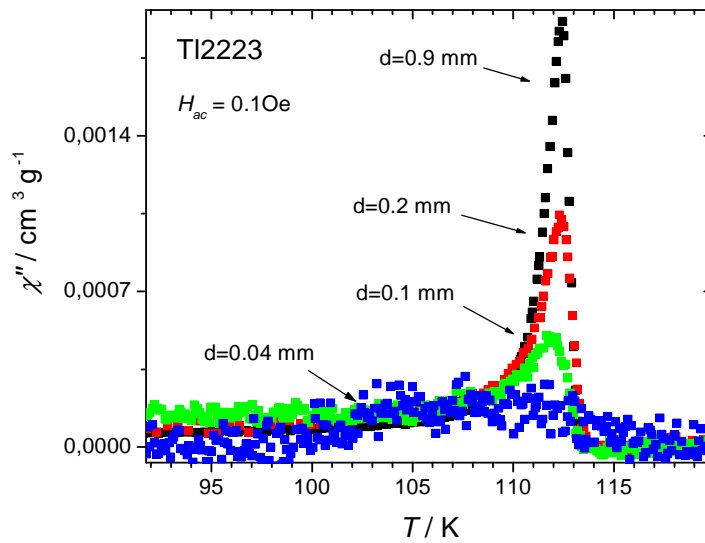
Pomiary prądów krytycznych przeprowadzone dla próbek domieszkowanych uranem wykazały dobrą zgodność z wartościami prądów krytycznych tych samych próbek zmierzonych metodą transportową (por. Tabela 4.1). Początkowe grubości mierzonych próbek były równe grubościom pastylek i wynosiły około 1 mm. **Jednocześnie zauważono, że w próbkach wycinanych z nieco cieńszych pastylek (np. próbka Tl-2223 o grubości 0.8 mm – rys. 4.13) wyznaczano prądy krytyczne o większej gęstości niż w próbkach milimetrych.** Wzór (3.12) na gęstość prądu krytycznego wyprowadzony w ramach modelu Beana sugeruje, że aby w danej temperaturze otrzymać tę samą wartość prądu krytycznego dla próbki cienkiej oraz grubej, wartość amplitudy pola magnetycznego powinna zmieniać się proporcjonalnie do grubości próbki, inaczej mówiąc pik podatności absorpcyjnej w przebiegu jej zależności temperaturowej dla cieńszej próbki powinien przesunąć się odpowiednio w stronę niższych temperatur w porównaniu z pomiarem wykonanym w tej samej amplitudzie pola, przeprowadzonym dla próbki grubszej. Istotną rzeczą może być spodziewany wpływ efektów związanych z głębokością wnikania pola magnetycznego do próbki, której wartość w niektórych publikacjach szacowana była na około 0.3 mm, a nawet 0.8 mm dla ceramicznego $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, np. [127]

Wpływ grubości próbki na wyniki pomiarów podatności zbadano dla dwóch z wcześniej prezentowanych nadprzewodników $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Tl2223) oraz $\text{Tl}_{0.58}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Tl 1223). Na rysunku 4.13 a, przedstawiającym temperaturowe zależności składowych dyspersyjnych podatności w funkcji grubości próbki, zaznaczono

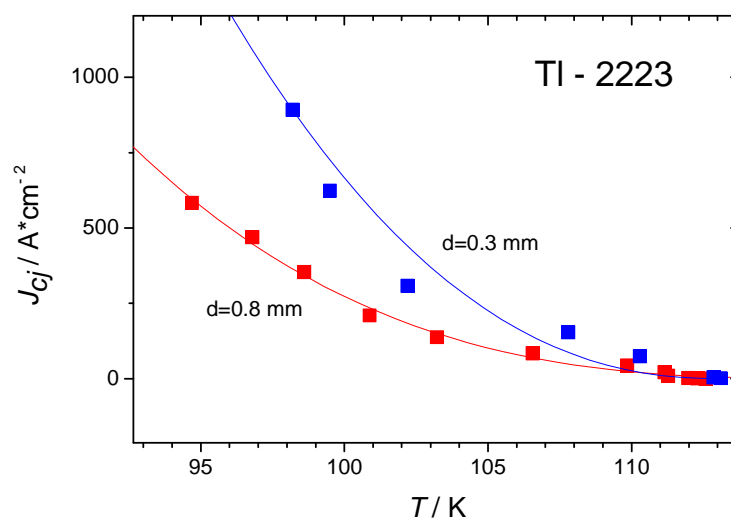
strzałką poziomą teoretyczną wartość podatności obliczoną z gęstości próbki według wzoru (3.10).



Rys. 4.13a. Temperaturowa zależność składowej dyspersyjnej podatności próbki TI2223 dla różnych grubości próbki.



Rys. 4.13b Temperaturowa zależność składowej absorpcyjnej podatności próbki TI2223 dla różnych grubości próbki.

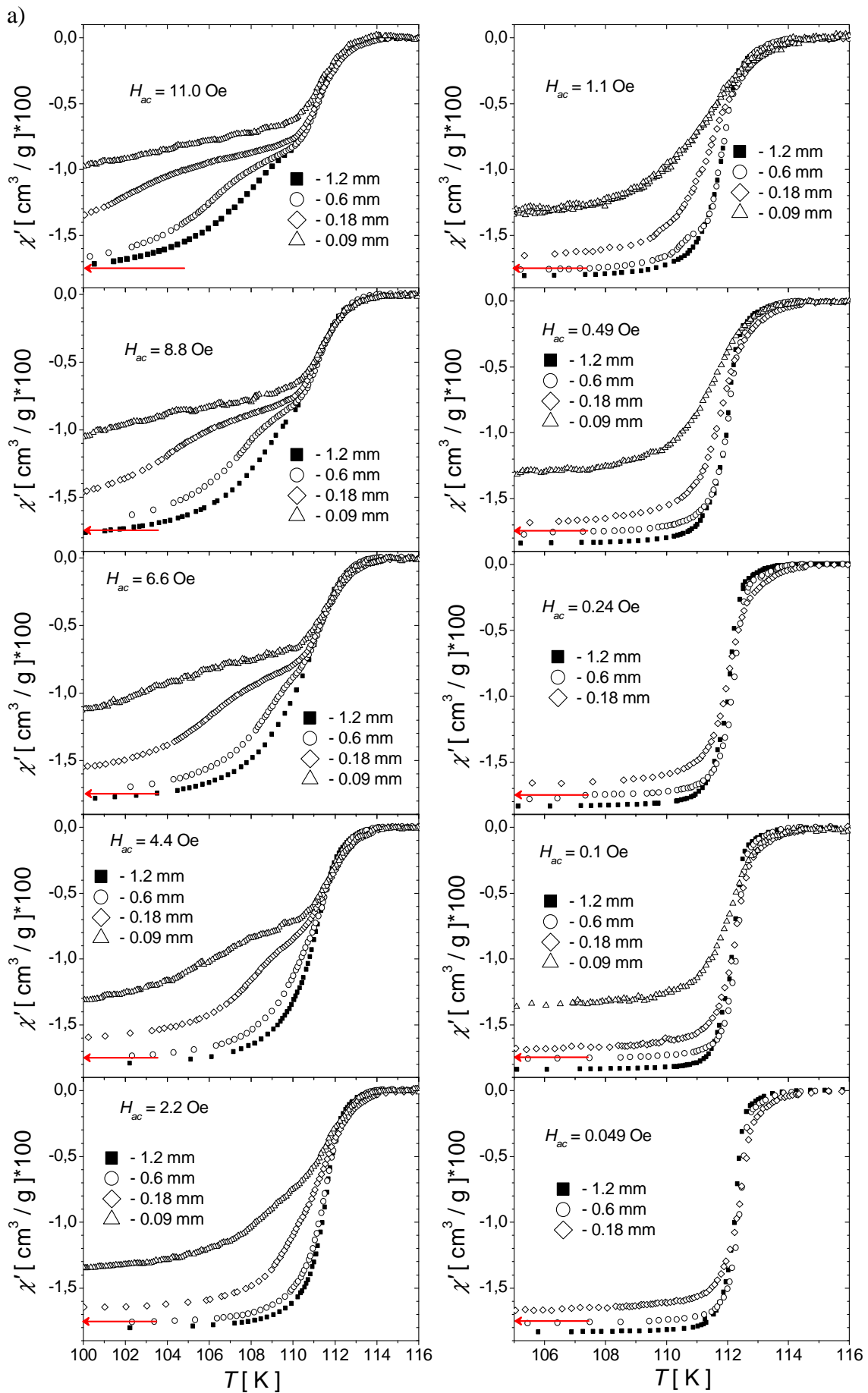


Rys. 4.13 c) Temperaturowe zależności gęstości prądu krytycznego dla różnych grubości próbek Tl-2223 o grubości 0.3 i 0.8 mm wyciętych z tej samej pastylki dławczego nie jak wyżej

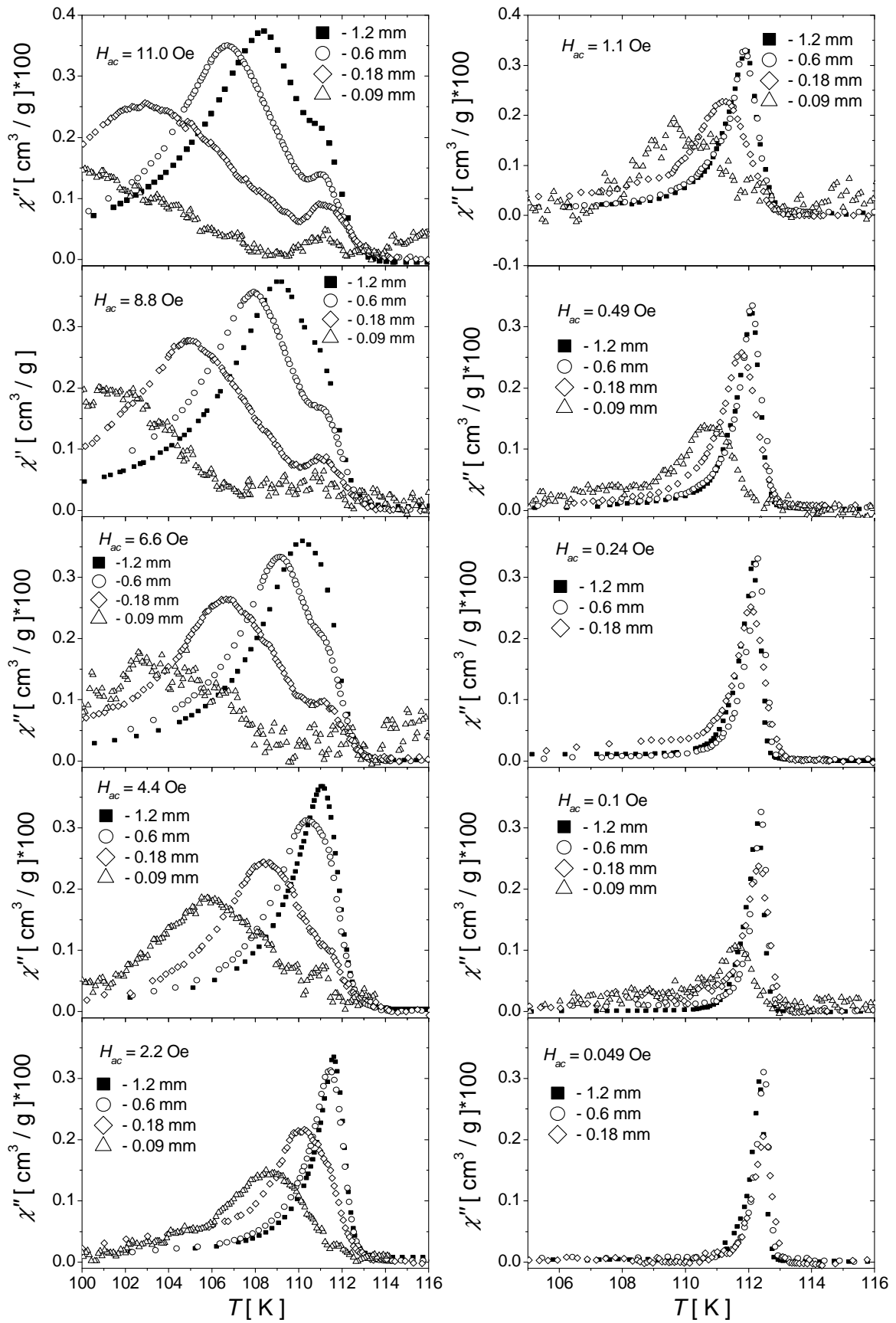
Przedstawione na rysunku 4.13 (a-c) krzywe znormalizowano do tej samej masy materiału. Strzałka widoczna na rysunku 4.13a oznacza teoretyczną wartość podatności, jaką powinna posiadać próbka przy pełnym ekranowaniu pola magnetycznego (wzór 3.15), przy gęstości próbki oszacowanej z wymiarów próbki oraz jej masy na ok. 5.43 g cm^{-3} .

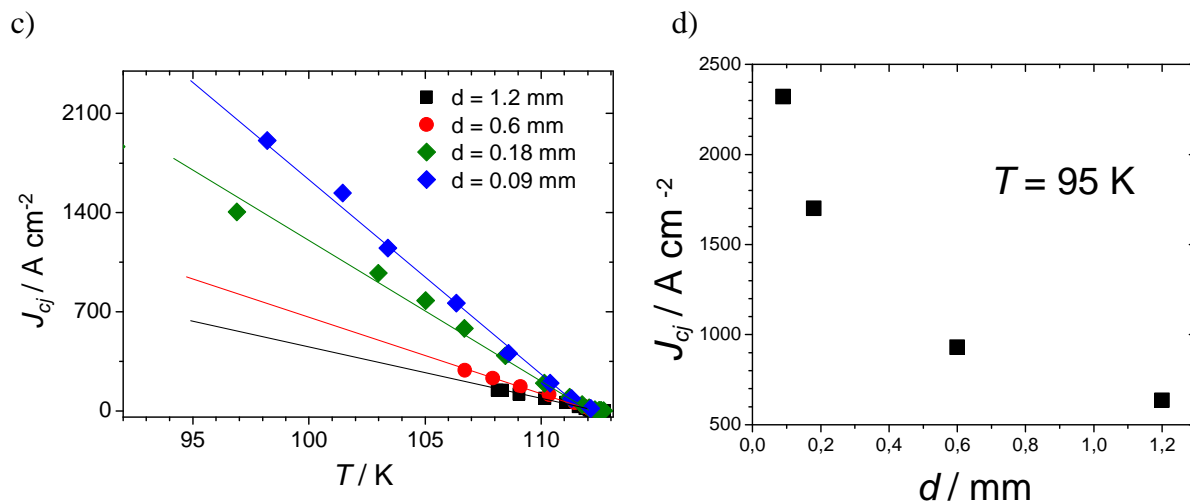
Wniosek 4: Widoczny spadek sygnału dla próbek o coraz mniejszej grubości nie jest więc związany z ubytkiem masy próbki, lecz brakiem pełnego ekranowania pola magnetycznego przez cienkie próbki o grubościach porównywalnych z głębokością wnikania λ_{\perp} .

Składowa absorpcyjna podatności dynamicznej (rys. 4.13b) zmniejsza się o wiele szybciej niż składowa dyspersyjna. Odpowiednie piki mają tendencję do poszerzania się i zanikania przy coraz mniejszej grubości próbki. Widoczne jest też przesunięcie się maksimum ku niższej temperaturze, chociaż ze względu na małą amplitudę zmiennego pola zastosowaną w tym pomiarze nie jest ono dobrze widoczne. Rysunek 4.13c przedstawia przebiegi zależności gęstości prądów krytycznych od temperatury nadprzewodnika Tl-2223, wyznaczone dla innego kawałka tej samej próbki o grubości 0.8 mm oraz 0.3 mm. **Widoczny jest wyraźny wpływ grubości próbki na wartość gęstości prądu szacowaną z pomiarów podatności. Im cieńsza próbka, tym wartości prądów są wyższe.** Bardziej szczegółowe analizy przeprowadzono dla próbki $\text{Tl}_{0.58}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Tl-1223) . Wyniki przedstawiono na rysunkach 4.14 a-d.



b)





Rys 4.14. a i b): Zależności temperaturowe podatności dynamicznej dla podanych grubości próbki i amplitudy pola H_{ac} nadprzewodnika $Tl_{0.58}Pb_{0.4}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$ (Tl-1223), c): gęstości międzyziarnowych prądów krytycznych J_{cj} w funkcji temperatury dla różnych grubości, d): gęstości prądów krytycznych J_{cj} ekstrapolowane do 95 K w funkcji grubości próbki.

Podobnie, jak dla próbki Tl - 2223 można zaobserwować systematyczny spadek sygnału składowej dyspersyjnej ze zmniejszaniem się grubości próbki – oczekiwana wartość przy pełnym ekranowaniu pola magnetycznego dana wzorem (3.3) dla tej próbki wyniosła $1.75 \cdot 10^{-2}\ cm^3\ g^{-1}$ (na wykresie oznaczona czerwonymi strzałkami). Składowa absorpcyjna również maleje, a jej maksimum przesuwa się ku niższym temperaturom. Gęstość prądów krytycznych, wyznaczona z podatności, podobnie jak dla Tl – 2223, systematycznie wzrasta dla coraz cieńszych próbek co pokazują zależności c) oraz d) - przedstawiająca gęstości prądów krytycznych ekstrapolowane do temperatury 95 K , która była bliska najniższym temperaturom pomiarowym.

Podsumowując omówione do tej pory wyniki można stwierdzić, że:

Wniosek 5: Prądy krytyczne wyznaczone metodą podatności AC pozostają w dobrej zgodności z wynikami pomiarów przeprowadzanych innymi metodami w próbkach o grubości rzędu 1 mm i większej (np. tak jak dla próbek serii uranowej rys. 4.10 i Tab. 4.1). W próbkach o mniejszej grubości (szczególnie poniżej 0.5 mm) gęstości prądów krytycznych wyznaczone metodą podatności zmiennoprądowej mogą być przeszacowane. Przy porównaniu właściwości transportowych różnych próbek, przed pomiarami podatności powinno się zeszlifować je do tej samej grubości. W próbkach ceramicznych o grubości kilku dziesiątych mm i mniejszej, występuje niepełne ekranowanie pola magnetycznego oraz zanikanie piku podatności absorpcyjnej. Skala tego zjawiska zależy od rodzaju próbki, co

widać porównując chociażby dwa omawiane nadprzewodniki (w próbce Tl – 2223 efekty te są bardziej widoczne). Przesuwanie się odpowiednich pików podatności absorpcyjnej do niższych temperatur w miarę zmniejszania się grubości próbek można wytłumaczyć w ramach modelu Bean'a (wzór (3.17)); jest ono jednak mniejsze niż można by oczekiwać. **Zwiększanie się obliczonych na podstawie pomiarów podatności gęstości prądów krytycznych dla coraz cieńszych próbek zaobserwowano jednocześnie z efektami wpływu głębokości wnikania pola magnetycznego na sygnał diamagnetyczny w cienkich próbkach. Warto też zauważyć, że prądy ekranujące pole magnetyczne w nadprzewodniku, płynące wzdłuż przeciwległych ścianek, odpychają się od siebie, gdyż płyną w przeciwległych kierunkach, dając w ten sposób pewien dodatkowy przyczynek do energii, jaką musi pokonać wnikające do próbki pole magnetyczne. W próbce cenniejszej ze względu na bliskość przeciwległych ścianek ten przyczynek jest większy niż w próbce grubej, w której staje się on istotny dopiero wtedy, gdy pole magnetyczne dociera do centrum próbki.**

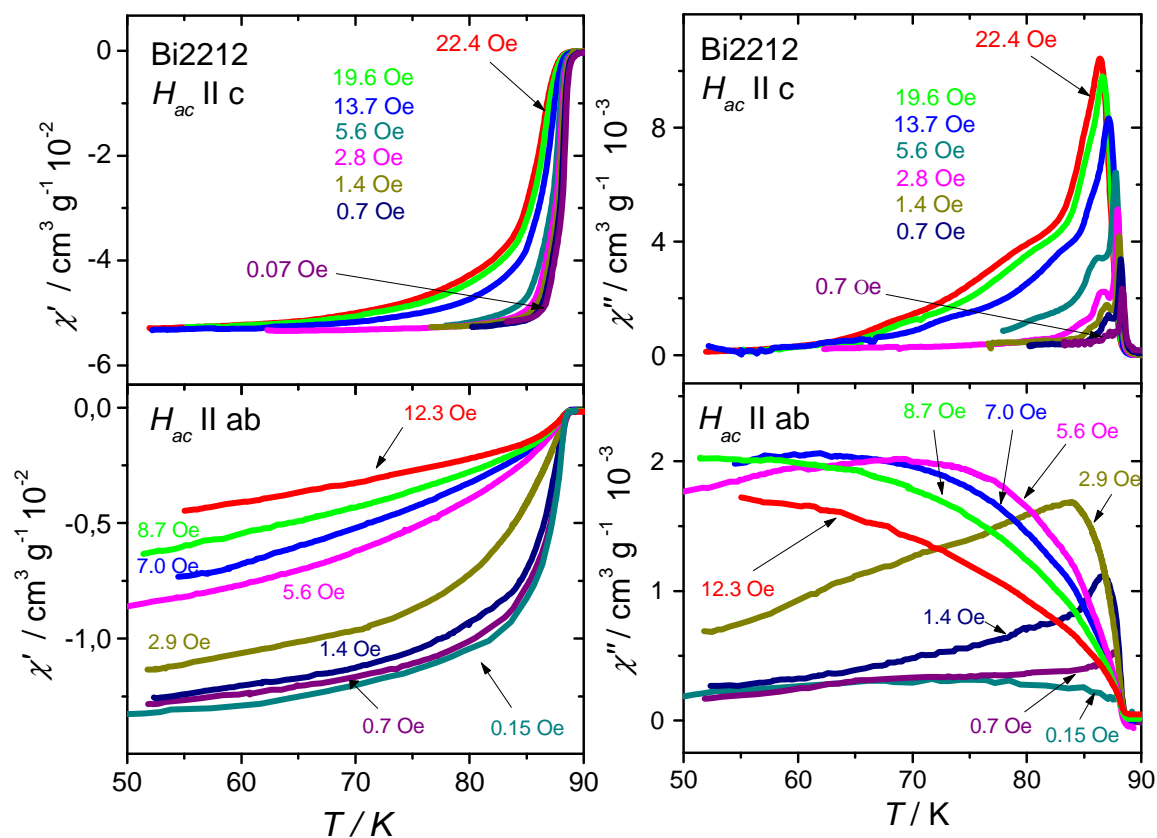
4.2.4. Podatność i prądy krytyczne nadprzewodników bizmutowych.

Ze względu na krótki zasięg koherencji w kierunku osi c , większy niż odległość sąsiednich płaszczyzn miedziowo-tlenowych nadprzewodnictwo w tych związkach charakteryzuje się dużą anizotropią. Przyjmuje się, że występuje ono głównie w płaszczyznach miedziowo – tlenowych a - b , natomiast wzdłuż osi c ma charakter tunelowania josephsonowskiego.

4.2.4.1. Monokryształ.

Zmierzono kawałek monokryształu bizmutowego o składzie 2212, wykonanego metodą wędrującej strefy podczas pobytu prof Z. Tarnawskiego w Amsterdamie (Laboratorium Van der Waalsa, Uniwersytet Amsterdam)). Monokryształ miał nieregularny kształt, w przybliżeniu była to płytko o wymiarach $2 \times 3 \times 0.5$ mm. Najkrótszy wymiar był w kierunku osi c . Jeżeli pole magnetyczne było skierowane w tym właśnie kierunku, prądy ekranujące płynęły całkowicie w płaszczyznach (ab) ale wtedy też próbka miała największy współczynnik odmagnesowania. Jeżeli skierować pole magnetyczne równoległe do płaszczyzn (a - b), wtedy wzbudzone prądy płynęły częściowo wzdłuż płaszczyzn, a częściowo prostopadle do nich, czyli równoległe do osi c . Wpływ współczynnika odmagnesowania na przebieg podatności był w tym przypadku mały.

Na rysunku 4.15 przedstawiono temperaturowe przebiegi podatności dla obydwu wymienionych orientacji pola magnetycznego względem próbki.



Rys. 4.15. Podatność dynamiczna monokryształu nadprzewodnika bizmutowego Bi-2212 w funkcji temperatury dla podanych amplitud pola zmiennego H_{ac} [109, 110, 118].

Jak pokazuje rysunek 4.15 krzywe podatności dla pola wzdłuż kierunku (a-b) są bardzo poszerzone, a maksima podatności absorpcyjnej przesunięte do niższych temperatur w porównaniu do krzywych zmierzonych przy orientacji pola prostopadłego do płaszczyzn (a-b), pomimo tego, że to przy orientacji pola prostopadłego do płaszczyzn(a-b), współczynnik odmagiesowania jest znaczny (por. rys. 4.7). Świadczy to o tym, że prądy krytyczne w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (a-b) są znacznie mniejsze od tych płynących w płaszczyznach. Kształty krzywych podatności, bardzo poszerzone przejścia, przypominają te, jakie otrzymano w pomiarach podatności warstw nadprzewodzących pokazanych w dalszej części rozdziału. Sugeruje to, że:

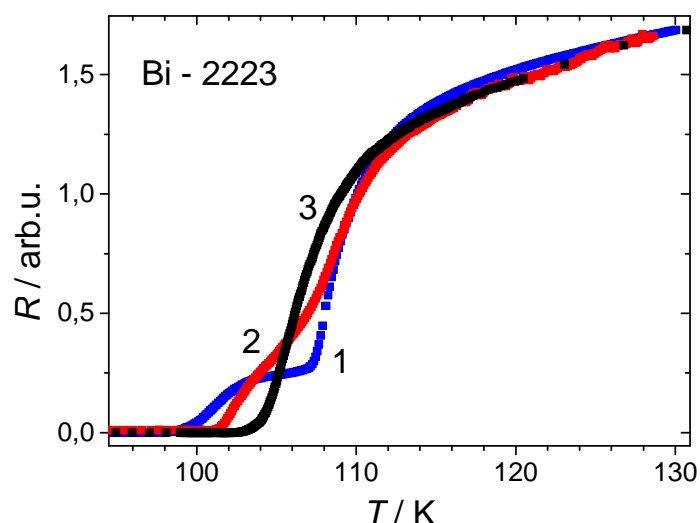
Wniosek 6: monokryształ można w takich pomiarach traktować jako złożenie wielu warstw nadprzewodzących, pomiędzy którymi pole magnetyczne dość swobodnie przenika próbkę ze względu na małe wartości krytyczne prądów prostopadłych do płaszczyzn *a-b*.

Z drugiej strony, mierząc kryształ w kierunku prostopadłym do (a,b), wzbudzamy prądy ekranujące płynące w płaszczyznach. Mierzone przejścia są wąskie i nawet w najwyższych dostępnych amplitudach pola magnetycznego łatwo osiągamy pełne ekranowanie pola magnetycznego. Świadczy to o dużych gęstościach krytycznych prądów nadprzewodzących płynących w płaszczyznach.

4.2.4.2. Polikryształy.

Kolejne pomiary przeprowadzono na próbkach nadprzewodnika $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{1.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi – 2223), wykazujących podobne anizotropowe właściwości jak przedstawiony wcześniej monokryształ. Zmierzono trzy próbki polikrystaliczne tego materiału. Pierwsza próbka (1) posiadała duże ziarna (ok. 20 μm długości, por. 2.20) chaotycznie ułożone w przestrzeni. Próbka ta była spiekana tylko raz. Oprócz niej zmierzono dwie próbki (2) i (3) kilkakrotnie spiekane, których ziarna przed ostatnim spiekaniem zostały zorientowane pod wysokim ciśnieniem prasowania tak, że oś c była skierowana wzdłuż kierunku prasowania. Próbka (2) posiadała dwustopniowe przejście oporowe, natomiast próbka (3) przejście jednostopniowe (rys. 4.16). Celem pomiarów na tych właśnie próbkach było sprawdzenie, jak właściwości anizotropowe monokryształów przenoszą się na próbki zorientowane nie będące monokryształami. W tych próbkach prądy nadprzewodzące płyną nie tylko wewnątrz ziaren ale także między ziarnami.

Na rysunku (4.16.) przedstawiono przebiegi zależności oporu od temperatury tych trzech nadprzewodników bizmutowych Bi – 2223.

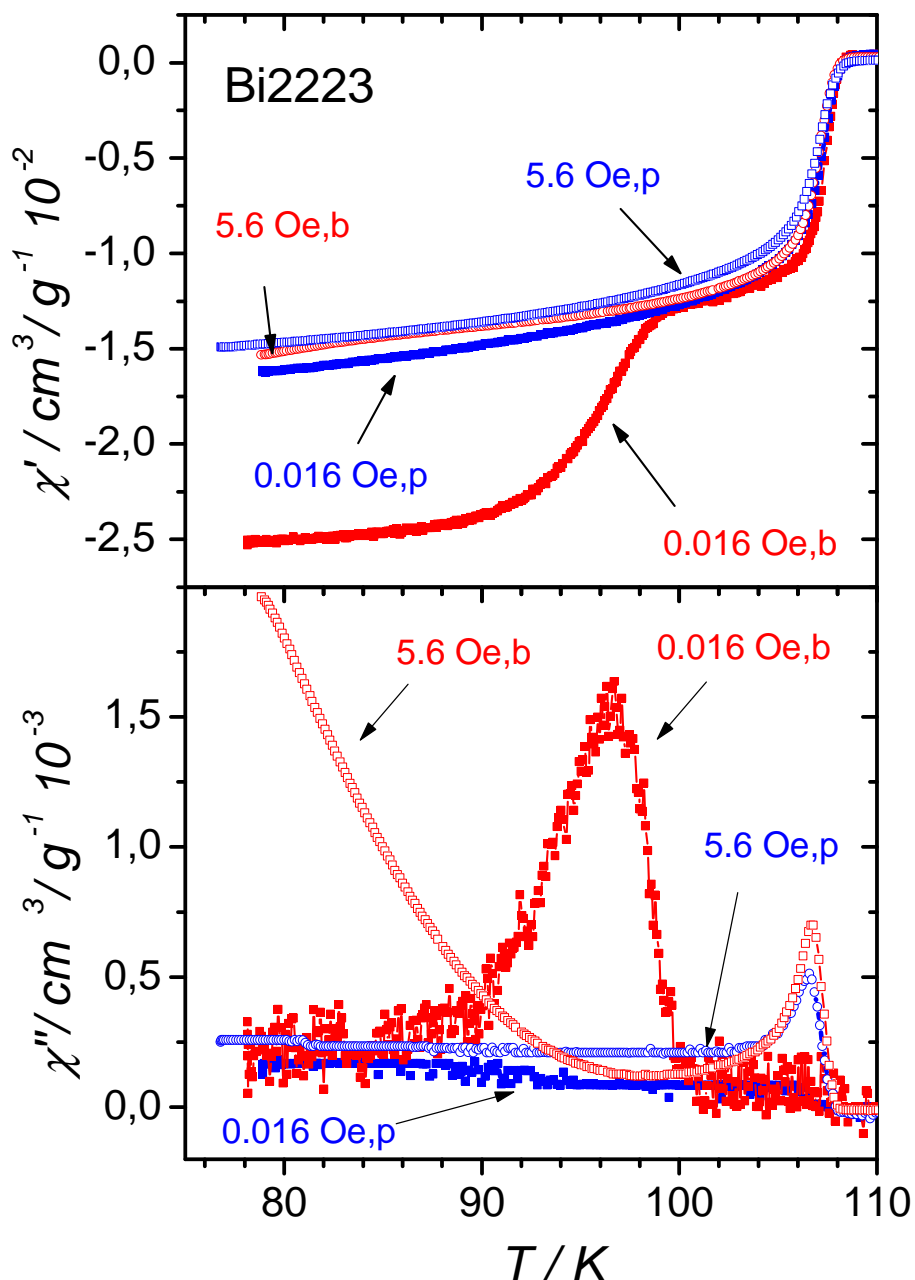


Rys.4.16. Zależność oporu od temperatury próbek bizmutowych Bi – 2223 dla : (1) – próbki po jednokrotnym prasowaniu i spiekaniu, (2) – po rozkruszeniu i ponownym prasowaniu i spiekaniu, (3) po kilkakrotnym skruszaniu i spiekaniu.

Krzywe na rys. 4.16 znormalizowano do jednakowej wartości w najwyższej temperaturze w celu łatwiejszego porównania mierzonych przebiegów. Próbki 1 i 2 były dwufazowe, jak widać z przebiegu zależności $R(T)$. W odróżnieniu od próbek 1 i 2, próbka 3 była jednofazowa. Faza wysokotemperaturowa o T_{cg} powyżej 108 K związana jest z obszarami wewnątrz ziaren, natomiast niższą temperaturę przejścia T_{cj} posiadają obszary złącz między-ziarnowych t.zw. słabe złącza (ang. weak junctions). Zaobserwowano tendencję do przesuwania się tej temperatury „w górę” i zbliżania się do temperatury przejścia w ziarnach po wielokrotnym zmieleniu i spiekaniu próbki. Jest to dobrze znany efekt obserwowany przy produkcji ceramicznych nadprzewodników wysokotemperaturowych, które w celu osiągnięcia większej jednorodności próbki, należy kilka razy na przemian mielić i spiekać [50]. Na rysunku 4.16 można też zauważyć, że poziom sygnału związanego z oporem złącz między – ziarnowych, wyraźnie widoczny dla próbki 1 w postaci „stopy” jest w przypadku tej próbki znacznie mniejszy niż dla próbki 2. Jest to związane z wielkością ziaren obu próbek.

Większe ziarna w próbce 1 powodują, że w jednostce objętości większą część zajmują ziarna, przy mniejszej ilości złącz. Dla próbki o mniejszych ziarnach wzrasta ilość złącz przypadająca na jednostkę długości, co skutkuje zwiększeniem się udziału złącz między-ziarnowych w całkowitym oporze próbki kosztem udziału ziaren.

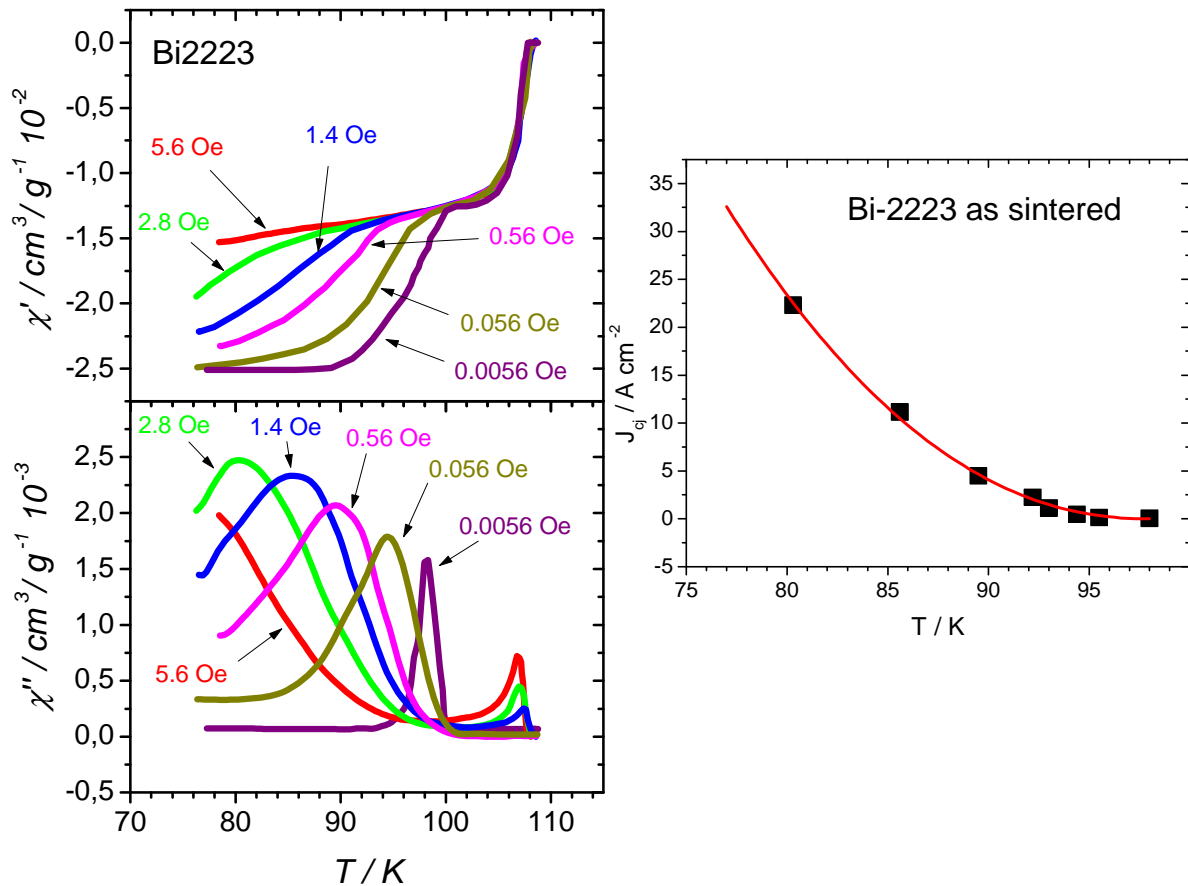
Pomiary podatności magnetycznej potwierdzają powyższe wnioski. Na rysunku (4.17) przedstawiono przebiegi podatności próbki (1) litej oraz po jej sproszkowaniu, a więc zniszczeniu złącz między ziarnami, mierzone przy dwóch różnych amplitudach pola magnetycznego.



Rys. 4.17. Temperaturowa zależność podatności dynamicznej nadprzewodnika bizmutowego nie orientowanego w postaci litego kawałka (kolor czerwony), oraz proszku (kolor niebieski) dla amplitud pola magnetycznego 0.016 Oe oraz 5.6 Oe. [128]

Przebieg podatności litego kawałka pokazuje dwufazowość próbki podobnie, jak było to widoczne w pomiarze oporu elektrycznego. Faza niskotemperaturowa (T_{c1} ok. 97 K) związana jest ze złączami między-ziarnowymi i jej nadprzewodzące właściwości ulegają znaczącej degradacji przy większej amplitudzie pola magnetycznego, co świadczy o słabych między-ziarnowych prądach krytycznych. Próbka proszkowa, ma tylko

wysokotemperaturowe przejście w podatności (T_{cg} ok. 108 K) Prądy ekranujące płyną jedynie wewnątrz ziaren dlatego nie zaobserwowano w tym pomiarze fazy niskotemperaturowej. Wyznaczony z pomiarów podatności międzyziarnowy prąd krytyczny jest nieduży i np. w temperaturze ciekłego azotu jego gęstość wynosi $32 \pm 3 \text{ A cm}^{-2}$ (rys. 4.18).



Rys. 4.18. Temperaturowa zależność podatności dynamicznej i prądu krytycznego próbki $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{1.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ nie orientowanej [128].

Dwie kolejne próbki bizmutowe, posiadały ziarna zorientowane – kierunek osi c pokrywał się z kierunkiem przyłożonego ciśnienia prasowania. Zasadnym więc było sprawdzenie, jaki wpływ na krytyczną wartość prądu nadprzewodzącego ma to, czy płynie on wzdłuż kierunku osi c w ziarnach, czy też równoległe do płaszczyzn ab (czyli prostopadle do kierunku prasowania próbki). W celu sprawdzenia powyższego przeprowadzono pomiary na próbkach przygotowanych według procedury opisanej w § 3.4.2.4 i orientacji względem

zewnętrznego pola magnetycznego takiej jak w pomiarach magnetometrycznych, przedstawionych w § 4.1.2., co jeszcze raz zestawiono poniżej:

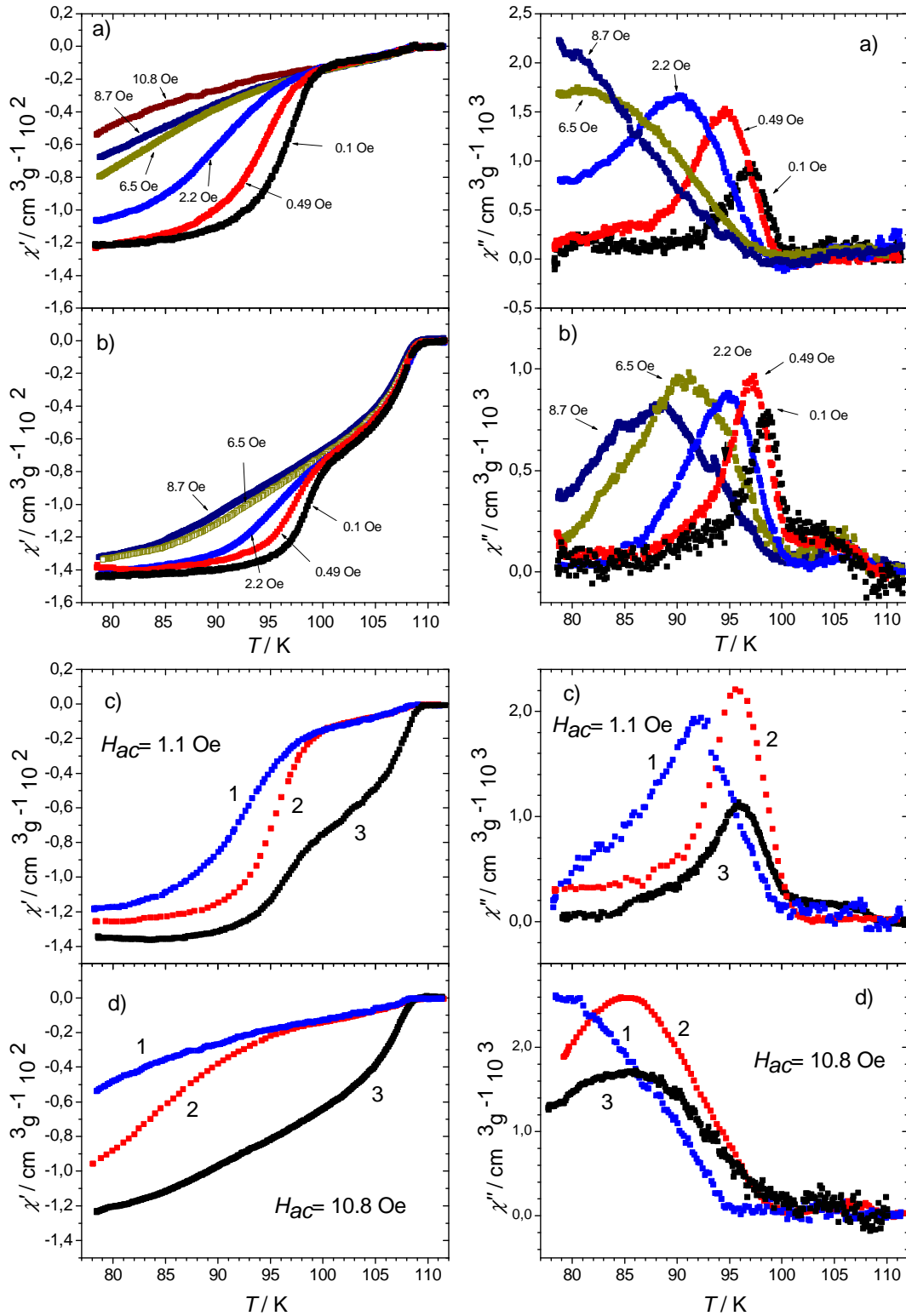
1 orientacja: H_{ac} II (a,b) , prądy ekranujące ziarnowe płyną w płaszczyznach (a,b) oraz prostopadle do tych płaszczyzn, prądy ekranujące międzyziarnowe płyną analogicznie, ale wnikanie pola do próbki blokowane głównie przez prądy międzyziarnowe prostopadłe do płaszczyzn (a,b)

2 orientacja: H_{ac} II (a,b) , prądy ekranujące ziarnowe płyną w płaszczyznach (a,b) oraz prostopadle do tych płaszczyzn, prądy ekranujące międzyziarnowe płyną analogicznie, ale wnikanie pola do próbki blokowane głównie przez prądy międzyziarnowe równoległe do płaszczyzn (a,b)

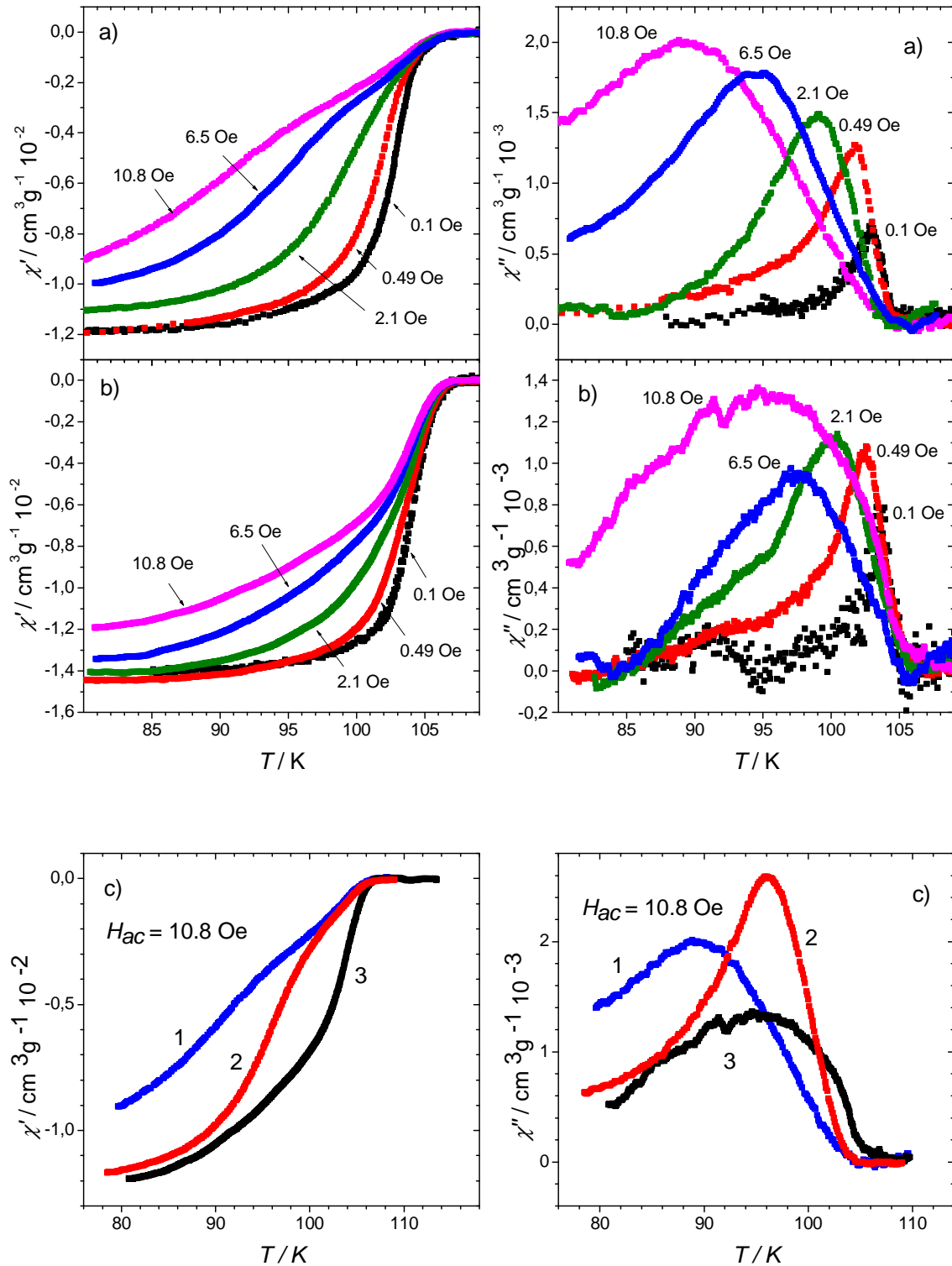
3 orientacja: H_{ac} II c . Prądy ekranujące płynące w ziarnach oraz prądy międzyziarnowe w całości płyną równoległe do płaszczyzn (a,b) .

Celem wyboru takiej procedury szlifowania próbek było, jak już wspomniano, wymuszenie ekranowania pola magnetycznego prądami międzyziarnowymi płynącymi albo w kierunku równoległym do płaszczyzn (a,b) ziaren, albo w kierunku prostopadłym do tych płaszczyzn i tym samym zbadanie anizotropii tych prądów.

Rysunki 4.19a,b i 4.20a,b przedstawiają przebiegi podatności obydwu orientowanych próbek w funkcji temperatury dla opisanych powyżej orientacji próbki. Natomiast rysunki 4.19(c,d) i 4.20(c,d) przedstawiają porównanie przebiegu podatności dla wszystkich kierunków szlifowania próbek w wybranych amplitudach zmiennego pola magnetycznego (wybrano amplitudy najwyższe, gdyż im wyższa jest amplituda przyłożonego pola, tym łatwiej zauważyć różnicę, szczególnie w położeniu piku podatności absorpcyjnej).



Rys.4.19. Temperaturowe zależności podatności zmiennoprądowej próbki $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{1.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ dwufazowej, orientowanej pod wysokim ciśnieniem, o orientacjach względem pola H_{ac} : (1),(2),(3) opisanych w tekście. Rysunki a) i b) odpowiadają orientacji odpowiednio 1 i 3.



Rys.4.20. Temperaturowe zależności podatności zmiennoprądowej próbki $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{1.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ jednofazowej, orientowanej pod wysokim ciśnieniem, o orientacjach względem pola H_{ac} : (1),(2),(3) opisanych w tekście. Rysunki a) i b) odpowiadają orientacji odpowiednio 1 i 3.

Obserwacja:

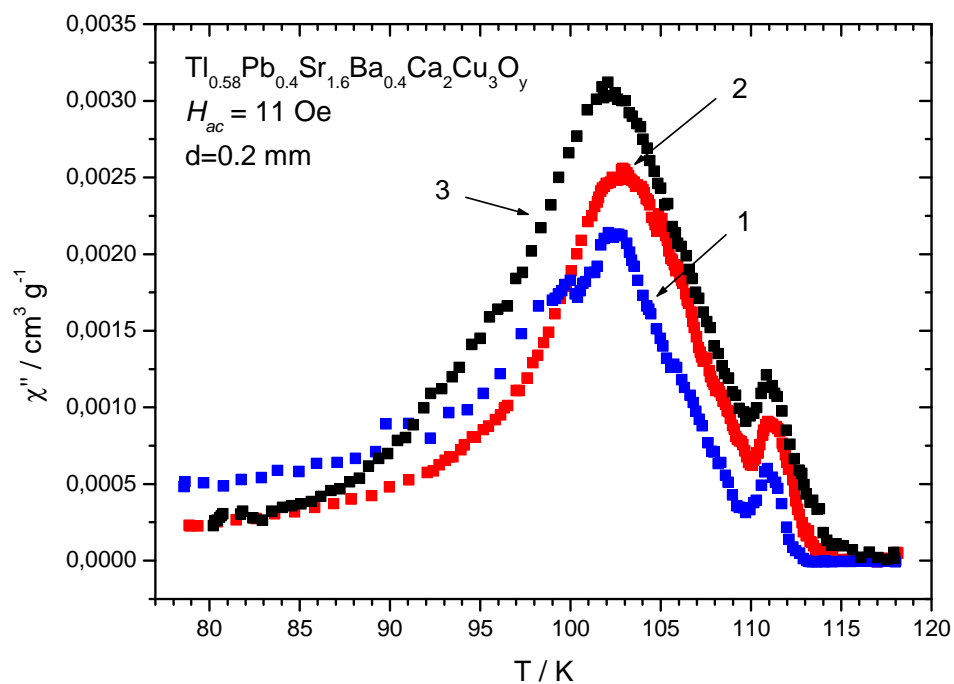
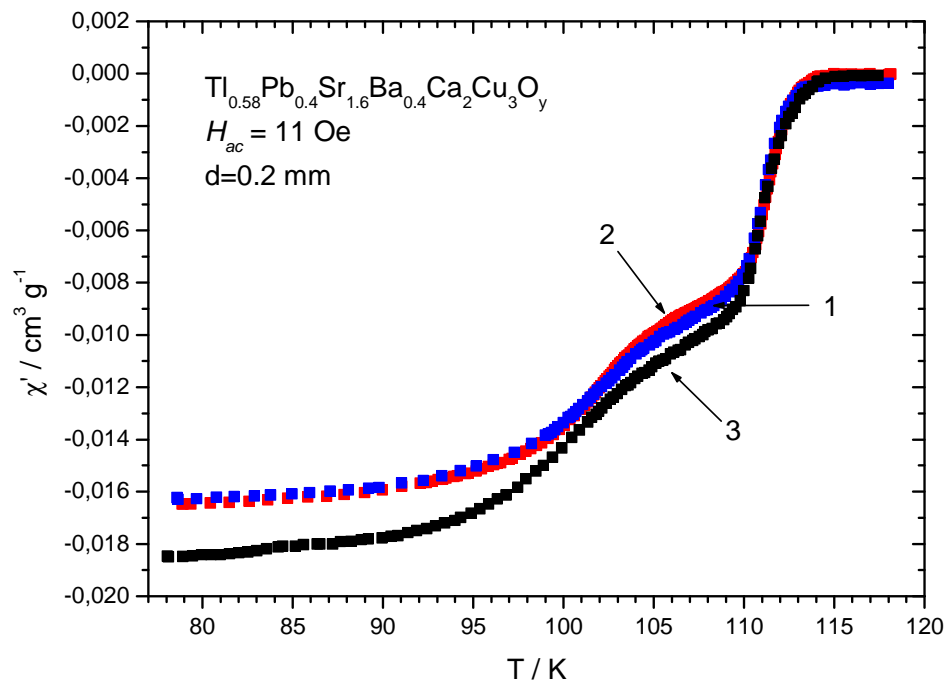
- 1) piki podatności absorpcyjnej związane z prądami płynącymi prostopadle do płaszczyzn (a,b) – orientacja 1, występują w niższych temperaturach niż piki związane z prądami płynącymi równoległe do płaszczyzn (a,b) - orientacja 2 i 3, zmierzone w tych samych amplitudach pola.

Wniosek 7: prądy krytyczne międzyziarnowe płynące równoległe do płaszczyzn (a,b) mają wyższe wartości od płynących prostopadle do tych płaszczyzn.

- 2) przebiegi składowych dyspersyjnych podatności wskazują, że ekranowanie pola magnetycznego przez ziarna ustawione płaszczyznami (a,b) prostopadle do pola magnetycznego (orientacja 3) lepiej ekranują pole magnetyczne niż ziarna ustawione równoległe do pola (orientacja 1 i 2).

Wniosek 8: podobne zachowanie ziaren nadprzewodzących w polu jak w przypadku monokryształu Bi2212, opisanym na końcu poprzedniego paragrafu, gdzie można zaobserwować znacznie lepsze ekranowanie pola magnetycznego, gdy monokryształ ustawimy płaszczyzną (a,b) prostopadle do pola magnetycznego.

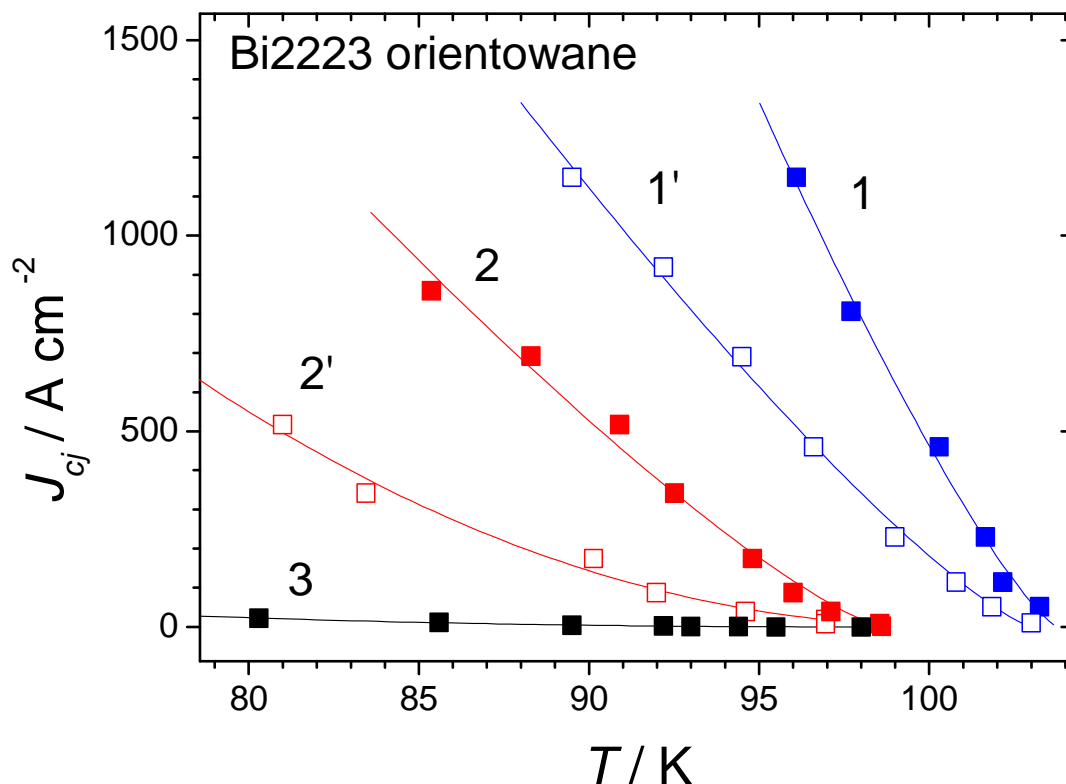
Dla porównania, przygotowano izotropową nie orientowaną próbkę z nadprzewodnika talowego o składzie $Tl_{0.58}Pb_{0.4}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$ w celu przeprowadzenia analogicznych pomiarów. Wyszlifowano trzy kawałki tego materiału według procedury zastosowanej dla próbek orientowanych. Jako wyróżniony kierunek wzięto kierunek wyznaczony przez ciśnienie prasowania pastylki. Podobnie zdefiniowano kierunki szlifowania. Na rysunku 4.21 przedstawiono jedynie przebiegi podatności zmierzonej dla dużej amplitudy pola magnetycznego - około 11 Oe, w której jak się spodziewano, ewentualne różnice ujawniłyby się najwyraźniej.



Rys 4.21. Przebiegi podatności dla nie-orientowanej próbki talowej zeszlifowanej wg. procedury opisanej dla próbek orientowanych.

W odróżnieniu od próbek orientowanych, nie-zorientowana próbka talowa nie wykazuje żadnych zauważalnych właściwości anizotropowych.

Jako podsumowanie tego rozdziału, na rysunku 4.22 przedstawiono przebiegi gęstości prądów krytycznych wyznaczonych z krzywych podatności dla opisywanych próbek bizmutowych:



Rys.4.22. Gęstości prądów krytycznych dla próbek bizmutowych w funkcji temperatury. Krzywe 1 i 1' oraz 2 i 2' odnoszą się do próbek zorientowanych odpowiednio 1-no i 2-fazowej, krzywa 3 dotyczy próbki nie-orientowanej.

Krzywe 1 i 2 dotyczą prądów płynących w kierunku równoległym do płaszczyzn (ab), natomiast krzywe 1' i 2' dotyczą prądów płynących w kierunku prostopadłym do tych płaszczyzn. **W badanym zakresie temperatur różnice między wartościami prądów krytycznych dla tych kierunków są ponad dwukrotne. Większą anizotropię można zaobserwować dla próbki orientowanej dwufazowej (krzywe 2 i 2').**

W tabeli 4.2 zebrano wyniki pomiarów prądów krytycznych próbek bizmutowych, określono także parametr anizotropii, który zdefiniowano jako stosunek wartości prądów krytycznych w kierunku równoległym do wartości prądów krytycznych w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (a,b): $J_{cj//} / J_{cj\perp}$. Wielkość anizotropii określono dla temperatury 78 K. Nie ma ona tej samej wartości co dla monokryształów. Może to być spowodowane

wieloma czynnikami takimi jak: stopień uporządkowania ziaren, wielkość ziaren, ciśnienie prasowania).

Tabela 4.2 Gęstości prądów krytycznych wraz ze współczynnikami anizotropii obliczone z ekstrapolacji dopasowania zależności temperaturowych J_{cj} funkcją (3.18) do temperatury 78 K. Podane temperatury krytyczne są parametrami pochodzącymi z tego dopasowania.

Próbka	T_c / K	$J_{cj//} / A \cdot cm^{-2}$	$J_{cj\perp} / A \cdot cm^{-2}$	$J_{cj//} / J_{cj\perp}$
Bi _{1.85} Pb _{1.35} Sr _{1.9} Ca _{2.05} Cu ₃ O _y - nie orientowana, dwufazowa	100.5	32	-----	-----
Bi _{1.85} Pb _{1.35} Sr _{1.9} Ca _{2.05} Cu ₃ O _y - orientowana dwufazowa	100.3	1650	710	2.3
Bi _{1.85} Pb _{1.35} Sr _{1.9} Ca _{2.05} Cu ₃ O _y - orientowana jednofazowa	105.2	4700	3000	1.6

Oszacowana wartość błędu J_{cj} to ok. 10 – 30%.

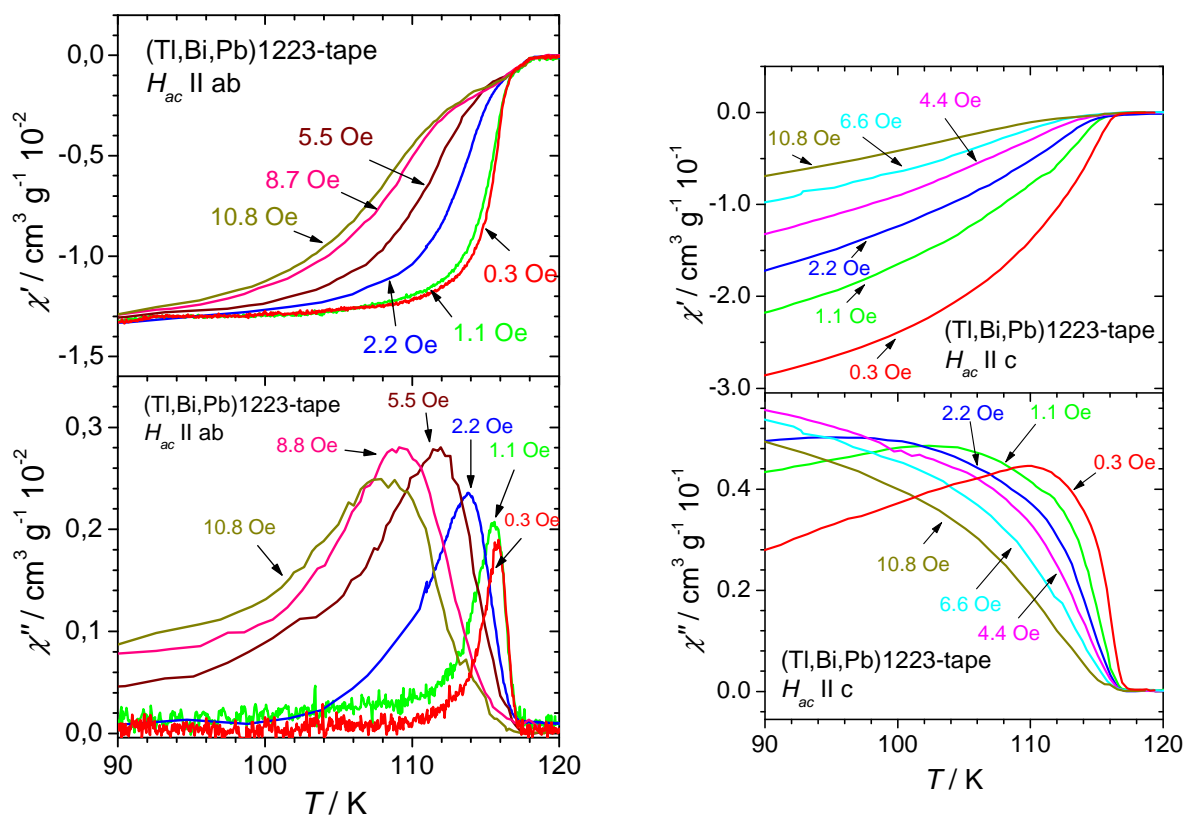
Wniosek praktyczny 9. Próbki orientowane i jednofazowe mogą bardziej nadawać się do zastosowań na druty nadprzewodzące.

4.2.5. Prądy krytyczne w taśmach nadprzewodzących.

Wyznaczono prądy krytyczne dwóch taśm nadprzewodzących wykonanych poprzez walcowanie nadprzewodnika umieszczonego w rurce srebrnej według procedury opisanej w . Rozdz. 2. Materiałem nadprzewodzącym były:

1. próbka talowa o składzie Tl_{0.6}Pb_{0.24}Bi_{0.16}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca₂Cu₃O_y o grubości 0.1 mm oraz
2. próbka bizmutowa: Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.0}Ca_{2.2}Cu₃O_y o grubości $d = 0.05$ mm.

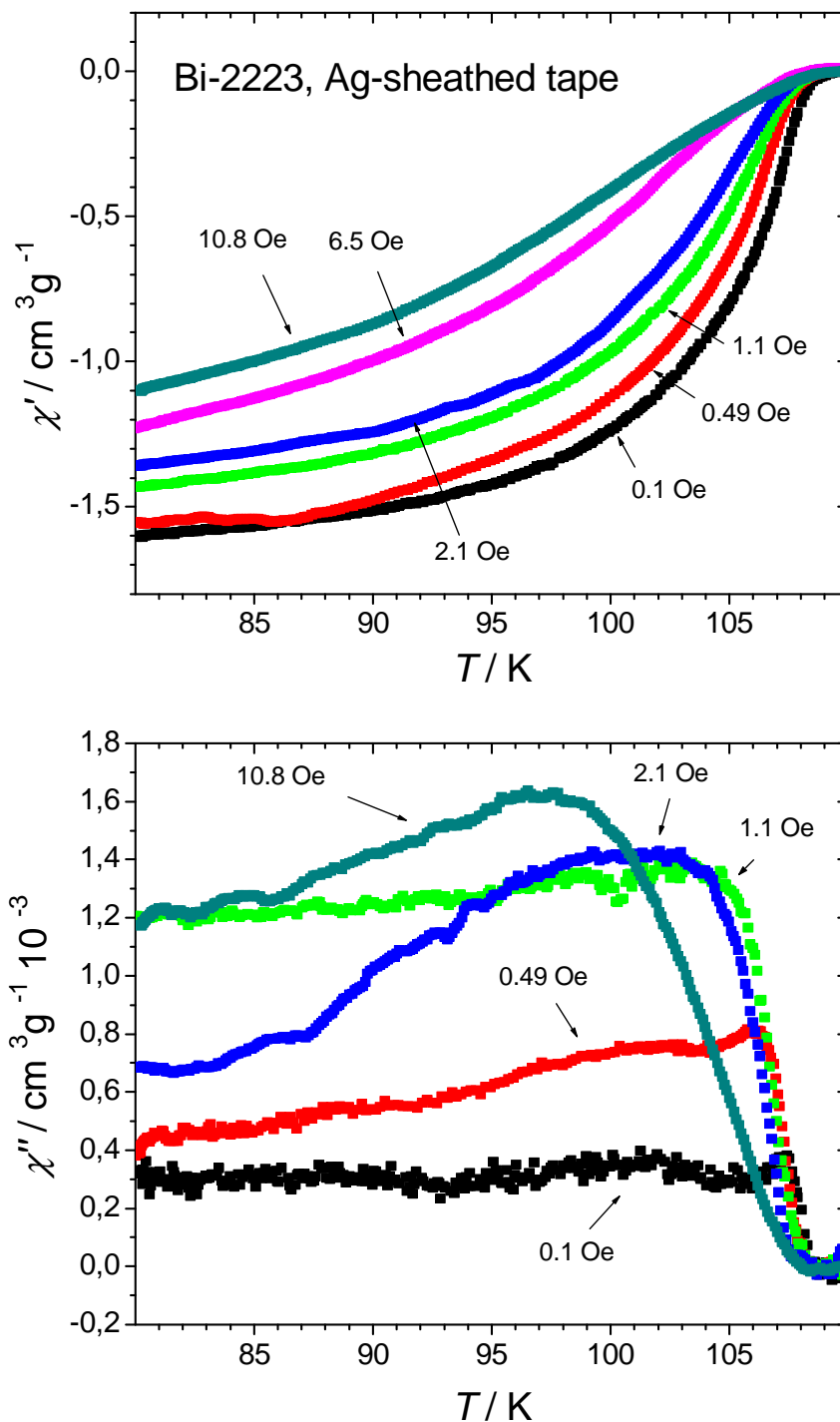
W związku małą grubością taśm oczekiwano, że wartości prądów krytycznych wyznaczanych metodą podatności magnetycznej będą zawyżone. Niemniej jednak metoda pozwala na ich oszacowanie co do rzędu wielkości. Na rysunkach 4.23 - 4.25 przedstawiono przebiegi podatności oraz oszacowane prądy krytyczne dla obydwu mierzonych taśm.



Rys. 4.23. Temperaturowa zależność podatności magnetycznej talowej taśmy nadprzewodzącej. Lewy panel- geometria równoległa: taśma ustawiona wzdłuż pola magnetycznego, prawy-geometria prostopadła: taśma ustawiona płaszczyzną (ab) prostopadle do pola zmiennego H_{ac} . [119]

Z porównania przebiegów dla obu geometrii widać duży wpływ czynnika od magnesowania. Dlatego, prądy krytyczne można wyznaczyć i wyznaczono jedynie dla geometrii równoległej. Poziom sygnał na rysunku został oszacowany poprzez pośrednie wyznaczenie masy nadprzewodnika przez odjęcie od całkowitej masy mierzonego kawałka taśmy przybliżonej masy srebra kawałka o tych samych rozmiarach. Niemniej, poziom sygnału był na tyle duży, że można stwierdzić, że efekty związane z wnikaniem pola na głębokość wnikania do tej taśmy mogły być w tej próbce mniejsze w porównaniu do nadprzewodników litych.

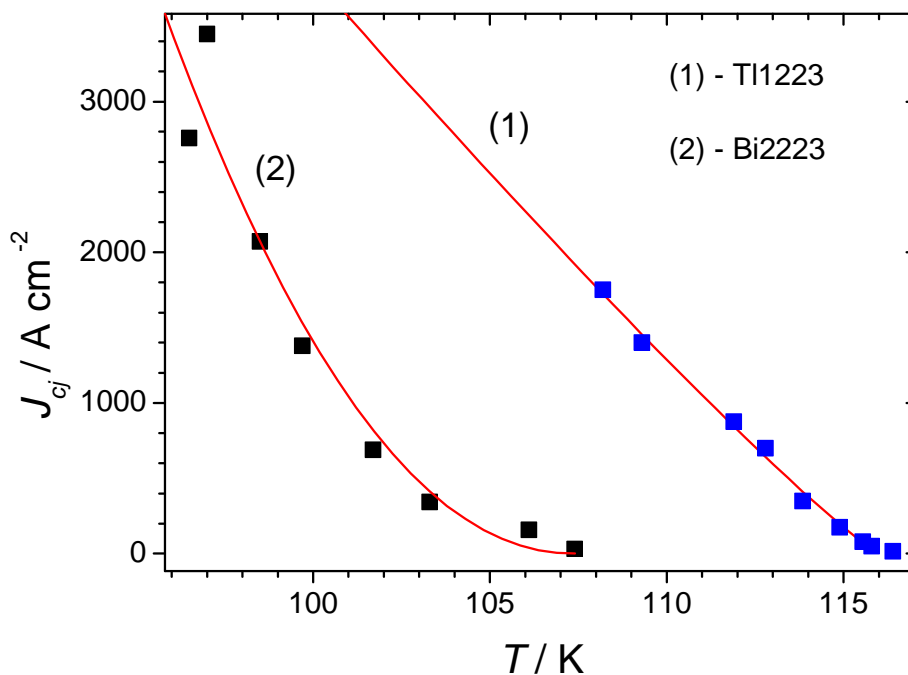
Przebiegi podatności dla taśmy bizmutowej przedstawiono na rysunku 4.24 dla orientacji taśmy wzdłuż pola magnetycznego.



Rys. 4.24. Przebiegi podatności magnetycznej nadprzewodzącej taśmy bizmutowej.

Kształt temperaturowych zależności podatności na rysunku i bardzo poszerzone linie, są podobne do przebiegów podatności monokryształu bizmutowego Bi-2212 dla orientacji pola równoległej do płaszczyzny (a,b) – (rys. 4.15). Może to sugerować bardzo duży stopień orientacji ziaren tego nadprzewodnika.

Na rysunku 4.25 przedstawiono przebiegi wyznaczonych gęstości prądów krytycznych w funkcji temperatury dla obydwu taśm.

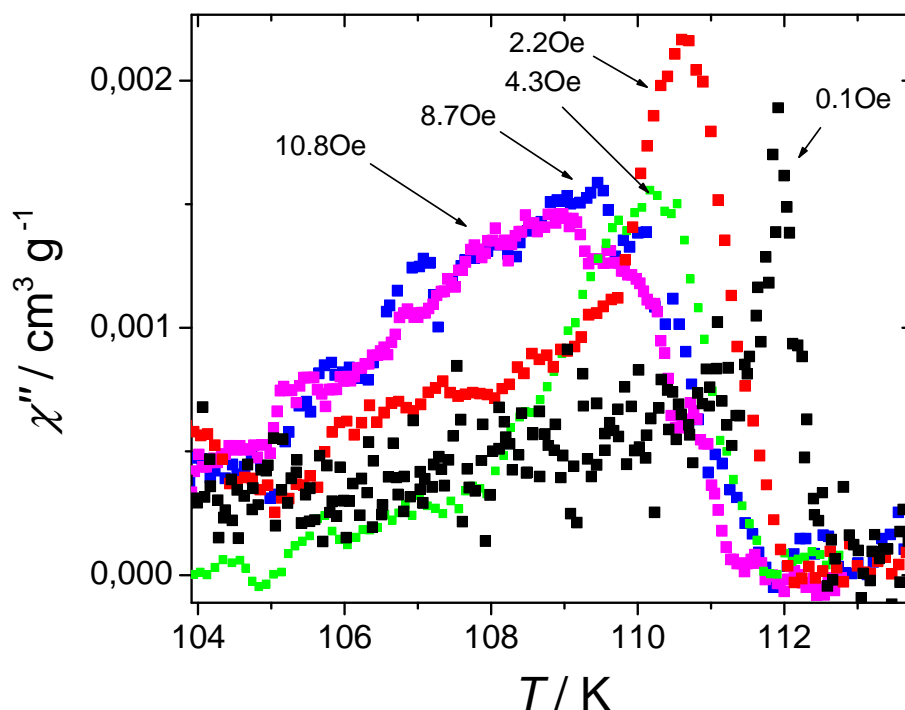


Rys. 4.25. Temperaturowe zależności gęstości prądów krytycznych dla talowej(1) i bizmutowej(2) taśmy nadprzewodzącej.

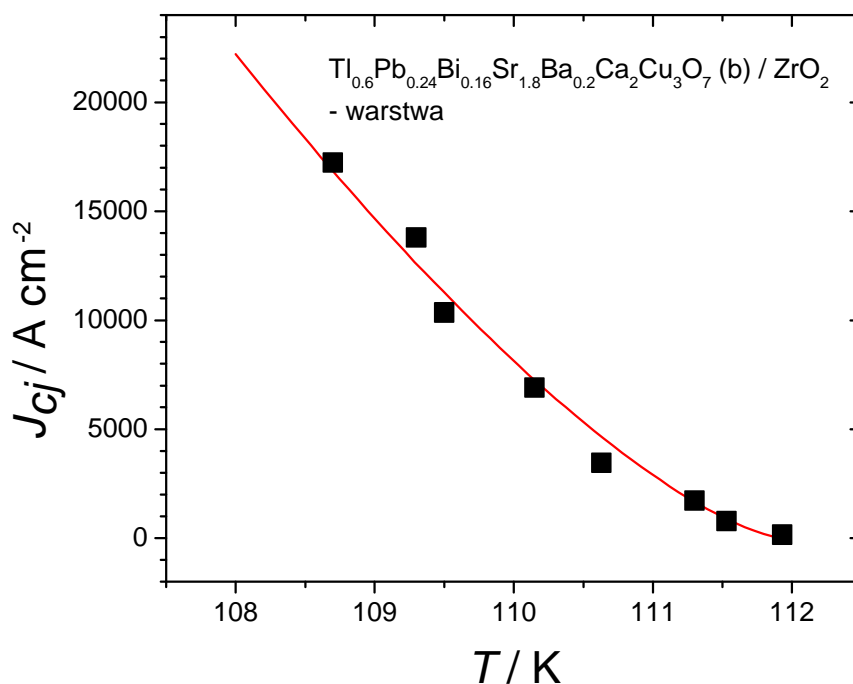
Wartości prądów krytycznych taśm są o około rząd wielkości wyższe niż dla próbek litych (por. rys. 4.9, 4.10, 4.12, 4.14, 4.22). Punkty pomiarowe wyznaczonych gęstości prądów są w wysokich temperaturach, bliskich temperaturom krytycznym próbek, co wynika z samej istoty metody. Jest to związane z ich dobrymi właściwościami nadprzewodzącymi ale powoduje trudności z dobrym oszacowaniem wartości gęstości prądów krytycznych w niższych temperaturach, w szczególności w temperaturze ciekłego azotu. Krzywe gęstości prądów krytycznych dopasowano funkcją (3.13) pokazaną na rysunkach. Ekstrapolacja tego dopasowania do temperatury ciekłego azotu dała przybliżone wartości gęstości prądów krytycznych w 78 K równe $1 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ dla taśmy talowej oraz $2.5 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ dla taśmy bizmutowej. Są to typowe wartości gęstości prądów krytycznych dla drutów i taśm nadprzewodzących, jakie spotykane są w literaturze [np. 128].

4.2.6. Prądy krytyczne warstw nadprzewodzących.

Jak wynika z pomiarów dotyczących wpływu grubości próbki na wartości gęstości prądów krytycznych, wyznaczanych z pomiarów podatności magnetycznej, stosując tę metodę do cienkich warstw o grubości zwykle poniżej 1 μm można liczyć się z przeszacowaniem wartości tych prądów (por. rozdz. 4.2.3). Dodatkowym problemem staje się niewielka masa materiału nadprzewodzącego w warstwie, co powoduje, że sygnał staje się bardzo mały. Aby „obejść” ten problem, warstwę można nachylić o niewielki kąt w stosunku do kierunku pola magnetycznego i w ten sposób przez zwiększenie współczynnika odmagnesowania uzyskać zwiększenie (nawet znaczne) sygnału. Wpływ współczynnika odmagnesowania jest jednak taki, że piki podatności absorpcyjnej poszerzają się i przesuwają do niższych temperatur. Mając powyższe na uwadze można przyjrzeć się przykładowemu pomiarowi podatności dla warstwy $\text{Tl}_{0,6}\text{Pb}_{0,24}\text{Bi}_{0,16}\text{Sr}_{1,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ osadzonej na polikrystalicznym podłożu ZrO_2 stabilizowanym domieszką Y_2O_3 - 3% mol (por. rozdz. 2) przedstawionemu na rys. 4.26a,b.



Rys. 4.26a. Przebieg absorpcyjnej składowej podatności w funkcji temperatury dla warstwy nadprzewodnika $\text{Tl}_{0,6}\text{Pb}_{0,24}\text{Bi}_{0,16}\text{Sr}_{1,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ na podłożu ZrO_2 .



Rys. 4.26 b. Temperaturowa zależność prądów krytycznych warstwy talowej o składzie $Tl_{0.6}Pb_{0.24}Bi_{0.16}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_7$, wyznaczona na podstawie pomiarów podatności z rys.4.26a.

Gęstości prądów krytycznych wyznaczone tą metodą mają znaczne wartości. Na przykład **ekstrapolacja dopasowania punktów formułą (3.13) do temperatury 78 K daje gęstość prądu ok. $3.5 \cdot 10^6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, co o dwa rzędy wielkości przewyższa wartości wyznaczanych dla próbek litych, czy nawet dla taśm nadprzewodzących** (porównaj np. Tab. 4.1, 4.2).

Drugą metodą, którą wyznaczano gęstości prądów krytycznych w omawianej już warstwie, a także dwóch innych, była metoda pomiarów transportowych przeprowadzona przy pomocy układu do pomiaru oporu elektrycznego czteropunktową metodą zmiennoprądową (patrz opis w rozdz. 3). Małe grubości warstw nadprzewodzących, poniżej 1 μm oraz dodatkowo wykonane przewężenie każdej z nich w jej środkowej części pozwalały uzyskać gęstości prądów krytycznych sięgające do ok. 40 kA/cm^2 przy amplitudzie prądu zmiennego dochodzącej jedynie do 130 mA. To znacznie zredukowało problemy związane z nagrzewaniem się kontaktów elektrycznych na próbce.

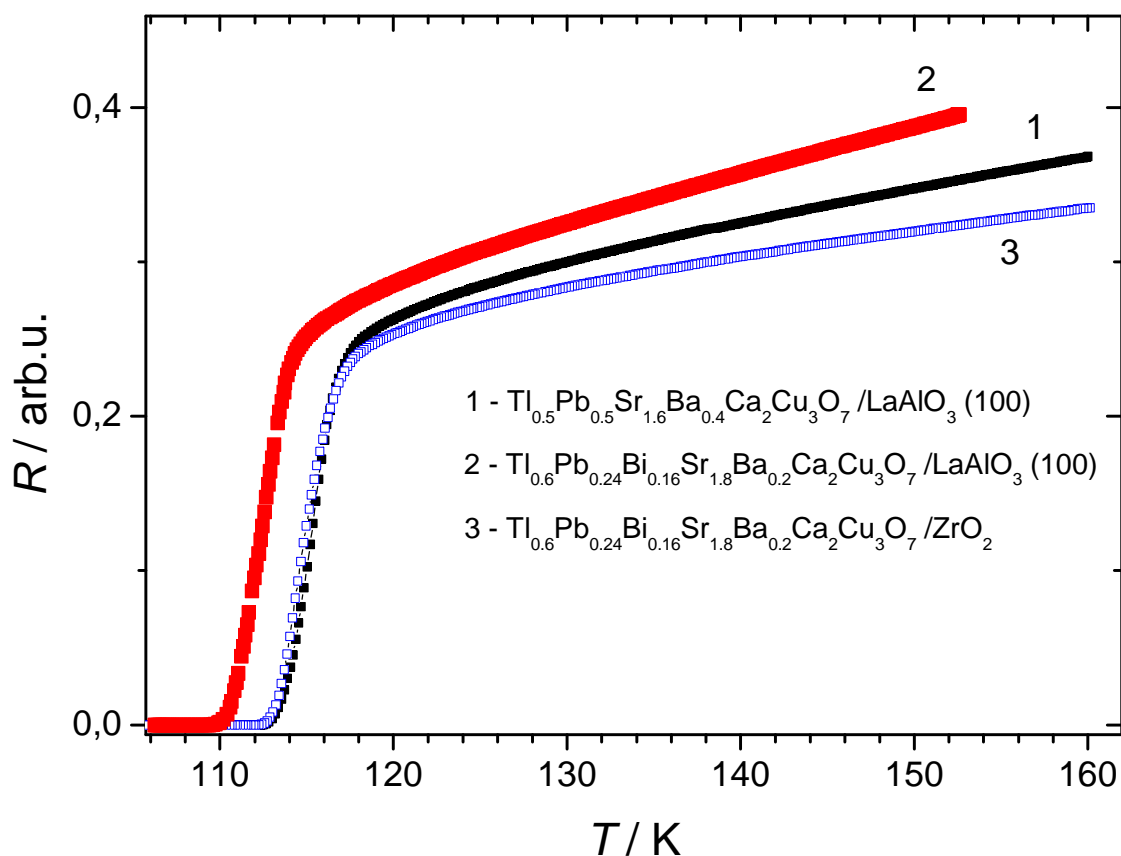
Zmierzono trzy warstwy nadprzewodzące przedstawione poniżej:

$Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_7$ (a) /LaAlO₃ (100) (d = 0.85 μm)

$Tl_{0.6}Pb_{0.24}Bi_{0.16}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_7$ /LaAlO₃ (100) (d=0.85 μm)

$\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.24}\text{Bi}_{0.16}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 / \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3 - 3\% \text{ mol}, d=0.65\mu\text{m})$

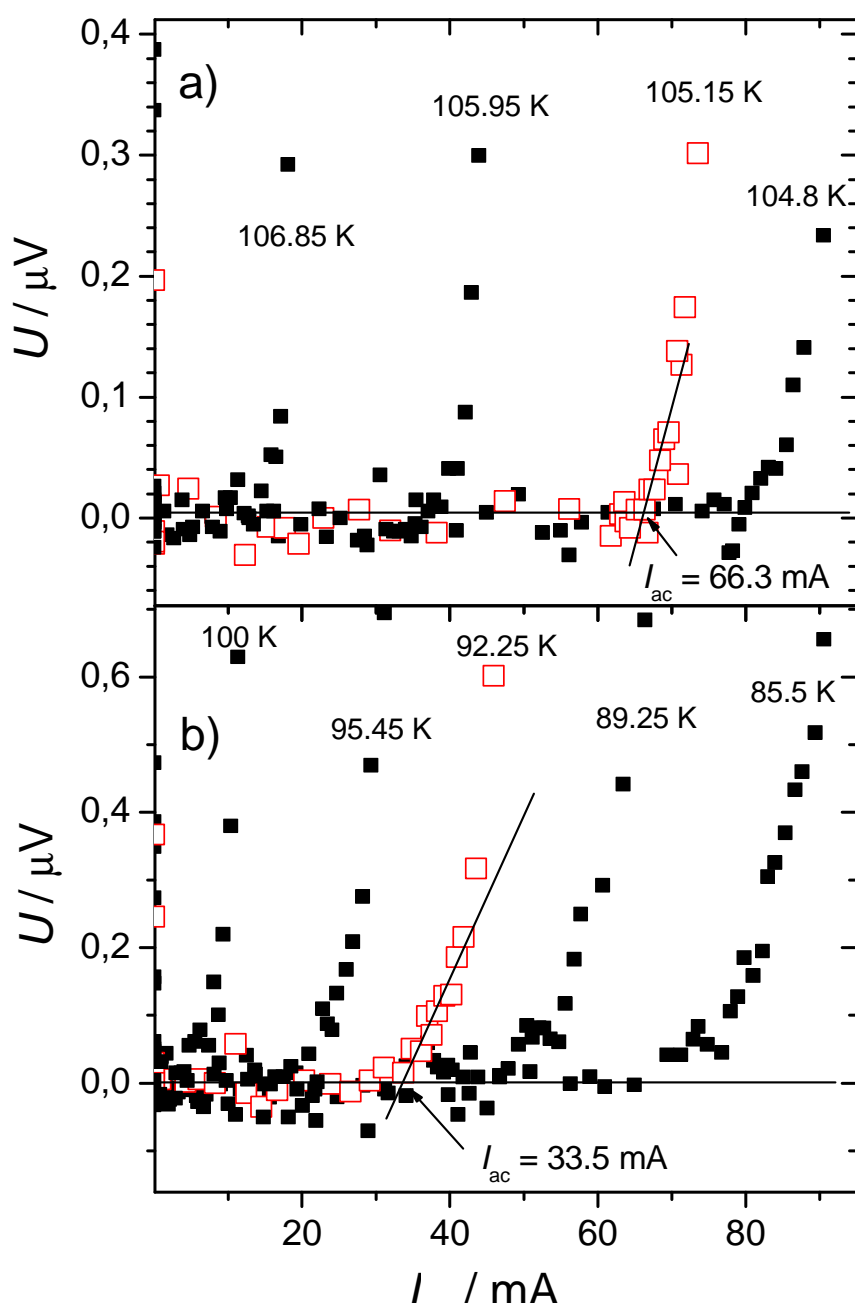
Jakość warstw określono z pomiarów oporu elektrycznego w funkcji temperatury, które przedstawiono na rys. 4.27.



Rys. 4.27. Temperaturowe przebiegi oporu talowych warstw nadprzewodzących. [114]

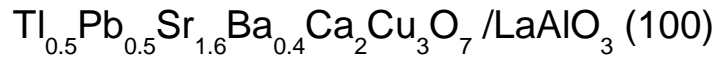
Oporowe przejścia w funkcji temperatury są wąskie, co świadczy o dobrej jakości próbek, chociaż temperatury krytyczne są o kilka stopni niższe niż dla próbek litych o podobnych składach przedstawionych wcześniej (np. porównaj rys. 4.10a).

Pomiary prądów krytycznych przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w rozdz.3.4.2.2. Każdy pomiar przeprowadzany był w stałej temperaturze bez pola zewnętrznego oraz przy różnych wartościach pola magnetycznego przyłożonego na próbkę. Możliwa była orientacja pola prostopadła do powierzchni warstwy albo równoległa, jednak w każdym przypadku pole magnetyczne było prostopadłe do kierunku przepływu prądu. Wartość prądu krytycznego odczytywano z zależności napięcia między kontaktami napięciowymi na próbce od amplitudy płynącego prądu (rys. 4.28). Określano ją w miejscu na wykresie, w którym następuje wyraźny wzrost napięcia ponad poziom zerowy (zob. rysunek).

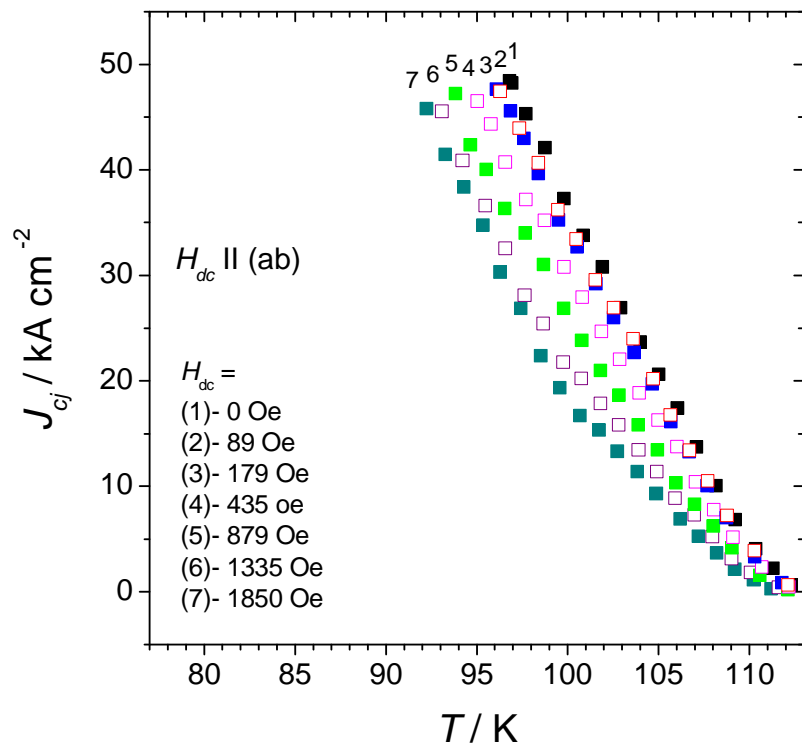
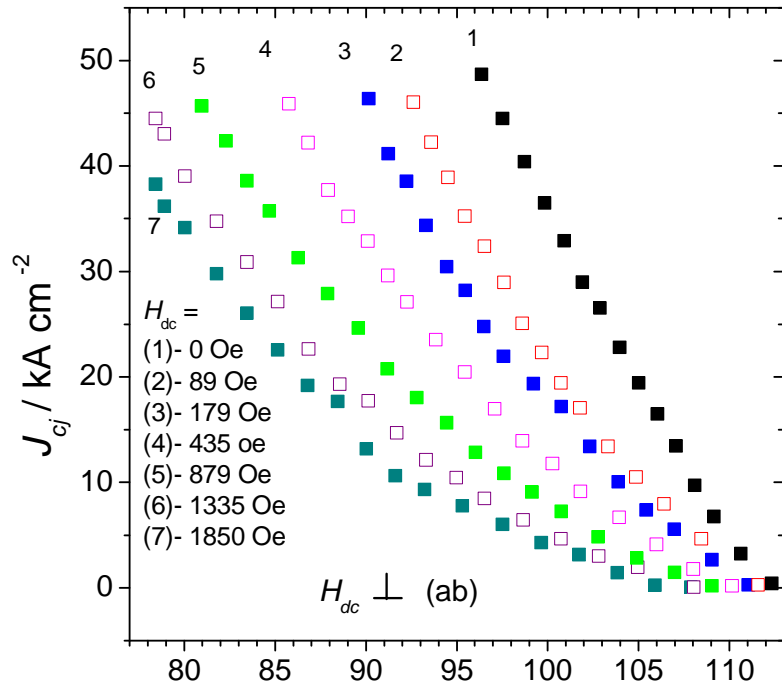


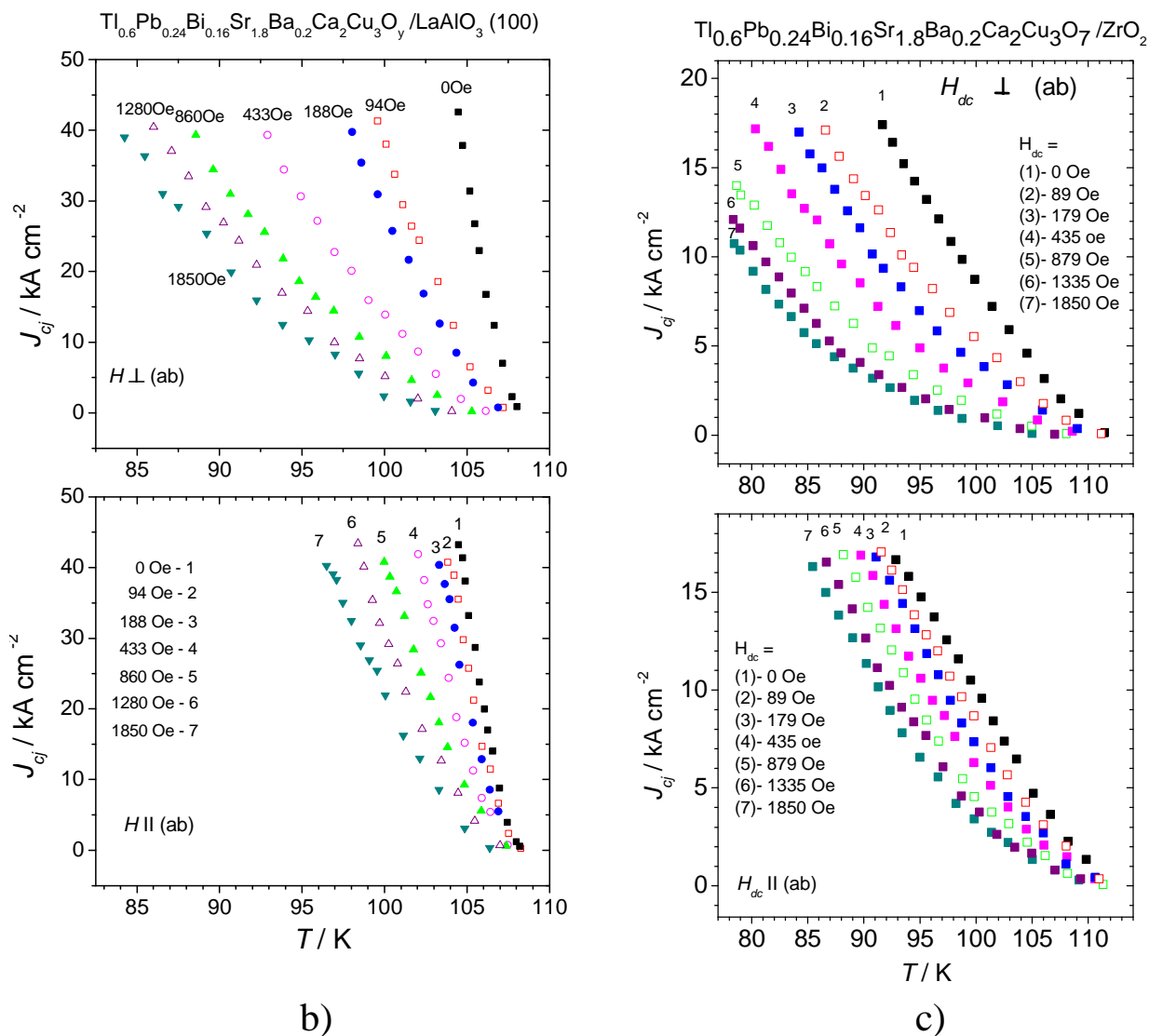
Rys. 4.28. Zależność napięcia od prądu i sposób wyznaczenia prądów krytycznych na przykładzie warstwy $\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.24}\text{Bi}_{0.16}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bez pola magnetycznego (a) oraz w polu magnetycznym $H_{dc} = 1850 \text{ Oe}$ (b) [114].

Wartość wyznaczonego prądu krytycznego przeliczano na gęstość prądu na podstawie zmierzonego przekroju poprzecznego warstwy. Na rysunkach 4.29a-c przedstawiono wyniki pomiarów gęstości prądów krytycznych dla wszystkich trzech warstw, zmierzone w różnych temperaturach i dla różnych wartości pola zewnętrznego oraz jego orientacji względem próbki.



a)

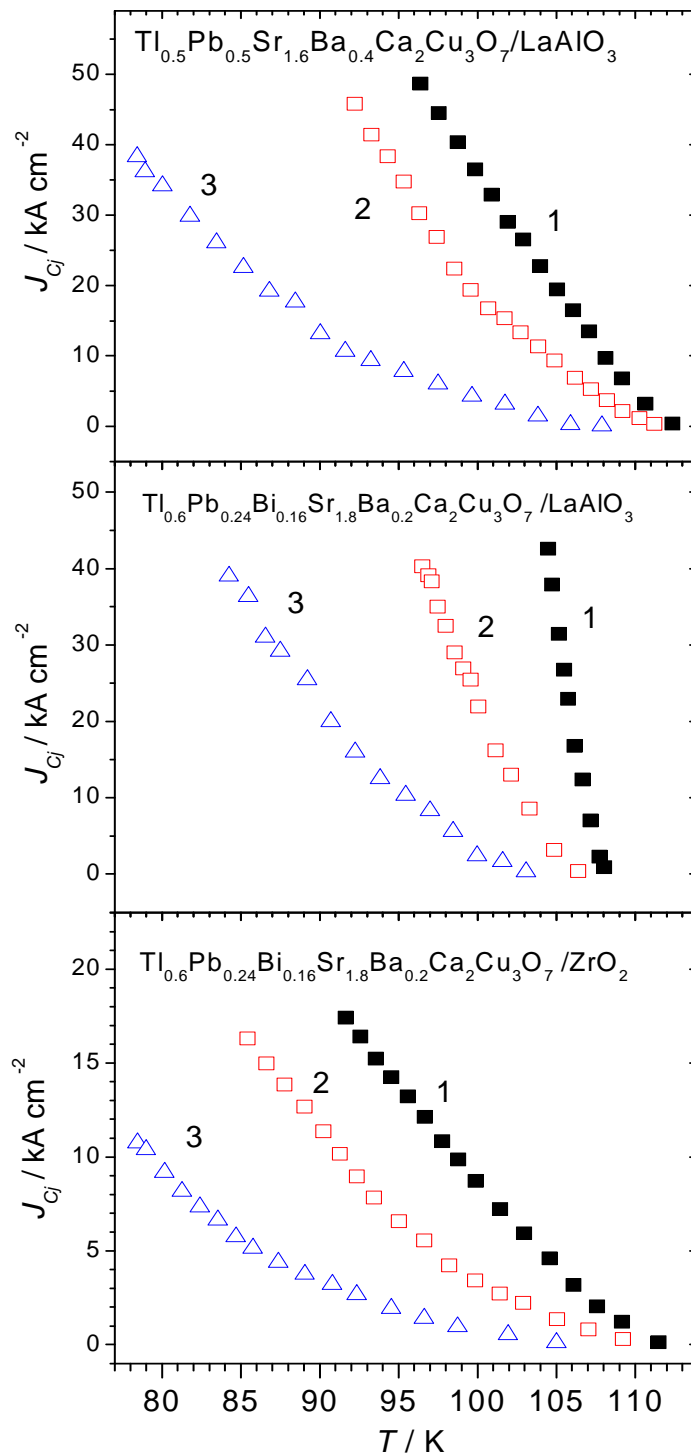




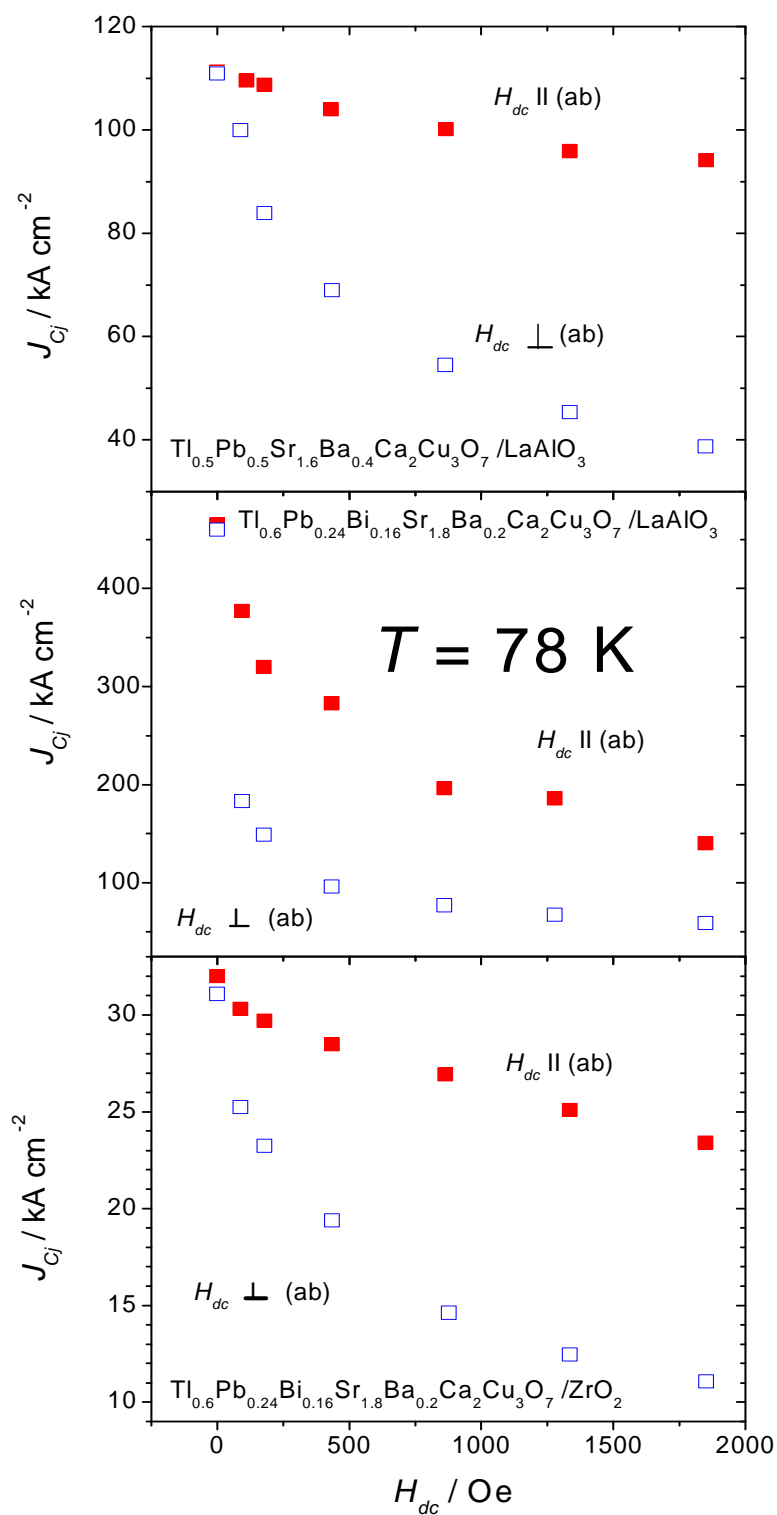
Rys. 4.29 (a-c) Zależności gęstości prądów krytycznych od temperatury podanych trzech warstw nadprzewodzących przy orientacji względem zewnętrznego pola równoległej oraz prostopadłej [114]

Rysunki 4.29(a-c) przedstawiają zależności gęstości prądów krytycznych od temperatury każdej z badanych warstw nadprzewodzących dla różnych wartości stałego zewnętrznego pola magnetycznego, które podane zostały na rysunkach. Górne wykresy dotyczą orientacji prostopadłej pola magnetycznego do płaszczyzny warstwy, zaś dolne przedstawiają rodziny krzywych mierzonych przy orientacji równoległej pola do płaszczyzny próbki. Można zaobserwować, że pole magnetyczne skierowane prostopadle do warstwy znacznie bardziej wpływa na wartość prądu krytycznego. Na rysunku 4.30 przedstawiono dla przejrzystości jedynie temperaturowe zależności gęstości prądów krytycznych bez pola magnetycznego (1) oraz dla największego przyłożonego pola magnetycznego (ok. 1850 Oe)

dla orientacji pola równoległej (2) oraz prostopadłej (3) do płaszczyzny warstwy. Natomiast na rysunku 4.31 przedstawiono wartości prądów krytycznych ekstrapolowanych do temperatury 78 K z krzywych zamieszczonych na rysunkach 4.30 (a-c).



Rys. 4.30. Temperaturowe zależności gęstości prądów krytycznych badanych warstw talowych w polu zerowym (krzywe 1) oraz w polu 1850 Oe przyłożonym równoległe (krzywe 2) lub prostopadle (krzywe 3) do płaszczyzny warstwy[114].



Rys. 4.31. Zależność gęstości prądu krytycznego badanych warstw od pola magnetycznego w temperaturze 78K dla pola magnetycznego przyłożonego prostopadle oraz równoległe do powierzchni warstwy[114]

Gęstości prądów krytycznych zmierzone w warstwach talowych są o jeden, dwa rzędy wielkości wyższe niż w próbkach ceramicznych i taśmach nadprzewodzących ((por. rys. 4.9, 4.10, 4.12, 4.14, 4.22), 4.25 oraz Tabele 4.1 i 4.2). W temperaturze 78 K wynoszą one bez przyłożonego pola około $1 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^5 \text{ A cm}^{-2}$ w warstwach powstałych na podłożu LaAlO_3 . Mniejszą gęstość, wynoszącą ok. $3 \cdot 10^4 \text{ A cm}^{-2}$, miały prądy krytyczne w warstwie powstałej na podłożu ZrO_2 . Przyczyna może leżeć w znacznie większym stopniu uporządkowania dwóch pierwszych warstw (zob. rozdz. 2. *Preparatyka próbek*).

Wpływ pola magnetycznego na gęstości prądu krytycznego we wszystkich warstwach jest większy dla pola przyłożonego prostopadle do powierzchni warstwy niż dla orientacji równoległej. Przy orientacji pola równoległej do powierzchni warstwy, najmniej obniżyły się prądy krytyczne płynące w warstwie $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (a) / LaAlO_3 (100) (rys. 4.31). Mimo nie najwyższej wartości prądów krytycznych w polu zerowym, warstwa o tym składzie wydaje się mieć najlepsze z trzech zmierzonych parametry związane z prądami krytycznymi w wyższych polach magnetycznych. Podobny wpływ pola magnetycznego na prądy krytyczne warstw talowych zaobserwowano w [93, 129]

Przyczyny, dla których wpływ pola magnetycznego zależy od orientacji wzajemnej pola i warstwy, mogą leżeć zarówno w uporządkowaniu warstw zorientowanych płaszczyznami (a, b), równoległe do płaszczyzny podkładki, jak też może być to efekt rozmiarowy wynikający z niewielkiego przekroju poprzecznego warstwy ułożonej równoległe do pola magnetycznego.

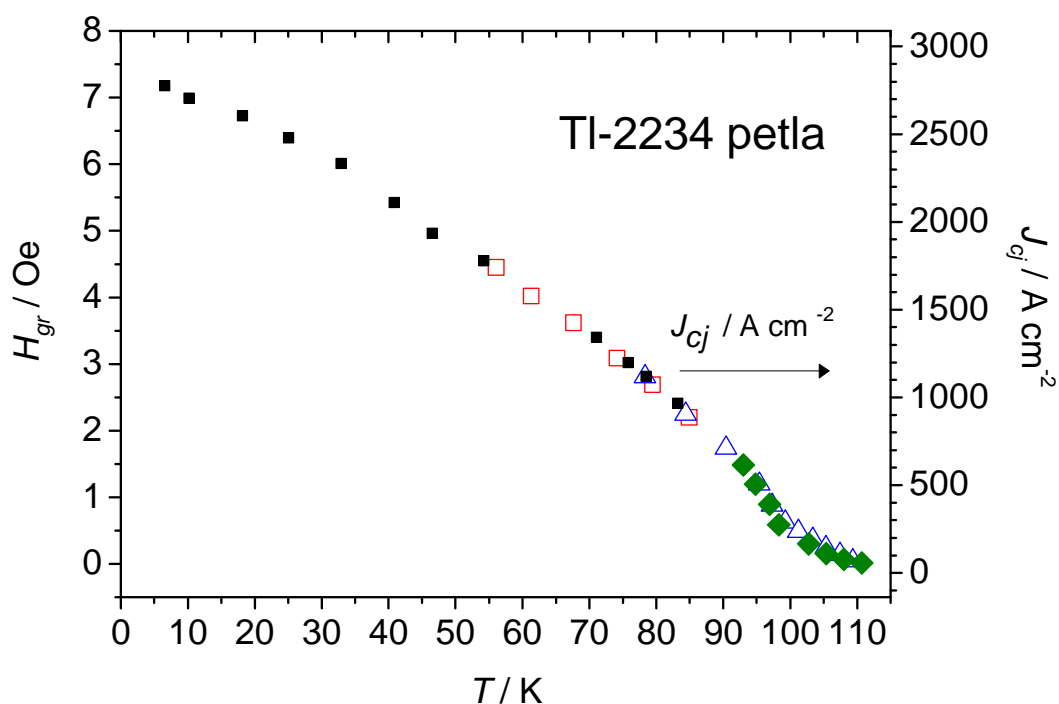
4.2.7. Prądy krytyczne w pierścieniu nadprzewodzącym.

W celu sprawdzenia poprawności stosowania relacji (3.13) dla prądów krytycznych w pełnym zakresie temperatur zastosowano oryginalną metodę ich wyznaczania opisaną w poprzednim rozdziale (§3.4.2.3) z wykorzystaniem pierścienia nadprzewodzącego.

Pierścień nadprzewodzący wykonano z nadprzewodnika ceramicznego Tl-2234. Zmierzone podatność zmiennoprądową próbki ułożonej prostopadle do zmiennego pola magnetycznego. Pomiar przeprowadzano w stałych temperaturach, od temperatury ciekłego helu, aż do temperatur bliskich temperaturze krytycznej. Zmierzone obie składowe podatności w funkcji rosnącej amplitudy pola a.c. Wartość amplitudy, przy której zaobserwowano nagły wzrost składowej absorpcyjnej podatności (zob. rys. 3.6 a,b, rozdz. 3) odczytano jako wartość pola, przy której pierścień przestaje ekranować pole magnetyczne. Proporcjonalny wzrost prądów wzbudzonych przez pole magnetyczne zostaje w tym polu, oznaczonym jako H_{gr} , przerwany, gdyż prądy ekranujące osiągają wartość krytyczną w danej temperaturze. Tak

więc, krytyczna gęstość prądów nadprzewodzących jest proporcjonalna do H_{gr} , a współczynnik proporcjonalności zależy jedynie od wymiarów pierścienia i geometrii pomiaru. Zależność H_{gr} od temperatury odzwierciedla zatem temperaturową zależność gęstości prądu krytycznego.

Na rysunku 4.32 przedstawiono zależność amplitudy pola granicznego od temperatury dla zmierzonego pierścienia nadprzewodzącego. Wyniki pochodzą z trzech serii pomiarów. Na pierwszą serię składają się pomiary przeprowadzone od temperatury ciekłego azotu do temperatur bliskich temperaturze krytycznej nadprzewodnika, czyli do ok. 110 K. Następną serię przeprowadzono od temperatur pompowanego azotu (ok. 55 K) do temperatury powyżej 78 K. Trzecia seria pomiarowa była wykonana dla próbki schłodzonej w ciekłym helu i obejmowała najszerszy zakres temperatur sięgający od 4.2 K do ok. 80 K. Na rysunku punkty pomiarowe każdej serii zaznaczono innymi symbolami. W obszarach, w których badane przedziały temperatur pokrywały się, wyznaczone wartości granicznego pola ekranującego były takie same, co świadczy o dobrej powtarzalności samego pomiaru.



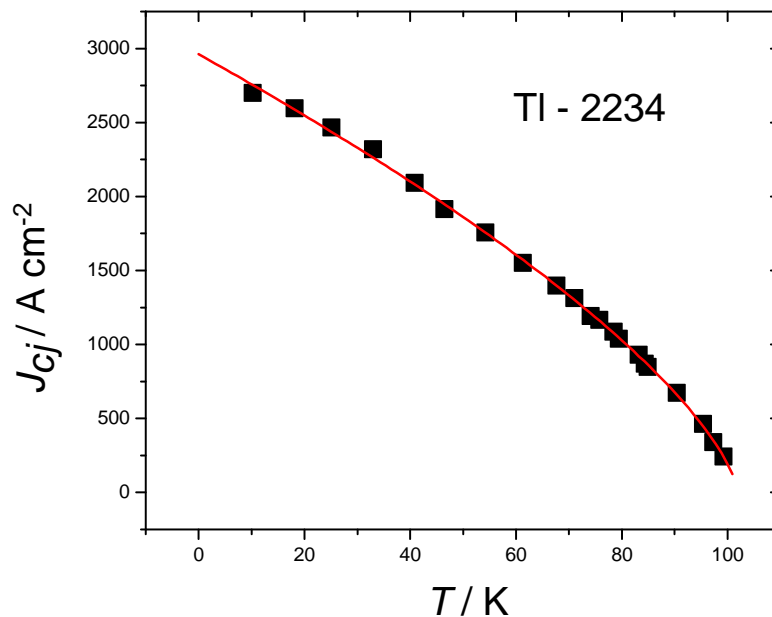
Rys. 4.32. Temperaturowa zależność maksymalnej amplitudy pola magnetycznego, przy której pętla nadprzewodząca ekranuje pole magnetyczne (patrz opis w tekście powyżej).

Przebieg temperaturowej zależności pola granicznego odzwierciedla zależność prądu krytycznego od temperatury nadprzewodnika Tl-2234. Aby więc otrzymać zależność $J_c(T)$, od temperatur helowych do temperatury krytycznej, dokonano przeskalowania wartości H_{gr} do wartości gęstości prądów krytycznych (zob. prawa pionowa oś na rys. 4.32) otrzymanych na podstawie pomiarów podatności przeprowadzonych na litej próbce Tl-2234 i zamieszczonych na rys. 4.12b,c. Na rysunku 4.32 zaznaczono także punkty z tych pomiarów przeniesionych z rys. 4.12c (przedstawione symbolami zielonych wypełnionych rombów). **Stwierdzono dobrą zgodność przebiegu w funkcji temperatury punktów pochodzących z pomiarów podatności oraz z pomiarów przeprowadzonych na pierścieniu nadprzewodzącym zmierzonych w tym samym zakresie temperatur.**

Z rysunku 4.32 wynika, że zależność gęstości prądu krytycznego od temperatury nadprzewodnika Tl-2234 nie ma jednolitego charakteru w temperaturach niskich oraz bliskich temperaturze krytycznej. Można zaobserwować wyraźną zmianę krzywizny w temperaturach około 100 K. **Wniosek. Prawdopodobnie związane jest to z procesami topnienia sieci worteksów w tej próbce blisko T_c .**

Na rysunku 4.33 przedstawiono wyniki dopasowania zależności $J_c(T)$ dla szerokiego przedziału temperatur od helowej do ok. 95 K. W tym przedziale temperatur krzywa zależności jest wypukła. Wybrano dopasowanie przy użyciu funkcji (3.13) wielokrotnie używanej w niniejszej pracy. Parametry dopasowania są następujące:

$$J_c(0) = 2961 \pm 17 [\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}], \quad T_c = 101.95 \pm 0.42 [\text{K}], \quad n = 0.689 \pm 0.011 \quad (4.1)$$



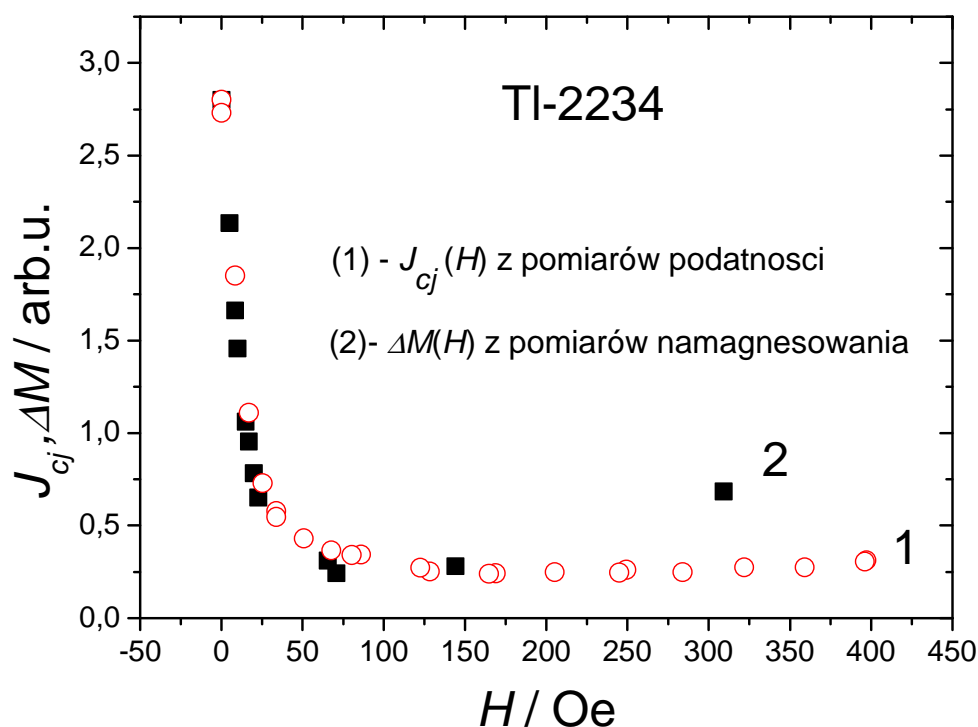
Rys 4.33. Zależność gęstości prądu krytycznego od temperatury próbki Tl 2234. Punkty eksperymentalne dopasowane funkcją $J_c(T) = J_c(0) (1 - T/T_c)^n$.

Funkcja (3.13) okazała się przydatną w dopasowaniu punktów eksperymentalnych pętli nadprzewodnika Tl – 2234 w przedziale niskich temperatur. Nie można było zastosować tej samej postaci funkcji w całym zakresie temperatur, ze względu na zmianę krzywizny przebiegu temperaturowej zależności prądu krytycznego w wysokich temperaturach. Na uwagę zasługuje wartość parametru dopasowania n , która jest znacznie mniejsza od 1, bliska raczej wartości $2/3$, co właśnie wynika z krzywizny przebiegu zależności $J_{cj}(T)$.

Funkcję potęgową: $J_c(T) = J_c(0) (1 - T/T_c)^n$ dopasowywano wielokrotnie do wartości $J_{cj}(T)$ otrzymanych w tej pracy z pomiarów podatności.. Zawsze jednak były to punkty leżące blisko temperatury krytycznej nadprzewodnika – wynikało to ze specyfiki zmiennoprądowej metody pomiaru podatności, a w szczególności dostępnych amplitud zmiennego pola magnetycznego. Dla punktów leżących blisko temperatury krytycznej współczynnik n zazwyczaj jest większy od 1, ewentualnie bliski wartości 1 (por. prace [95, 109, 110, 118, 130-132]). Dla nadprzewodnika Tl-2234 nie udało się dopasować tą funkcją z tym samym wykładnikiem dla wszystkich punktów z całego zakresu temperatur.

Wniosek 11: Dopasowanie funkcją (3.13) można przeprowadzać do punktów $J_{cj}(T)$ także w zakresie niskich temperatur ale z inną wartością wykładnika n .

Na kolejnym rysunku (4.34) przedstawiono zależność prądu krytycznego zmierzonego dla pierścienia z nadprzewodnika Tl-2234 od wartości zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze 78 K. Kolejne pomiary przeprowadzono przy wzrastającej wartości pola magnetycznego (punkty oznaczone na rysunku cyfrą 1). Zależność tą porównano z zależnością skoku namagnesowania pierścienia od pola magnetycznego wziętą z pomiarów namagnesowania tego samego pierścienia. Wykorzystano krzywe namagnesowania przedstawione na rys. 4.5 b przedstawiające pętle histerezy zmierzone przy stopniowym zwiększaniu maksymalnej wartości pola przemiatacia tak, aby możliwie w największym stopniu zapobiec wnikaniu pola magnetycznego do ziaren. Prądy krytyczne oraz skoki namagnesowania ΔM znormalizowano do tej samej wartości w zerowym polu magnetycznym tak, aby porównać ich zależności od pola magnetycznego.



Rys.4.34. Porównanie zależności prądów krytycznych od pola magnetycznego z zależnością skoków namagnesowanie dla pierścienia Tl-2234

Można zaobserwować, że w zakresie małych pól magnetycznych zależność ta jest podobna w granicach dokładności pomiarów, co jest zgodne z przewidywaniami modelu stanu krytycznego (wzór 1.34). Jednakże, w polach wyższych (powyżej 150 Oe) szerokość pętli histerezy zwiększa się ze względu na przyczynek pochodzący od nieodwracalności namagnesowania w ziarnach. W tym przypadku, to znaczy dla próbki umieszczonej w większym polu magnetycznym, obliczenie wartości prądów krytycznych międzyziarnowych z szerokości pętli histerezy namagnesowania nie jest prawidłowe.

4.2.8. Podsumowanie wyników badań prądów krytycznych

W tabeli 4.3 zebrano wyniki pomiarów prądów krytycznych wszystkich próbek, zmierzonych lub ekstrapolowanych do temperatury 78 K. Podano również grubości mierzonych próbek. Kolorem czerwonym podano wyniki otrzymane z pomiarów metodą transportową.

Tabela 4.3: Gęstości prądów krytycznych dla zmierzonych nadprzewodników wysokotemperaturowych w temperaturze 78 K - ekstrapolacja krzywą:

$$J_{cj}(T) = J_{cj}(0) (1 - T/T_c)^n$$

PRÓBKA	T_c / K	d / mm	$J_{cj} / A cm^{-2}$
$Tl_{0.74}Bi_{0.3}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_y$	121	1.5	140
$Tl_{0.58}Pb_{0.4}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$	112.3	1.2	1200
$Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_y$	118	1.1	540
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_y$	114.3	0.8 0.3	3200 6400
$Tl_{0.6}Pb_{0.5}U_{0.005}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$	117.2	1.0	900 (810) ⁽¹⁾
$Tl_{0.6}Pb_{0.5}U_{0.01}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$	117.3	1.0	800 (840) ⁽¹⁾
$Tl_{0.6}Pb_{0.5}U_{0.02}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$	116.7	1.0	1120 (980) ⁽¹⁾
$Tl_{0.6}Pb_{0.5}U_{0.04}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$	117.3	1.0	820 (810) ⁽¹⁾
$Tl_{0.6}Pb_{0.5}U_{0.08}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$	110.1	1.0	360 (365) ⁽¹⁾
$Tl_{0.6}Pb_{0.5}U_{0.2}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$	106.4	1.0	92 (280) ⁽¹⁾
$Tl_2Ba_2Ca_3Cu_4O_y$	101.9	-----	1100 ⁽²⁾
$Bi_{1.85}Pb_{1.35}Sr_{1.9}Ca_{2.05}Cu_3O_y$ – nieorientowana, dwufazowa	100.5	1.1	32
$Bi_{1.85}Pb_{1.35}Sr_{1.9}Ca_{2.05}Cu_3O_y$ – orientowana dwufazowa	100.3	0.2	710 ^a 1650 ^b
$Bi_{1.85}Pb_{1.35}Sr_{1.9}Ca_{2.05}Cu_3O_y$ – orientowana jednofazowa	105.2	1.0 0.15 0.15	1700 ^b 3000 ^a 4700 ^b
$Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.0}Ca_{2.2}Cu_3O_y$ – taśma	108.6	0.05	$2.5 \cdot 10^4$
$Tl_{0.6}Pb_{0.24}Bi_{0.16}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_y$ – taśma nadprzewodząca	118	0.1	$1 \cdot 10^4$
$Tl_{0.6}Pb_{0.24}Bi_{0.16}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_7$ – warstwa nadprzew./ ZrO_2	112.4	0.65 μm	$3.5 \cdot 10^6$ $3.1 \cdot 10^4$ ⁽³⁾
$Tl_{0.6}Pb_{0.24}Bi_{0.16}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_7$ - warstwa / $LaAlO_3$ (100)	109.9	0.85 μm	$4.6 \cdot 10^5$ ⁽³⁾
$Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_7$ - warstwa / $LaAlO_3$ (100)	112.7	0.85 μm	$1.1 \cdot 10^5$ ⁽³⁾

⁽¹⁾ - por. [126]

⁽²⁾ - z pomiarów pierścienia nadprzewodzącego

⁽³⁾ - wyznaczone metodą transportową

^(a) – prąd płynący w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (a,b)

^(b) - prąd płynący w kierunku równoległym do płaszczyzn (a,b)

Temperatury krytyczne w tabeli są parametrami dopasowania funkcją (3,13). Maksymalny błąd dopasowania wynosił 0.5 K [95, 109, 110, 118]. Wartość błędu dla gęstości prądu krytycznego wynosiła około 10% i była mniejsza w przypadku punktów pomiarowych w pobliżu temperatury ciekłego azotu, natomiast większa (ok. 30%) w pomiarach wymagających dalekiej ekstrapolacji do temperatury ciekłego azotu [95, 109, 110].

Na uwagę zasługuje duża rozbieżność wartości gęstości prądu wyznaczonej metodą podatności zmiennoprądowej w warstwie $Tl_{0.6}Pb_{0.24}Bi_{0.16}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_7/ZrO_2$, od tej którą wyznaczono z dopasowania wyników pomiarów transportowych. Różnica obejmowała dwa rzędy wielkości. Wnioski płynące z pomiarów wpływu grubości próbek na wyniki otrzymywanych wartości gęstości prądów krytycznych (rozdz. 4.2.3) są takie, że zmniejszenie grubości nadprzewodników do rozmiaru rzędu dziesiątych części milimetra, skutkuje zauważalnym wzrostem gęstości prądu krytycznego wyznaczonej metodą podatności zmiennoprądowej. Biorąc pod uwagę grubość warstwy wynoszącą ok. 0.65 μm oraz olbrzymią dysproporcję wartości J_{cj} w stosunku do wyniku otrzymanego metodą transportową można wnioskować, że metoda podatności nie daje wiarygodnych wyników pomiarów gęstości prądów krytycznych w warstwach nadprzewodzących.

Wniosek 12: Oceniając otrzymane gęstości prądów krytycznych w próbkach talowych i bizmutowych można zauważyć ich generalny wzrost przechodząc od próbek ceramicznych poprzez taśmy nadprzewodzące, aż do warstw, dla których wartości prądów krytycznych są najwyższe. Wartości te na ogół pokrywają się z wynikami otrzymywanymi dla wymienionych grup nadprzewodników przez innych autorów (por np. [86], [93], [126], [128], , [129], [133]).

Wśród czynników mających wpływ na gęstość prądu krytycznego w ceramicznych nadprzewodnikach wysokotemperaturowych należy wymienić przede wszystkim technologię otrzymywania próbek. Z innych czynników, znaczenie ma wielkość ziaren,

Wniosek 13-podsumowujący: Generalnie, im mniejsze są ziarna w próbce tym większe wartości prądów krytycznych (por. np. Tabela 3.5 w [58] s. 47). W taśmach nadprzewodzących lub warstwach produkowanych metodą sitodruku na ogół granulacja jest drobna co wynika ze specyfiki produkcji tych próbek. Innym ważnym czynnikiem, stwierdzonym również w tej pracy, jest stopień uporządkowania ziaren – nie tylko jednorodność samych ziaren, ale także jednorodne, dobrze zdefiniowane złącza warunkują dobre właściwości transportowe nadprzewodników. Na końcu należy wymienić czynnik związany z rozmiarem próbki nadprzewodzącej. Ogólnie znany jest fakt, że w cienkich próbkach zarówno pola krytyczne nadprzewodników, jak prądy

krytyczne mają większe wartości (np. [P2], [P3]). Dodatkowym wnioskiem wpływającym z wyników zamieszczonych w tej pracy jest fakt, że pole magnetyczne w mniejszym stopniu osłabia wielkość prądów krytycznych, jeśli jest przyłożone równoległe do powierzchni warstwy, co może mieć znaczenie przy zastosowaniu tych materiałów, głównie cienkich taśm nadprzewodzących, do produkcji magnesów nadprzewodzących.

4.3. Głębokości wnikania pola magnetycznego w próbkach litych.

Przedstawione w poprzednich podrozdziałach przebiegi podatności magnetycznej oraz namagnesowania nadprzewodników wysokotemperaturowych można z powodzeniem wytłumaczyć na gruncie mechanizmu wnikania pola magnetycznego do nadprzewodnika typowego dla próbek znajdujących się w stanie mieszanym. Również obliczenia prądów krytycznych dokonano w oparciu o model stanu krytycznego opracowany przez C. Beana dla nadprzewodników II rodzaju tzw. twardych, o dużej wartości parametru Ginzburga-Landaua $\kappa = \lambda/\xi$. Niemniej jednak, przy pomiarach cienkich próbek zwrócono uwagę na efekty związane z innym mechanizmem wnikania pola magnetycznego do próbki na głębokość wnikania pola magnetycznego λ (por. § 3.4.2.5). W dowolnym nadprzewodniku w dostatecznie małym polu zewnętrznym, mniejszym od pierwszego pola krytycznego wzbudzone zostają przy powierzchni prądy nadprzewodzące ekranujące pole magnetyczne. Prądy te wzbudzone są do głębokości λ i do takiej też głębokości wnika pole magnetyczne. Prądy te płyną bez strat, a głębokość wnikania nie zależy od wartości zewnętrznego pola magnetycznego, o ile to pozostaje mniejsze od pierwszego pola krytycznego.

W zmierzonych przebiegach podatności dyspersyjnej dla szlifowanych próbek (rys. 4.13 i 4.14 oraz dla próbek orientowanych rys. 4.19 i 4.20) zauważono wpływ głębokości wnikania na poziom sygnału podatności dyspersyjnej szczególnie w najcieńszych próbkach o grubości poniżej 0.2 mm, a przede wszystkim w próbkach cieńszych od 0.1 mm (por. rozdz. 4.2.3). Należy tu podkreślić, że maksymalną ujemną wartość podatności określano w tzw. niskotemperaturowym plateau sygnału $\chi'(T)$, przy wartości drugiej składowej podatności równej 0 – prądy ekranujące płyną bez strat. Warunek ten spełniony był przede wszystkim przy najmniejszych amplitudach pola H_{ac} . Znając masę oraz wymiary próbek obliczono ich gęstości, a korzystając ze wzoru (3.10) **wyznaczano teoretyczne wartości składowej dyspersyjnej podatności dla każdej próbki. Z kolei, podstawiając te wartości do wzoru**

(3.15) obliczano wartości głębokości wnikania pola magnetycznego do tych próbek.

Poniżej przedstawiono wyniki tych obliczeń.

Tabela 4.4. Głębokości wnikania pola magnetycznego do próbek talowych na podstawie pomiarów maksimum sygnału $\chi'(T)$ w temperaturach 80 – 83 K.

Próbka	d / mm	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\chi'_{\text{teor}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1} 10^{-2}$	$\lambda / \mu\text{m}$
$\text{Tl}_{0.58}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	0.18	4.55	-1.75	2.7^(*)
$\text{Tl}_{0.58}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	0.09	4.55	-1.75	9.2^(*)
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	0.2	5.42	-1.47	1.7
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	0.1	5.42	-1.47	7.1
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	0.04	5.42	-1.47	6.3

(*) – wynik jest średnią z kilku przebiegów podatności zmierzonych przy różnych amplitudach pola zmiennego. W tabeli umieszczono wartości głębokości wnikania wyznaczone dla kilku grubości tej samej próbki. Jak już wspomniano w § 3.4.2.5 o metodyce wyznaczania λ , dla próbek najgrubszych stosunek $\frac{\chi'}{\chi_{\text{teor}}}$ jest na tyle bliski 1, że nieduże (nawet 1-2%) błędy w

wyznaczeniu tych wielkości bardzo znacząco wpływają na błąd obliczonej wartości λ (zob. wzór 3.21). Jedną z przyczyn tych błędów może być współczynnik odmagnesowania próbki, który zawsze powoduje wzrost sygnału podatności, a więc zwiększa także wartość zmierzonej χ' w maksimum plateau. Prowadzi to, zgodnie ze wzorem (3.15), do systematycznego pomniejszenia obliczonej głębokości wnikania (porównaj wyniki w tabeli 4.4 otrzymane dla największych zamieszczonych grubości próbek z wynikami otrzymanymi dla mniejszych grubości). Wielkości błędów wyników zamieszczonych w tabeli 4.4 oraz tabeli 4.5 oszacowano na 2.0 – 2.5 μm . Nie jest to więc metoda zbyt dokładna, szczególnie dla wielkości λ poniżej 3 μm .

W tabeli 4.5 zamieszczono wyniki obliczeń głębokości wnikania dla orientowanych próbek bizmutowych.

Tabela 4.5. Głębokości wnikania pola magnetycznego do próbek bizmutowych na podstawie pomiarów maksimum sygnału $\chi'(T)$ w temperaturach 80 – 83 K.

Próbka	d / mm	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\chi'_{teor} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1} 10^{-2}$	$\lambda / \mu\text{m}$
$\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{1.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ - 2 fazowa, orientacja (1), I prost. do (a,b)	0.18	5.68	-1.40	11.6
$\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{1.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ - 2 fazowa, orientacja (2), I II (a,b)	0.18	5.68	-1.40	3.3
$\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{1.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ - 1 fazowa, orientacja (1), I prost. do (a,b)	0.15	5.52	-1.44	13.1
$\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{1.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ - 1 fazowa orientacja (3), I II (a,b)	0.15	5.52	-1.44	1.7

Wniosek 14: Otrzymane wyniki, zebrane w tabelach 4.4 i 4.5, wskazują, że wartości głębokości wnikania do próbki litej są około jeden rząd wielkości większe niż głębokości wnikania do ziaren, szczególnie ich wartości w kierunku osi c (por. np. [P1], [115, 116]). Są to jednak wartości porównywalne z typowymi rozmiarami ziaren w próbce. Można więc przypuszczać, że bezstratne ekranowanie pola magnetycznego przez prądy nadprzewodzące w nadprzewodnikach ceramicznych odbywa się do głębokości pierwszej warstwy ziaren pod powierzchnią próbki. O maksymalnej wartości prądów ekranujących decyduje jakość złącz między tymi ziarnami – po przekroczeniu wartości krytycznej tych prądów, pole magnetyczne zaczyna wnikać do głębszych warstw ziaren, pojawiają się straty energii. Od tego momentu można rozpatrywać inny mechanizm wnikania pola magnetycznego do próbki, na przykład oparty o model stanu krytycznego Bean'a, w ramach którego w niniejszej pracy wyznaczano gęstości prądów krytycznych w próbkach.

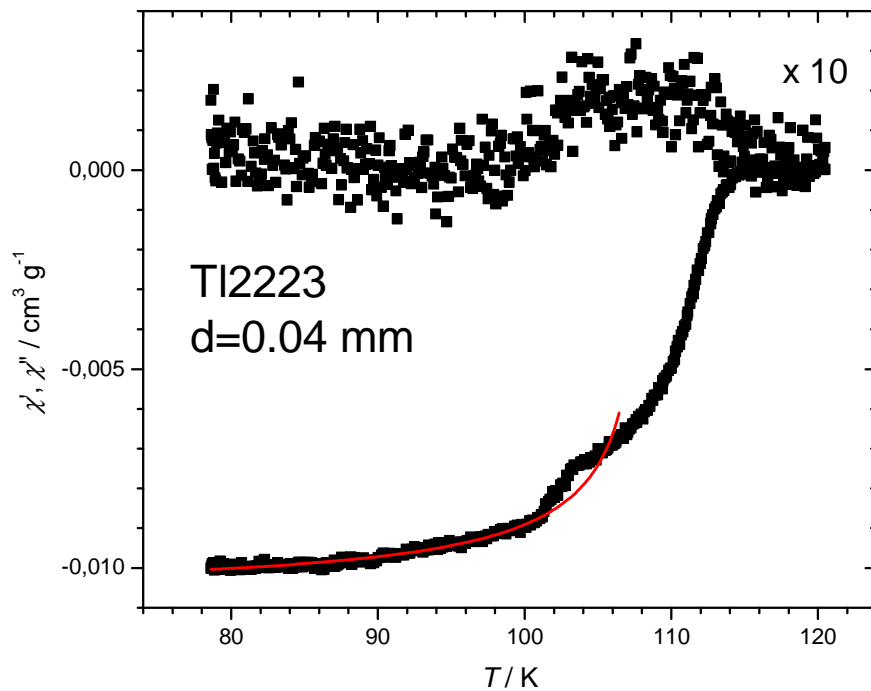
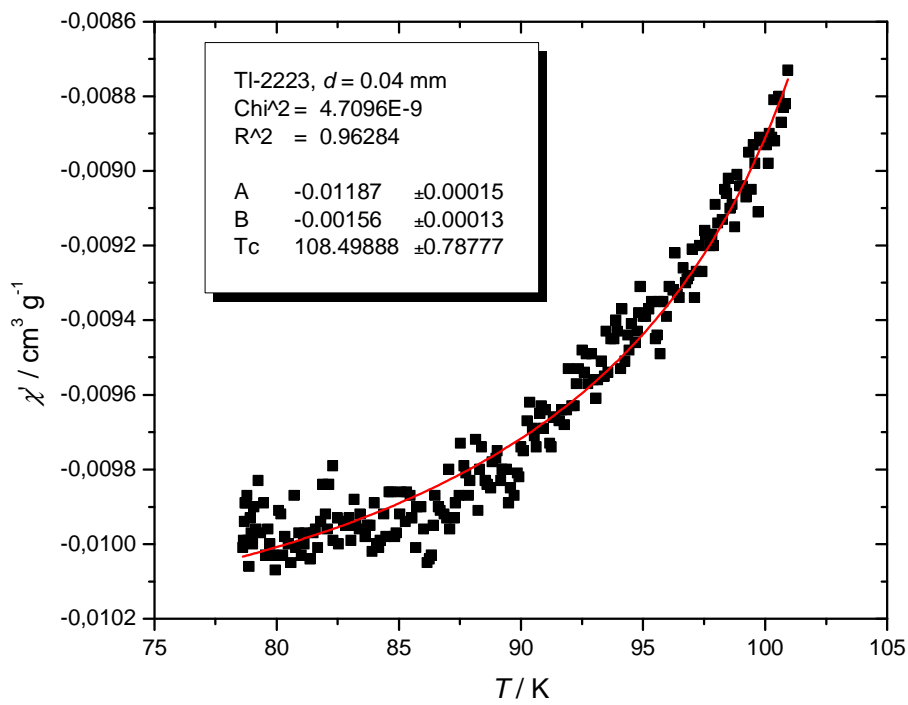
Wniosek 15: Wartości głębokości wnikania zebrane w tabeli dla próbek bizmutowych orientowanych wskazują na anizotropię głębokości wnikania pola magnetycznego. Większa jej wartość jest dla kierunku, w którym prądy ekranujące płyną prostopadle do

płaszczyzn (a,b) ziaren i wynosi powyżej 10 μm , natomiast mniejszą wartość ma głębokość wnikania dla prądów ekranujących równoległych do płaszczyzn (a,b) . Ta anizotropia jest przyczyną łatwo obserwowanej różnicy poziomu sygnału podatności dyspersyjnych dla różnych orientacji próbek, przedstawionych na rysunkach (4.19) i (4.20). Stosunek wartości tych głębokości wnikania, obliczony na podstawie tabeli 4.4, wyniósł odpowiednio około 3.5 dla próbki dwufazowej oraz około 8 dla próbki jednofazowej w temperaturze 80 – 83 K. Należy jednak podkreślić, że błąd w oszacowaniu głębokości wnikania jest dość duży zwłaszcza dla kierunku równoległego do płaszczyzn (a,b) , ponieważ maksymalny sygnał podatności jest bardzo bliski wartości teoretycznej, przez co wynik w dużym stopniu zależy od błędów wyznaczenia tych wielkości, np. w związku z niezerowym współczynnikiem odmagnesowania próbki.

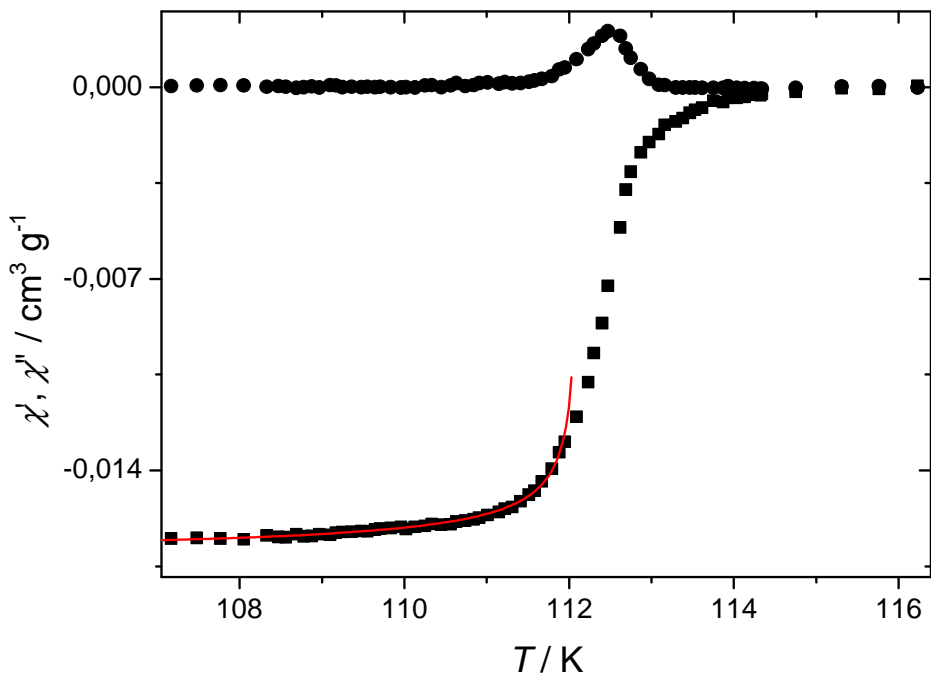
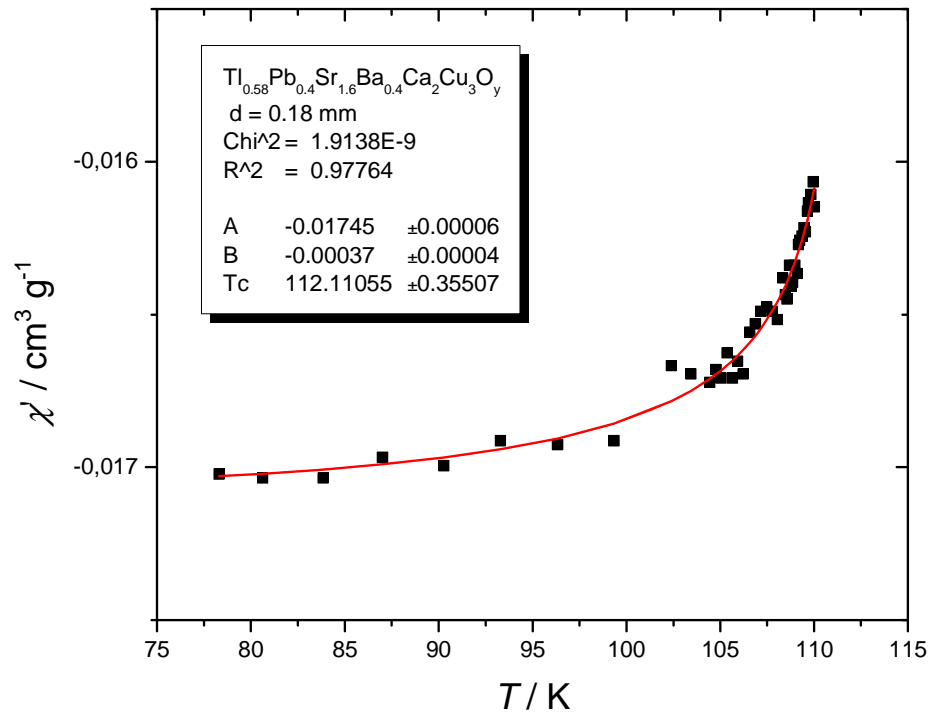
Problemów tych spodziewano się częściowo uniknąć poprzez zastosowanie drugiej metody wyznaczenia λ z dopasowanie charakterystyki podatności dyspersyjnej, a właściwie tej części jej temperaturowej zależności, dla której podatność absorpcyjna wykazuje zerową wartość (zob. opis metody, § 3.4.2.5). W praktyce oznacza to dopasowanie punktów niskotemperaturowych otrzymanych w wyniku pomiaru podatności próbki przy jak najniższej amplitudzie pola magnetycznego, leżących daleko od piku podatności absorpcyjnej. Nie zawsze było to jednak łatwe do spełnienia dla próbek posiadających szerokie piki $\chi'(T)$. Jako funkcję dopasowującą wybrano formułę $\lambda(T)$ daną zależnością (3.18) wyprowadzoną w oparciu o model dwucieczowy. Należy zauważyć, że oba współczynniki dopasowania, A i B, są proporcjonalne do teoretycznej wartości podatności χ'_{teor} . Jeśli więc zostanie ona zafałszowana przez współczynnik odmagnesowania, to powinno się to skompensować we wzorze (3.20).

W dalszej części pracy przedstawiono wyniki dopasowań przebiegów podatności dyspersyjnej wybranych próbek wzorem (3.18):

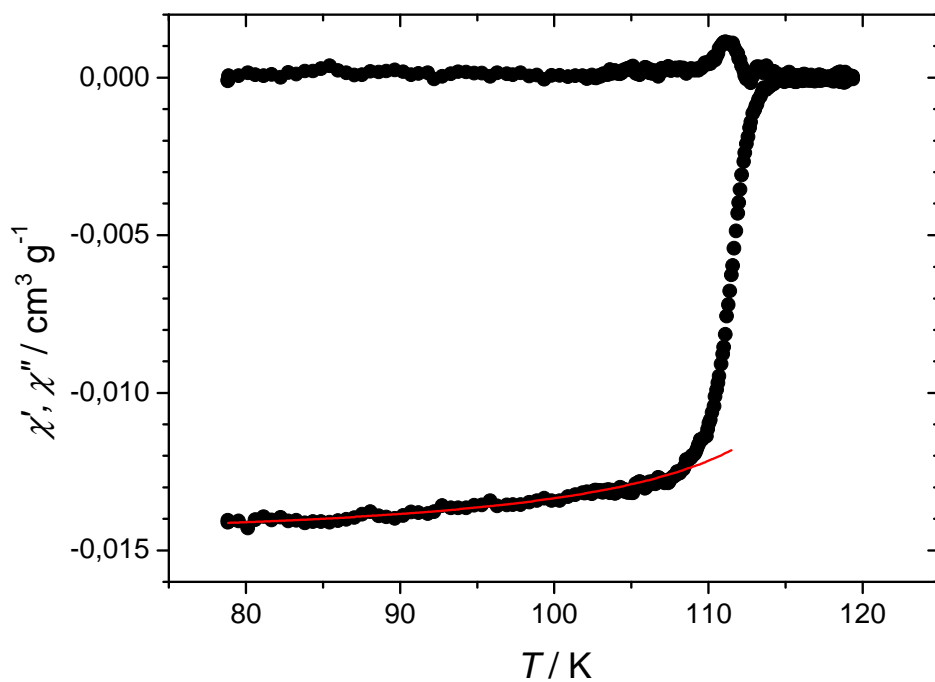
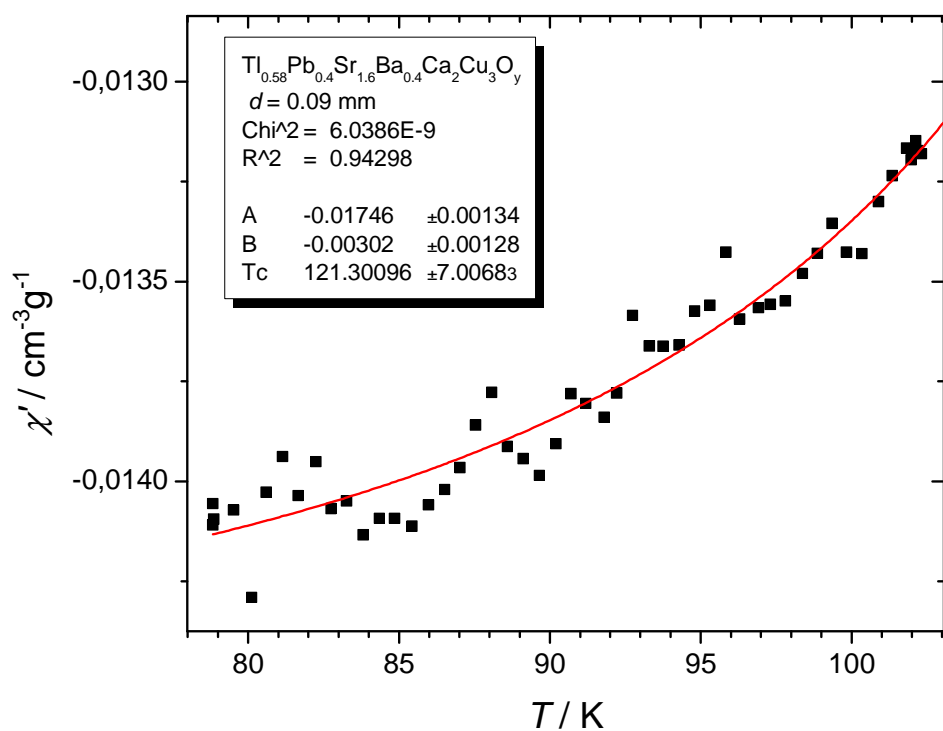
$$\chi'(T) = A - B \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right)^{\frac{1}{2}}$$



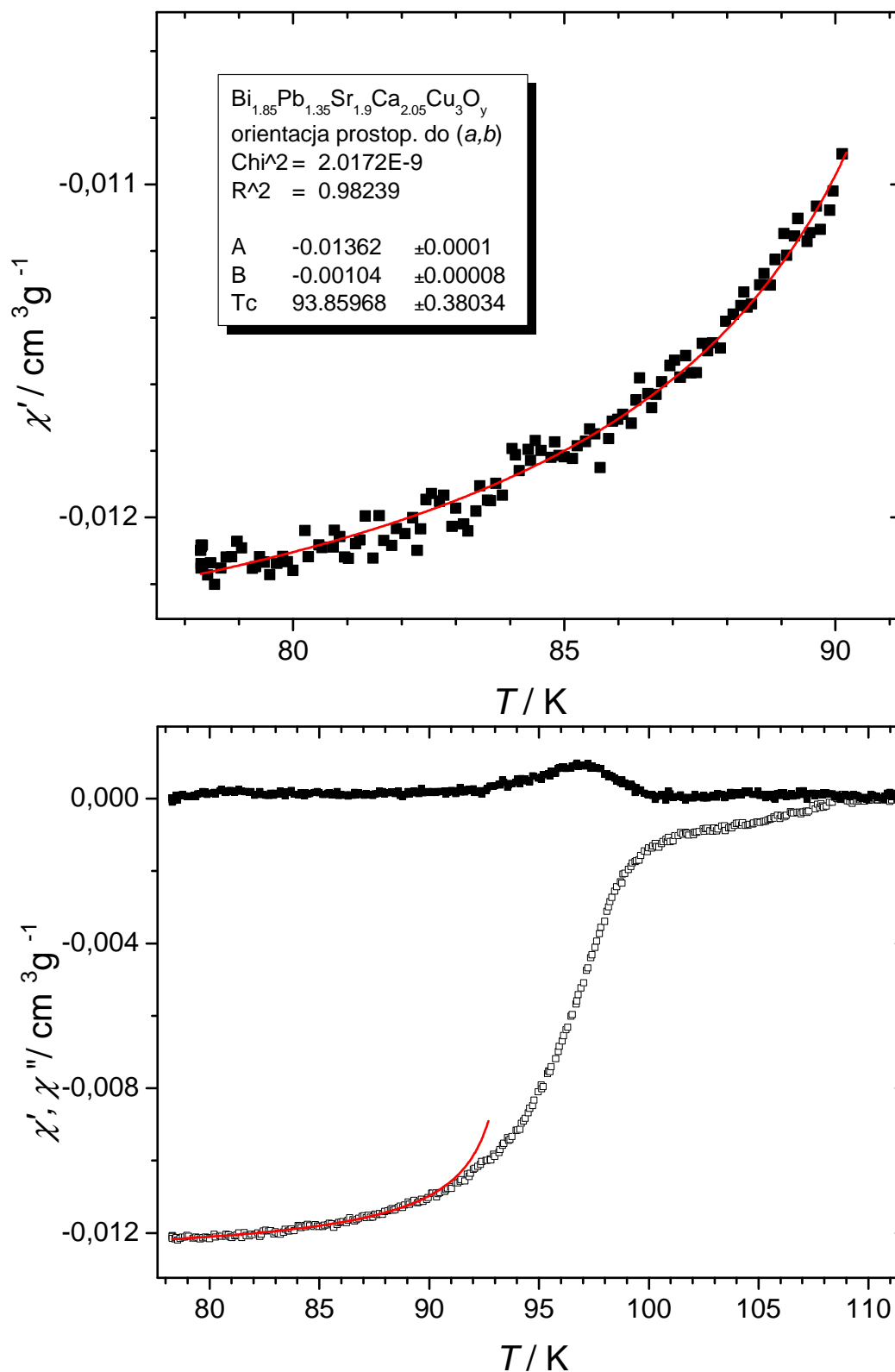
Rys. 4.35. Dopasowanie funkcją (3.24) zależności χ' (T) próbki $Tl_2Ba_2Ca_3Cu_4O_y$ o grubości 0.04 mm, zmierzonej w polu $H_{ac} = 0.1$ Oe. Na dolnym rysunku pokazano obydwie składowe podatności wraz z dopasowaniem w szerszym zakresie pomiarowym.



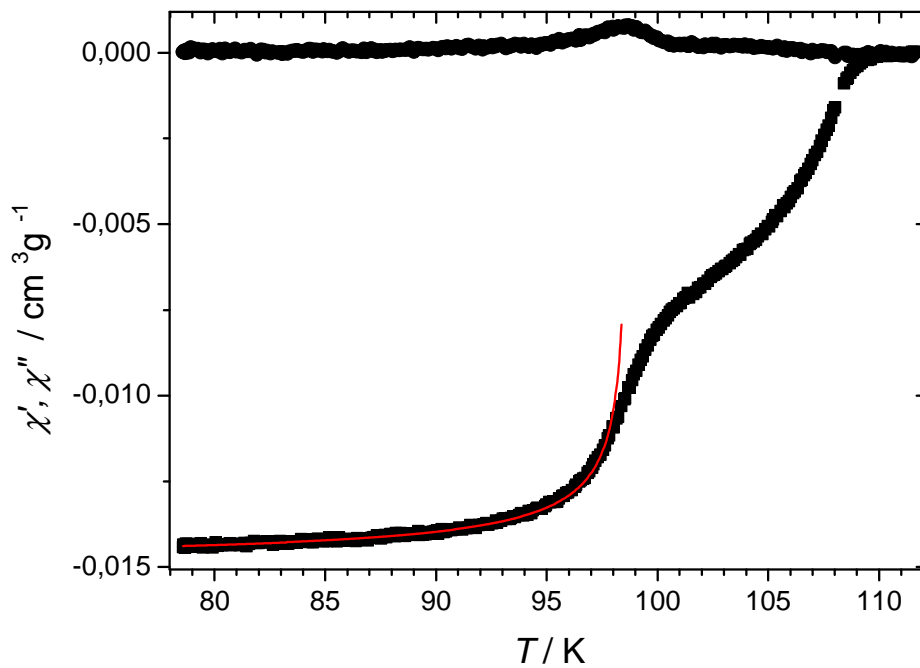
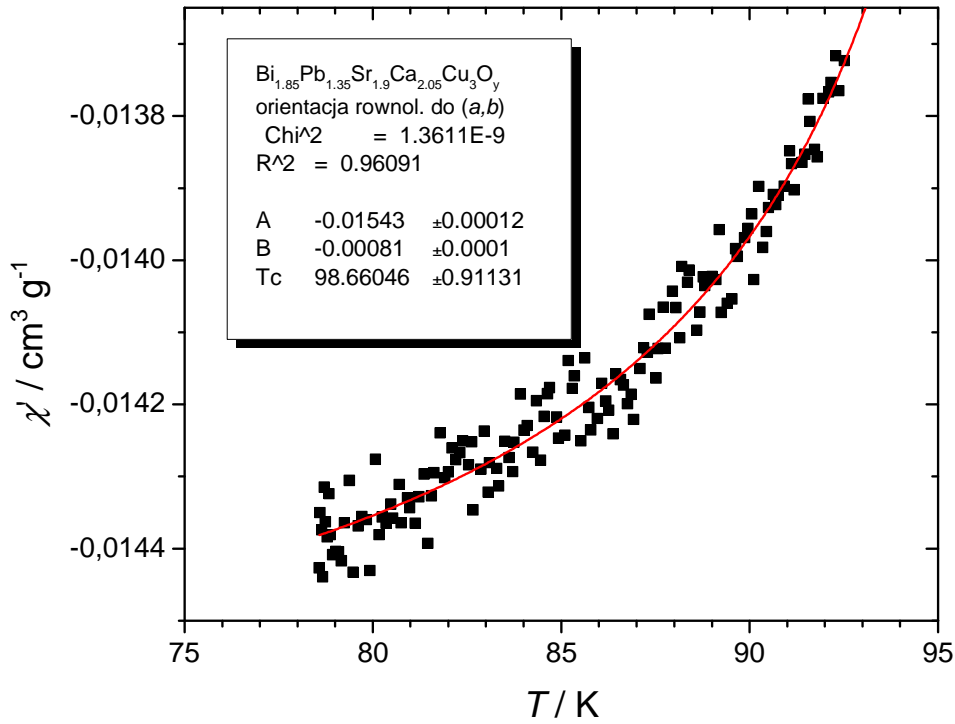
Rys. 4.36. Dopasowanie funkcją (3.24) zależności χ' (T) próbki $\text{Tl}_{0.58}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ o grubości 0.18 mm, zmierzonej w polu $H_{ac} = 0.049 \text{ Oe}$. Na dolnym rysunku pokazano obydwie składowe podatności..



Rys. 4.37. Dopasowanie funkcją (3.24) zależności $\chi'(T)$ próbki $\text{Tl}_{0.58}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ o grubości 0.09 mm, zmierzonej w polu $H_{ac} = 0.49 \text{ Oe}$. Na dolnym rysunku pokazano obydwie składowe podatności wraz z dopasowaniem.



Rys. 4.38. Dopasowanie funkcją (3.24) zależności χ' (T) próbki $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{1.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ o grubości 0.18 mm i orientacji prostopadłej do pola magnetycznego, zmierzonej w polu $H_{ac} = 0.1$ Oe. Na dolnym rysunku pokazano obydwie składowe podatności wraz z dopasowaniem.



Rys. 4.39. Dopasowanie funkcją (3.24) zależności χ' (T) próbki $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{1.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ o grubości 0.18 mm i orientacji równoległej do pola magnetycznego, zmierzonej w polu $H_{ac} = 0.1$ Oe. Na dolnym rysunku pokazano obydwie składowe podatności wraz z dopasowaniem.

Parametry poszczególnych dopasowań zamieszczono na odpowiednich rysunkach 4.35 – 4.39. Funkcja (3.24) dobrze dopasowuje punkty pomiarowe, gorzej natomiast wylicza temperaturę krytyczną (obok stałych A i B jest to trzeci parametr dopasowania). W tabeli 4.5 podano obliczone na podstawie dopasowań oraz zgodnie ze wzorem (3.26) głębokości wnikania pola magnetycznego dla przedstawionych na rysunkach próbek:

Tabela 4.6. Głębokości wnikania pola magnetycznego do zmierzonych nadprzewodników ceramicznych na podstawie dopasowania temperaturowych zależności podatności dynamicznej wzorem (3.24).

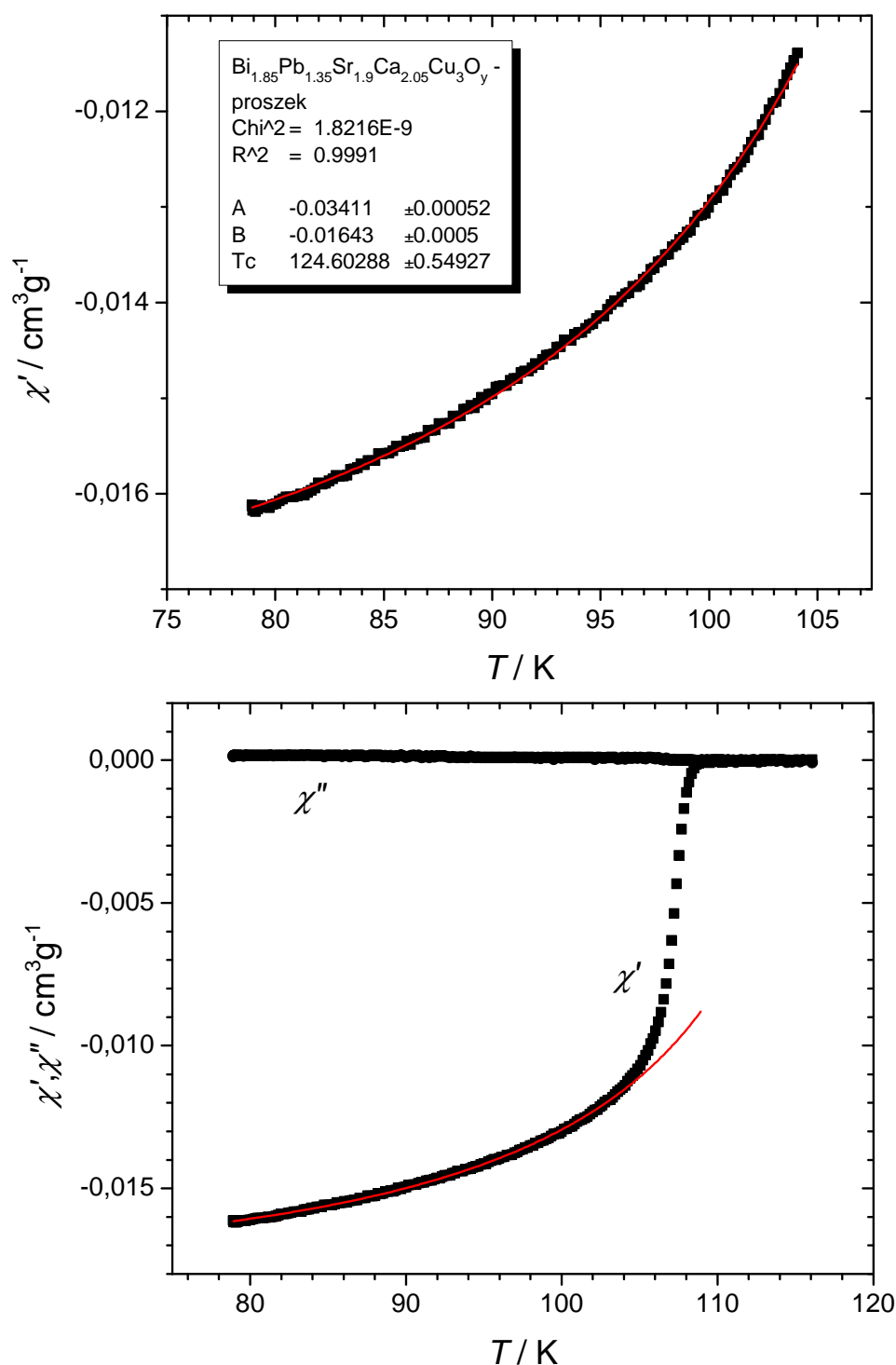
Próbka	d / mm	$\lambda(0)$ / μm
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	0.04	2.6±0.7
$\text{Tl}_{0.58}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	0.18	1.9±0.3
$\text{Tl}_{0.58}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	0.09	7.8±3.4
$\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{1.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ - 2 fazowa, orientacja (1), I prost. do (a,b)	0.18	6.8±0.9
$\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{1.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ - 2 fazowa, orientacja (3), I równol. do (a,b)	0.18	4.7±0.8

Porównując otrzymane wyniki do przedstawionych w tabelach 4.4 - 4.6, można zauważyć, że ostatnia metoda daje wartości głębokości wnikania niższe niż metoda wykorzystująca stosunek sygnału χ'_{max}/χ'_{teor} . Średnio są to wartości dwukrotnie mniejsze. Wykazano anizotropię głębokości wnikania do anizotropowej próbki bizmutowej, ale w znacznie mniejszym stosunku niż w poprzedniej metodzie. Rozbieżności tych nie można wytłumaczyć tym, że podane w tabelach wartości głębokości wnikania odnoszą się do innych temperatur, gdyż temperatury, w których podano wartości λ w tabeli 4.4 są na tyle odległe od temperatur krytycznych, że różnica między ich wartościami, a wartością ekstrapolowaną do 0 K, nie powinna być większa niż 20% (por. wzór 1.15). Metoda wykorzystująca dopasowanie podatności wymaga starannych pomiarów z wykorzystaniem punktów w niższych temperaturach. W przypadku niektórych wziętych pod uwagę próbek, przedziały temperatur, w których przeprowadzono dopasowanie mogły być zbyt wąskie. Inną trudnością jest płynięcie sygnału zerowego podatności ze wzrostem temperatury, co utrudnia stosowanie tej metody dla próbek o małych masach i sygnałach. W niektórych wreszcie publikacjach

sugeruje się, że zależność $\lambda(T)$ wyprowadzona z modelu dwucieczowego nie jest spełniona [np. 127]. Nie mniej jednak,

Wniosek 16: dobre dopasowanie do punktów niskotemperaturowych pozwala przypuszczać, że parametry $\lambda(0)$ wyznaczone tą metodą mogą dobrze przybliżać wartości rzeczywiste.

W podobny sposób dopasowano także punkty podatności dyspersyjnej proszku otrzymanego z pokruszenia próbki $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{1.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ nie orientowanej, której struktura przedstawiona jest na fotografii (2.20). Przebiegi podatności zamieszczono na rys. (4.17) razem z przebiegami dla próbki litej. W wyniku dopasowania (rys. 4.40) uzyskano wartość $\lambda(0)$ równą ok. $0.6 \pm 0.1 \mu\text{m}$. Ponieważ ziarna miały kształt cienkich igiełek (por. rys. 2.20), do obliczenia wzięto ich rozmiar oszacowany na ok. $2.5 \mu\text{m}$ szerokości (Tab.2.1). Oczywiście błąd takiego obliczenia może być dużo większy, gdyż ziarna mają pewien rozkład wielkości i nie wiadomo dokładnie, jak powinno się zmodyfikować zależność funkcyjną wziętą do dopasowywania. Uzyskana wartość głębokości wnikania bliższa jest wartości, jaką wyznaczano dla kierunku wnikania wzdłuż osi c dla kryształu Bi-2223 (por. [P1]).



Rys. 4.40. Dopasowanie funkcją (3.24) zależności χ' (T) próbki proszkowej

Bi_{1.85}Pb_{1.35}Sr_{1.9}Ca_{2.05}Cu₃O_y, zmierzonej w polu $H_{ac} = 0.16$ Oe. Na dolnym rysunku pokazano obydwie składowe podatności wraz z dopasowaniem.

Podsumowanie. Zamieszczone w tym podrozdziale wartości głębokości wnikania do próbki litej są rzędu 10^{-2} mm raczej niż 10^{-1} mm, co wskazuje, że są o ok. jeden rząd wielkości większe od głębokości wnikania pola magnetycznego do ziaren. Niewątpliwie

ziarnista budowa nadprzewodników powoduje, że głębokość wnikania pola do próbki może nie być jednorodna przy powierzchni próbki i te wartości, które otrzymano należy traktować jako uśrednione [50]. W próbkach o ziarnach zorientowanych pod wysokim ciśnieniem, nie tylko prądy krytyczne, ale także głębokości wnikania do litej próbki wykazują zauważalną anizotropię. Rozmiary zmierzonych warstw nadprzewodzących są na tyle małe, że dowolnie małe pole magnetyczne przyłożone równoległe do powierzchni warstwy powinno wnikać do całej objętości próbki.

5. Podsumowanie i wnioski.

5.1. Podsumowanie wyników.

W pracy przeprowadzono badania wnikania pola magnetycznego i prądów krytycznych wysokotemperaturowych nadprzewodników bizmutowych i talowych. W tym celu wykonano pomiary namagnesowania, podatności zmiennoprądowej oraz oporu i na tej podstawie wyznaczono prądy krytyczne i głębokości wnikania dla 16-tu różnorodnych próbek talowych (12-tu litych o kilku grubościach, 1-ej taśmy i 3-ech warstw) oraz 5-ciu próbek bizmutowych (3-ech litych o kilku grubościach, 1-ej taśmy i 1 monokryształ).

W pracy zamieszczono około 460 różnych cykli pomiarowych. Przedstawione wyniki powstawały w czasie ok. 15-tu lat i w sporej części zostały opublikowane (patrz *Lista publikacji* powiązanych z doktoratem). Nowym osiągnięciem z ostatnich lat są w szczególności pomiary w funkcji grubości próbek (rys. 4.13 i 4.14), pomiary dla próbek składanych „w stos” do badania anizotropii (rys.3.8 i wyniki rys. 4.19 i 4.20), pomiary dla specjalnie przygotowanego pierścienia (rys.3.5 i wyniki rys. 4.32, 4.33) oraz ilościowe porównanie ich z dostępnymi relacjami teoretycznymi (1.15, 3.13), które umożliwiły głębsze zrozumienie zjawisk wnikania pola magnetycznego i wzbudzania prądów krytycznych w badanych nadprzewodnikach.

Rozdział 1 przedstawia *Wstęp*, dotyczący motywacji podjętych badań oraz podrozdział *Nadprzewodnictwo* przedstawiający podstawy teoretyczne zjawiska ze szczególnym podkreśleniem zależności teoretycznych, które wykorzystano w pracy. Są to zależności temperaturowe głębokości wnikania $\lambda(T)$ (1.15) i gęstości prądu krytycznego $J_c(T)$ (1.66 lub 3.13). Opisuje także specyficzne właściwości wysokotemperaturowych nadprzewodników a szczególnie talowych i bizmutowych.

Rozdział 2 przedstawia próbki i opis technologii ich otrzymywania wraz z charakterystyką strukturalną, mikrostrukturalną i składu chemicznego poprzez badania widm rentgenowskich w celu określenia zawartości fazowej, mikrofotografie struktury ziarnistej w celu określenia wielkości ziaren i obszarów międzyziarnowych oraz metodą EDX w celu określenia składu i jego jednorodności. Obserwacja w świetle spolaryzowanym dostarczyła informacje o wielkości i kształcie ziaren, porowatości próbek, uporządkowaniu kryształów, kontaktach międzyziarnowych, mikropeknięciach jak również obecności i rozkładzie innych faz. Wielkość ziaren (Tabela 2.1) miała zasadniczy wpływ na właściwości nadprzewodników ceramicznych takie jak na przykład gęstości prądów krytycznych.

W rozdziale 3 opisano metody pomiarowe i sposoby przygotowania próbek do pomiaru. Przedstawiono tam cztery oryginalne metody pomiaru i wyznaczenia prądów krytycznych oraz głębokości wnikania pola magnetycznego do ziarnistych nadprzewodników wysokotemperaturowych: 1) obserwacja szeregu ciekawych zachowań prądów krytycznych w próbkach anizotropowych była możliwa poprzez pomiary podatności ac oraz namagnesowania dla próbek o odpowiednio przygotowanych kształtach i grubościach (§3.4.2.4).

2) nowatorską metodę wyznaczania prądów krytycznych w dużym zakresie temperatur metodą pomiaru podatności zmiennoprądowej przedstawioną w § 3.4.2.3. pt. *Prądy krytyczne w pierścieniu nadprzewodzącym. Metoda ekranowania pola magnetycznego*,

3) dwie metody wyznaczenia głębokości wnikania λ (§3.4.2.5), polegające (1) na zmierzeniu osłabienia sygnału diamagnetycznego cienkiej próbki na wskutek wnikania pola na głębokość równą λ lub też (2) wyliczeniu głębokości wnikania z dopasowania temperaturowego przebiegu podatności dyspersyjnej do wzoru (3.18) uwzględniającego powszechnie znaną zależność temperaturową λ (1.15) wynikającą z modelu dwucieczowego.

Rozdział 4, najobszerniejszy (74 strony), prezentuje wyniki pomiarów wraz z ich jakościową i ilościową analizą. I tak z ciekawych i ważniejszych wyników i obserwacji warto podkreślić następujące:

1. Pomiary namagnesowania wykazują, że w temperaturze ciekłego azotu, próbki talowe (szczególnie z grupy związków Tl-1223) mają znacznie wyższe pola nieodwracalności niż próbki bizmutowe (str. 92 rys.4.2 w porównaniu do rys.4.4).

2. Zarówno prądy między-ziarnowe płynące przez całą próbkę, jak też i prądy wewnątrz-ziarnowe mają wpływ na szerokości pętli histerezy namagnesowania nadprzewodników wysokotemperaturowych mają. W niskich polach magnetycznych obydwie te przyczynki są porównywalne do siebie (rys.4.5).

2a W polach wyższych (powyżej 150 Oe) szerokość pętli histerezy pierścienia nadprzewodzącego zwiększa się ze względu na przyczynek pochodzący od nieodwracalności namagnesowania w ziarnach.

3. Przebiegi podatności zmiennoprądowej pokazują, że mierzony sygnał znacznie wzrasta ze wzrostem współczynnika odnamagnesowania (zależność 1.23 (lub 4.1) oraz rys 4.7).

4. Gęstości wewnątrz-ziarnowych prądów krytycznych nadprzewodników talowych są ponad trzy rzędy wielkości wyższe niż gęstości prądów międzyziarnowych (por. rys. 4.9).

5. Na przykładzie próbek z uranem stwierdzono dużą zgodność prądów krytycznych uzyskanych metodą podatności z metodą transportową pomiaru oporu, mimo że gęstości prądów krytycznych wyznaczone z pomiarów podatności dynamicznej należało ekstrapolować do temperatury ciekłego azotu. (por. Tab. 4.1 i np. rys. 4.10h na str 112).

6. Szczegółowo przebadano wpływ grubości próbki na wyniki pomiarów podatności. Stwierdzono, że im cieńsza próbka, tym wartości prądów są wyższe (np. próbka TI-2223 o grubości 0.8 mm i 0.3 mm – rys. 4.13 a i c na str 117, czy 4.14 a i b na str 119-120). To zwiększanie się obliczonych na podstawie pomiarów podatności gęstości prądów krytycznych dla coraz cieńszych próbek zaobserwowano jednocześnie z efektami wpływu głębokości wnikania pola magnetycznego na sygnał diamagnetyczny.

6a Zauważono, że prądy ekranujące pole magnetyczne w nadprzewodniku, płynące wzdłuż przeciwległych ścianek, odpychają się od siebie, gdyż płyną w przeciwległych kierunkach, dając w ten sposób pewien dodatkowy przyczynek do energii, jaką musi pokonać wnikające do próbki pole magnetyczne. W próbce cienkiej ze względu na bliskość przeciwległych ścianek ten przyczynek jest większy niż w próbce grubej, w której staje się on istotny dopiero wtedy, gdy pole magnetyczne dociera do centrum próbki (str. 122).

7. Mierząc monokryształ bizmutowy w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (a,b), wzbudzano prądy ekranujące płynące w płaszczyznach. Stwierdzono wąskie przejścia i łatwe osiągnięcie pełnego ekranowania pola magnetycznego. Świadczy to o dużych gęstościach krytycznych prądów nadprzewodzących płynących w tych płaszczyznach (str 123).

8. Dla bizmutowych próbek o orientowanych ciśnieniem ziarnach stwierdzono, że różnice między wartościami prądów krytycznych dla różnych kierunków są ponad dwukrotne. Większą anizotropię można zaobserwować dla próbki orientowanej dwufazowej (krzywe 2 i 2' na rys. 4.22 na str 133).

9. Stwierdzono, że wartości prądów krytycznych taśm bizmutowych i talowych są o około rząd wielkości wyższe niż dla próbek litych (por. rys. 4.22 do 4.25).

10. Wyznaczone gęstości prądów krytycznych warstw metodą podatnościową mają znaczne wartości (rys.4.26 b str 48). Ekstrapolacja dopasowania punktów formułą (3.13) do temperatury 78 K daje gęstość prądu ok. $3.5 \cdot 10^6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, co o trzy rzędy wielkości przewyższa wartości wyznaczanych dla próbek litych, czy nawet dla taśm nadprzewodzących (porównaj np. Tab. 4.1, 4.2 i przede wszystkim tab. 4.3).

11. Zależność temperaturowa prądów krytycznych wyznaczonych z pomiarów ekranowania pola magnetycznego przez pierścień nadprzewodzący (rys. 4.32 na str 147) dobrze zgadza się z przebiegami otrzymanymi z pomiarów podatności. Z kolei połowa

zależność J_{c_j} otrzymana z pomiarów przeprowadzonych na pierścieniu nadprzewodzącym odzwierciedla zmiany szerokości pętli namagnesowania tego samego pierścienia (rys.4.34 na str 150). Potwierdza to przewidywania modelu stanu krytycznego (wzór 1.34).

12. Stwierdzono, że zależność gęstości prądu krytycznego od temperatury nadprzewodnika Tl-2234 nie ma jednolitego charakteru w temperaturach niskich oraz bliskich temperaturze krytycznej. Można zaobserwować wyraźną zmianę krzywizny w temperaturach około 100 K. Jednakże, podstawowa zależność $J_c(T)$ dana wzorem (3.13) bardzo dobrze opisuje ten przebieg lecz przy 100 K następuje zmiana wykładnika n z wartości > 1 na wartość < 1 w miarę obniżania się temperatury. Prawdopodobnie jest to związane z procesami topnienia sieci worteksów w tej próbce blisko T_c . (rys.4.32 i 4.33).

13. Głębokości wnikania pola magnetycznego do próbek talowych wyznaczono używając dwóch metod 1) z pomiarów maksimum sygnału $\chi'(T)$ w temperaturach 80 – 83 K, wyniki przedstawiono w Tab . 4.4. dla próbek talowych i Tab. 4.5 dla bizmutowych (str 154-155) oraz 2) z dopasowania tej części temperaturowej zależności podatności dyspersyjnej, dla której podatność absorpcyjna wykazuje zerową wartość (zob. opis metody, rozdz. 3.4.2.5) i formułę $\lambda(T)$ daną zależnością (3.18) wyprowadzoną w oparciu o model dwucieczowy (Tab.4.6. na str 162).

Pracę kończą poniżej zebrane **Wnioski, Literatura, Dodatki A i B** oraz **Spis publikacji** z udziałem autora, które dotyczą tematyki doktoratu.

5.2. Wnioski.

5.2.1. Wnioski szczegółowe (numerowane w tekście pracy)

Wniosek dotyczący jakości próbek: Przedstawione widma rentgenowskie, mikrofotografie oraz pomiary składu metodą EDX (rozdz. 2) umożliwiły dobrą charakterystykę strukturalną i mikrostrukturalną oraz wyznaczenie rozmiarów ziaren badanych nadprzewodników.

Wniosek 1. Zachowanie krzywych namagnesowania można wytłumaczyć zanikiem ekranowania pola magnetycznego przez coraz mniejsze ziarna, w miarę jak ich rozmiary stawały się coraz bardziej porównywalne do głębokości wnikania pola magnetycznego do ziaren (str. 93).

Wniosek 2. Zmiana kształtu krzywych namagnesowania nadprzewodnika bizmutowego o ziarnach orientowanych wysokim ciśnieniem w zależności od orientacji próbki względem pola świadczy o znacznej anizotropii wnikania pola do tego nadprzewodnika (rys.4.4).

Wniosek 3. W pomiarach namagnesowania nadprzewodników wysokotemperaturowych, krzywą namagnesowania odzwierciedlającą procesy związane z wnikaniem pola magnetycznego jedynie do obszarów między-ziarnowych, można otrzymać przemiatając polem zewnętrznym do takich wartości, w których ziarna są w stanie ekranować pole i nie następuje jeszcze wnikanie pola do ziaren. (str 100).

Wniosek 4: Widoczny spadek sygnału w pomiarach podatności dynamicznej dla próbek o coraz mniejszej grubości nie jest więc związany z ubytkiem masy próbki, lecz brakiem pełnego ekranowania pola magnetycznego w cienkich próbkach o grubościach na tyle małych, że widoczne są efekty związane z głębokością wnikania λ (rys. 4.13 str. 117 i rys. 4.14. a i b str. 31).

Wniosek 5: Prądy krytyczne wyznaczone metodą podatności ac pozostają w dobrej zgodności z wynikami pomiarów przeprowadzanych innymi metodami w próbkach o grubości rzędu 1 mm i większej (np. tak jak dla próbek serii uranowej: Tab. 4.1, str. 114).

Wniosek 6: Monokryształ można w takich pomiarach traktować jako złożenie wielu warstw nadprzewodzących, pomiędzy którymi pole magnetyczne dość swobodnie przenika próbkę ze względu na małe wartości krytyczne prądów prostopadłych do płaszczyzn a - b (str 123).

Wniosek 7 + Wniosek 8: Z obserwacji maksimum podatności absorpcyjnej przy różnych orientacjach próbki względem pola magnetycznego dla próbek bizmutowych stwierdzono, iż prądy krytyczne międzyziarnowe płynące równoległe do płaszczyzn (a,b) mają wyższe wartości od płynących prostopadła do tych płaszczyzn. (str 133, rys 4.22 i Tabela 4.2 na str. 134).

Wniosek praktyczny 9: Próbki orientowane i jednofazowe mogą bardziej nadawać się do zastosowań na druty nadprzewodzące. (str. 134)

Wniosek 10. Zależność gęstości prądu krytycznego od temperatury nadprzewodnika Tl-2234 nie ma jednolitego charakteru w temperaturach niskich oraz bliskich temperaturze krytycznej (rys 4.32). Można zaobserwować wyraźną zmianę krzywizny w temperaturach około 100 K. Prawdopodobnie związane jest to z procesami topnienia sieci worteksów w tej próbce blisko T_c .

Wniosek 11: Potwierdzono, że zależność temperaturową gęstości prądów krytycznych obszarów międzyziarnowych i ziarn można opisać zależnością (1.62) $J_c(T) = J_c(0) (1 - T/T_c)^n$ w całym zakresie temperatur z $n > 1$ dla wysokich i $n < 1$ dla niskich temperatur (rys.4.33).

Wniosek 12: Zobserwowany wzrost gęstości prądów krytycznych przechodząc od próbek

ceramicznych poprzez taśmy do warstw jest prawdopodobnie spowodowany „wzmocnieniem” właściwości nadprzewodzących obszarów między-ziarnowych.

Wniosek 13 (podsumowujący prądy krytyczne):

Zmniejszenie grubości nadprzewodników do rozmiaru rzędu dziesiątych części milimetra, skutkuje zauważalnym wzrostem gęstości prądu krytycznego wyznaczonej metodą podatności zmiennoprądowej ((rozd. 4.2.3) oraz Tab 4.3 na str. 151). Prądy krytyczne są wyższe w próbkach o drobniejszych ziarnach (por. np. Tabela 3.5 w [58] s. 47). W taśmach nadprzewodzących lub warstwach produkowanych metodą sitodruku na ogół granulacja jest drobna co wynika ze specyfiki produkcji tych próbek. Innym ważnym czynnikiem, jest stopień uporządkowania ziaren – nie tylko jednorodność samych ziaren, ale także jednorodne, dobrze zdefiniowane złącza warunkują dobre właściwości transportowe nadprzewodników. Na końcu należy wymienić czynnik związany z rozmiarem próbki nadprzewodzącej. Ogólnie znany jest fakt, że w cienkich próbkach zarówno pola krytyczne nadprzewodników, jak prądy krytyczne mają większe wartości (por. np. [P2, P3]). Pomiary pokazały też, że pole magnetyczne w mniejszym stopniu osłabia prądy krytyczne w warstwach, jeśli jest przyłożone równoległe do powierzchni warstwy niż w przypadku kiedy skierowane jest prostopadle, co może mieć znaczenie przy zastosowaniu tych materiałów, głównie cienkich taśm nadprzewodzących, do produkcji magnesów nadprzewodzących.

Wniosek 14: Na podstawie otrzymanych wyników λ , Tabela 4.4 i 4.5, wskazujących, że wartości głębokości wnikania do próbki litej są około jeden rząd wielkości większe niż głębokości wnikania do ziaren, i są porównywalne z typowymi rozmiarami ziaren w próbce, można przypuszczać, że bezstratne ekranowanie pola magnetycznego przez prądy nadprzewodzące w nadprzewodnikach ceramicznych odbywa się do głębokości pierwszej warstwy ziaren pod powierzchnią próbki.

Wniosek 15: Wartości głębokości wnikania zebrane w Tabeli 4.5 dla próbek bizmutowych orientowanych wskazują na istnienie anizotropii głębokości wnikania pola magnetycznego λ .

Wniosek 16: Dobre dopasowanie temperaturowej zależności podatności do punktów niskotemperaturowych pozwala przypuszczać, że głębokość wnikania pola magnetycznego $\lambda(0)$ wyznaczona tą metodą (metoda 2) może dawać najbardziej wiarygodne wartości najlepiej przybliżać wartości rzeczywiste (str. 163).

5.2.2. Wnioski podsumowujące.

Pierwsze dwa dotyczą mechanizmów wnikania pola magnetycznego, trzeci dotyczy prądów krytycznych.

1. Zaobserwowano dwa mechanizmy wnikania pola magnetycznego do nadprzewodników wysokotemperaturowych. Pierwszym z nich jest **klasyczne wnikanie pola magnetycznego w stanie Meissnera na głębokość λ** , charakterystyczną dla danego materiału i zależną od temperatury próbki. W zbadanych próbkach jej wartość wyznaczona z pomiarów podatności wynosiła od kilku do kilkunastu mikrometrów, była mniej więcej o jeden rząd wielkości większa niż głębokość wnikania pola magnetycznego do ziaren i była porównywalna do typowych rozmiarów ziaren w nadprzewodnikach ceramicznych. Pozwala to wysunąć przypuszczenie, że prądy ekranujące słabe pola magnetyczne płyną w próbce w pierwszej warstwie ziaren ułożonych pod powierzchnią próbki. Ziarnista budowa nadprzewodników powoduje, że głębokość wnikania pola do próbki może zatem nie być jednorodna przy powierzchni próbki [50] i te wartości, które otrzymano należy traktować jako uśrednione. W próbkach o ziarnach zorientowanych pod wysokim ciśnieniem, nie tylko prądy krytyczne, ale także głębokości wnikania do litej próbki wykazują zauważalną anizotropię.

Ten mechanizm wnikania pola magnetycznego ujawnia się w małych polach magnetycznych i przede wszystkim w niskich temperaturach, nie jest związany ze stratami energii prądów ekranujących.

2. W wyższych temperaturach oraz wyższych polach magnetycznych (powyżej pierwszego pola krytycznego próbki) próbka przechodzi do **stanu mieszanego i wnikanie pola magnetycznego odbywa się poprzez ruch worteksów do centrum próbki**. Procesy te związane są ze stratami energii i można je opisać w ramach modelu stanu krytycznego. W swojej klasycznej postaci (czyli tzw. model Bean'a) model ten może być z powodzeniem zastosowany do wyznaczenia gęstości prądów krytycznych próbek ceramicznych. Wynika to z tego, że przy typowych grubościach próbek ceramicznych, ok. 1 mm, tzw. pola pełnej penetracji nie są wysokie i sięgają od kilku do kilkunastu erstedów w 77 K.

3. Wartości zmierzonych **prądów krytycznych** w badanych grupach nadprzewodników wynosiły : dla próbek litych w granicach 10^2 - 10^3 A/cm² w temperaturze 78 K, dla taśm nadprzewodzących odpowiedni rząd wielkości to 10^4 A/cm². Najwyższe gęstości prądów krytycznych stwierdzono w warstwach nadprzewodzących (pow.100 kA/cm²). Stwierdzono, że na wielkość prądów krytycznych wpływa sposób preparatyki próbek, kształt i wielkość ziaren, oraz stopień ich uporządkowania.. Wpływ na wielkość prądów krytycznych może mieć także czynnik geometryczny – większe prądy krytyczne mają próbki o małej grubości, o przekroju poprzecznym, w którym jeden z wymiarów jest znacznie mniejszy od drugiego.

Literatura:

1. J. Georg Bednorz, K. Alex Müller, *Zeitschrift für Physik B*. Vol. **64** (Sept. 1986) 189
2. H. Kamerlingh Onnes, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden. Suppl.* **29** (Nov. 1911)
3. Meissner W., Ochsenfeld R. *Zjawisko wypychania pola magnetycznego z wnętrza nadprzewodników*, *Naturwissenschaften* **21** (1933) 787
4. Kołodziejczyk, A. Kozłowski, J. Chmiś, R. Zalecki, T. Ścieżor, Z. Tarnawski, W. Woch, *Electronic Properties of DyBa₂Cu₃O₇ from Critical Fields and Specific Heat Studies*, *Acta Phys. Pol.* **A84**, 127 (1993)
5. K. I. Wysokiński, *Nadprzewodnictwo - pierwsze 100 lat*, *Postępy Fizyki* **5** (2011) 222
6. J. R. Gavaler et al., *Applied Physics Letters* **23** (1973) 480
7. M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908
8. Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H, Iron-based layered superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x=0.05–0.12) with T_c=26 K. *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 3296
9. Fong-Chi Hsu et al., *Superconductivity in the PbO-type structure α-FeSe*, *PNAS* September 23, 105 (2008) 14262 Institute of Physics, Academia Sinica, Taipei, Taiwan
10. Parasharam Maruti Shirage et al, *Superconductivity at 26 K in (Ca_{1-x}Na_x)Fe₂As₂*, The Japan Society of Applied Physics published online August 1, 2008, Tsukuba, Ibaraki
11. Jiangang Guo et al, *Superconductivity in the iron selenide K_xFe₂Se₂ (0<x<1.0)*, *Phys. Rev. B* **82**, 180520R (2010)
12. C. J. Gorter i H. G. B. Casimir, *Phys. Z.* **35** (1934) 963
13. C. J. Gorter i H. G. B. Casimir, *Z. Tech. Phys.* **15** (1934) 539.
14. F. London, H. London, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **149** (1935) 71
15. L. Krusin-Elbaum, R. L. Greene, F. Holtzberg, A. P. Malozemoff i Y. Yeshurun, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 217
16. A. A. Abrikosov, *Zh. Exp. Teor. Fiz.* **32** (1957) 1442
17. J. Matricon, *Physics Lett.* **9** (1964) 289
18. A. L. Fetter, *Phy. Rev.* **147** (1966) 153
19. Y. B. Kim and M. J. Stephen „Superconductivity” R. D. Parkes, Nowy Jork, 1969, Vol 2
20. E. H. Brandt, *Z. Phys. B* **80** (1990) 167

21. G. Ries, H. W. Neumuller, R. Bush, P. Kummeth, M. Leghissa, P. Schmitt i G. Seamann-Ischenko, J. Alloys Compounds **72** (1993) 1268
22. G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin i V. M. Vinkokur, Rev. Mad. Phys. **66** (1995) 1125
23. J. Lowell, Cryogenics, **11** (1972) 298
24. C. P. Bean, Phys. Rev. Lett. **8** (1962) 250
25. C. P. Bean, Rev. Mod. Phys. **36** (1964) 31
26. H. London, Phys. Lett. **6** (1963) 162
27. K. Mendelssohn, Proc. Roy. Soc. (London) **A152** (1935) 34
28. R. W. Shaw i D. E. Mapother, Phys. Re. **118** (1960) 1474
29. D. -X. Chen, J. Nogues and K. V. Rao, *A.c. susceptibility and intergranular critical current density of high T_c superconductors*, Cryogenics **29**, 800, (1989)
30. C.Y.Lee and Y.H.Kao, Physica C241, (1995) 167
31. P. W. Anderson and Y. B. Kim, *Hard Superconductivity: Theory of the Motion of Abrikosov Flux Lines*, Rev.Mod,Phys.**36**, 39 (1964)
32. P. W. Anderson, phys. Rev. Lett. **9** (1962) 309
33. Y.B.Kim, C.F. Hempstead, A.R. Strnad, *Magnetization and Critical Supercurrents*, Phys. Rev. **129** (No 2), 528 (1964),
34. D. Shi, M. Xu, A. Umezawa, R.F. Fox, Phys. Rev. B **42** (1990) 2062
35. H.A. Ullmaier, R.H. Kernohan, Phys. Stat. Sol. **17** (1966) K223
36. W.A. Feitz, M.R. Beasley, J. Sicox, W.W. Webb, Phys. Rev. A 136 (1964) 335
37. V. L. Ginzburg, L. D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **20** (1950) 576
38. A.A. Abrikosov, J.E.T.P. **35** (1958)1558
39. A.A. Abrikosov, J.E.T.P. **36** (1959) 319
40. L.P. Gorkov, J.E.T.P. **36** (1959) 1918
41. Orlando, E.J.McNiff, S.Foner, , Phys.Rev.B**19** (1979) 4545
42. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schieffer, Phys. Rev. **108** (1957) 1175
43. J. Spałek, Acta Phys. Polon., A **121** (2012) 764
44. J.E. Hirsch, Phys. Rev. B, **68** (2003) 184502
45. J.E. Hirsch, Europhys. Lett. **81** (2008) 67003
46. L. N. Cooper, Phys. Rev. **104** (1956) 1189
47. H. Fröhlich, Phys. Rev. **79** (1950) 845
48. B. D. Josephson, Phys. Lett. **1** (1962) 251
49. D. N. Langenbberg, D. J. Scalapino, B. N. Taylor, Proc. IEEE **54** (1966) 560

50. G. Deutscher, *Short Coherence Length and Granular Effects in Conventional and High T_c Superconductors*, Springer Series in Solid –State Sciences, Vol. **90** , p. 174 (1990)
51. H. Shaked, P.M. Keane, J.C. Rodriguez, F.F. Owen, R.L. Hitterman and J.D. Jorgensen, *Crystal Structures of the High- T_c* , Physica C, special edition, Elsevier (1994)
52. Gerhard Gritzner, *Structure, preparation and characterization of polycrystalline high-temperature cuprate superconductors*, Advanced Studies on Superconducting Engineering-Eger, The Supertech Consortium, Hungary (2000) p.9
53. K. Watanabe, K. Noto, H. Morita, H. Fujimori, K. Mizuno, T. Aomine, B. Ni, T. Matsushita, K. Yamafuji, Y. Muto, Cryogenics, **29** (1989) 263
54. Y. Yang, C. Beduz, S. P. Ashworth, Cryogenics, **30** (1990) 618
55. M. Majoroš, M. Polák, V. Štrbik, Š. Beňačka, Š. Chromiak, F. Hanic, V. Plecháček, Supercond. Sci. Technol. **3** (1990) 227
56. F. A. List, D. M. Kroeger, V. Selvamanickam, Physica C, **275** (1997) 220
57. M. Mahel, J. Pivarč, Physica C, **308** (1998) 147
58. J. Niewolski, *Magnetoabsorpcja mikrofal wysokotemperaturowych nadprzewodników* (AGH 2000), praca doktorska
59. H. B. Sun, G. J. Russel, K. N. R. Taylor, Physica C, **243** (1995) 139.
60. Y. Kim, Q. H. Lam, C. D. Jeffries, Phys. Rev. B, **43** (1991) 11404
61. J. E. Evetts, B. A. Glowacki, Cryogenics **28** (1988) 641
62. E. Altshuler, J. Musa, J. Barroso, A. R. R. Papa, V. Venegas, Cryogenics, **33** (1993) 308
63. K. H. Müller, D. N. Matthews, Physica C, **206** (1993) 275
64. K. H. Müller, C. Adrikidis, Y. C. Guo, Phys. Rev. B, **55** (1997) 630
65. G. Waysand, Europhys. Lett. **5** (1988) 73
66. M. L. Hodgdon, R. Navarro, L. J. Campbell, Europhys. Lett. **16** (1991) 677
67. Y. Korniyushin, U. Yaron, Physica C, **207** (1993) 273
68. Y. Noguchi, S. Ohara, B. Huybrechts, M. Takata, J. Appl. Phys. **78** (1995)
69. U. Yaron., Y. Korniyushin, I. Felner, Phys. Rev. B, **46** (1992) 14823
70. R. Navarro, L. J. Campbell, Supercond. Sci. Technol. **5** (1992) S121
71. D. X. Chen, R. W. Cross, A. Sanchez, Cryogenics, **33** (1993) 695
72. Kunihiro Oka, M.J.V. Menken, Z. Tarnawski, A.A. Menovsky, A.M. Moe, T.S. Han, Hiromi Unoki, Toshimitsu Ito, Yorio Ohashi, *Crystal growth of $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ by the*

- travelling-solvent floating-zone method*, Journ. of Cryst. Growth Vol. **137** Issues 3-4 (1994) 479
73. G. Triscone, A. Junod, R. E. Gladyshevskii, *Magnetic and thermal properties of the 116 K superconductor Tl-1223* Physica C **264** (1996) 233-249
 74. K. Bernhard, G. Gritzner, X.-Z. Wang and D. Bäuerle, J. Solid State Chem., **86** (1990) 293
 75. K. Kellner, X.-Z. Wang, G. Gritzner and D. Bäuerle, Physica C, **173** (1991) 208
 76. G. Gritzner and K. Bernhard, Physica C, 181 (1991) 201
 77. W. König and G. Gritzner, Physica C, **202** (1992) 37
 78. W. König, G. Gritzner, P. Diko, J. Kovác and M. Timko, J. Mater. Chem., **5** (1995) 879
 79. A. Wagner and G. Gritzner, Supercond. Sci. Technol., **7** (1994) 89
 80. T. Kamo, T. Toi, A. Soeta, T. Yuasa, N. Inoue, K. Aihara and S. Matsuda, Appl. Phys. Lett., **59** (1991) 3186
 81. M.A.Subramanian, C.C. Torardi, J. Gopalakrishnan, P.L. Gai, J.C. Calabrese, T.R. Askew, R.B. Flippen and A.W. Sleight, Science, **242** (1988) 249
 82. R.S. Liu, S.F. Hu, D.A. Jefferson and P.P. Edwards, Physica C, **198** (1992) 318
 83. O. Inoue, S. Adachi and S. Kawashima, Jpn. Journ. Appl. Phys., **28** (1989) L1167
 84. Z.F. Ren and J.H. Wang, Physica C, **216** (1993) 199
 85. Y. Torri, H. Takei and K. Tada, Jpn. Journ. Appl. Phys., **28** (1989) L2192
 86. W. T. König i G. Gritzner, Physica C **294** (1998) 225
 87. M. Mair, W. T. König i G. Gritzner, Supercond. Sci. Technol, **8** (1995) 894
 88. R. Zalecki, A. Kołodziejczyk, J. Chmista, W. König, G. Gritzner, Physica C, **341-348** (2000) 2049
 89. O. Heiml, W.T. König and G. Gritzner, Supercond. Sci. Technol. **13** (2000) 391
 90. O. Heiml, W. T. König and G. Gritzner, Physica C **341-348** (2000) 2397
 91. J. Prazuch, W.T. König, G. Gritzner, K. Przybylski Physica C **331** (2000) 227
 92. O. Heiml, G. Gritzner, Supercond. Sci. Technol. **15** (2002) 956
 93. O. Heiml, G. Gritzner, S. Tönies, H.W. Weber, J. Kečkéš, B. Ortner, Supercond. Sci. Technol. **15** (2002) 1592
 94. M. Jergel, Supercond. Sci. Technol. **8** (1995) 67
 95. W.M. Woch, R. Zalecki, A. Kołodziejczyk, O. Heiml, G. Gritzner, *Temperature and field dependence of critical currents, resistances and irreversibility fields of a*

(Tl_{0.6}Pb_{0.24}Bi_{0.16})(Ba_{0.1}Sr_{0.9})₂Ca₂Cu₃O_y film on single-crystalline lanthanum aluminate
Physica C **434** (2006) 17

96. H. Lotgering, Inorg. Nucl. Chem. **9** (1959) 113
97. R.S. Liu, S.F. Hu, D.A. Jefferson und P.P. Edwards, *Physica C* **198** (1992) 318
98. H.T. Peng, Q.J. Peng, X. Y. Lung, S.H. Zhou, Z.W. Qi, Y.S. Wu, J.P. Chen, Y. Zhong, B.S. Cui, J.R. Fang und G.H. Cav, *Supercond. Sci. Technol.* **6** (1993) 790
99. W. Tokarz, *Namagnesowanie i prądy krytyczne w wysokotemperaturowych nadprzewodnikach* (AGH 2001), praca doktorska
100. W. König, Dissertation, Kepler Universität Linz (1998)
101. M. Karppinen, A. Fukuoka, T. Kaneko and H. Yamauchi, *Supercond. Sci. Tech.*, **6** (1993) 265
102. A. Fukuoka, M. Karppinen, M. Itoch, K. Hamada and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 12795
103. J. Chmista, *Wpływ technologii na podstawowe właściwości fizyczne wysokotemperaturowych nadprzewodników typu Y-Ba-Cu-O*, (AGH 1991), praca doktorska
104. Kołodziejczyk A., Sarkissian B.V.B., Coles B.R., "Magnetism and superconductivity in a transition metal compound Y₄Co₃", *J.Phys.F: Metal Phys.* **10** (1980) L333 + *Phys.Rev.B*
105. Allan H. Morrish, *Fizyczne podstawy magnetyzmu*, PWN Warszawa (1970)
106. Paweł Niedziela, „Komputeryzacja stanowiska do pomiaru podatności metodą zmiennoprądową“, (AGH 1999), praca magisterska
107. Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen II Bd*, 9 teil (1962)
108. J.R. Clem, B. Bumble, S.I. Raider, W.J. Gallagher and Y.C. Shih, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 6637
109. Kołodziejczyk, R. Zalecki, J. Chmista, G. Gritzner, W. König and M. Mair, *Microstructure and critical currents of Bi- and Tl- based high-temperature superconductors*, Proc. of 3rd Japanese- Central European Joint Workshop on Modelling and Simulation of Non-linear Engineering Systems and Related Phenomena, eds. M. Mahel, M. Uesaka, E. Ušák. Bratislava, 28-30 September (1998), Comenius University Press, Bratislava (1999), p.169
110. Zalecki R., Chmista J., König W., Kołodziejczyk A., Gritzner G., *AC susceptibility and critical currents of thallium and mercury based high-temperature superconductors*, *Mol. Phys. Rep.*, **34/1** (2001) 153

111. W.M.Woch, *Właściwości elektryczne, magnetyczne i prądy krytyczne nadprzewodników talowych* (AGH 2011), rozprawa habilitacyjna
112. H. Jones, L. Cowey and D. Dew-Hughes, *Contact problems in J_c measurements on high T_c superconductors*, Cryogenics 1989, Vol. **29**, 795
113. R. Zalecki, A. Kołodziejczyk, O. Heimpl and G. Gritzner, Acta Phys. Polon. A Vol. **109** (2006) 669-674, *Temperature and Magnetic Field Dependences of Critical Current of Thallium-Based Superconducting Films*
114. R. Zalecki, A. Kołodziejczyk, O. Heimpl and G. Gritzner, *Temperature and Magnetic Field Dependences of Critical Current of Thallium-Based Superconducting Films*, Acta Phys. Polon. A Vol. **109** (2006) 669
115. A. Porch, J. R. Cooper, D. N. Zheng, J. R. Waldram, A. M. Campbell and P. A. Freeman, *Temperature dependent magnetic penetration depth of Co and Zn doped $YBa_2Cu_3O_7$ obtained from the AC susceptibility of magnetically aligned powders*, Physica C **214** (1993) 350
116. A. J. Zaleski and J. Klamut, *Influence of Ni and Zn substitution on anisotropy of the penetration depth in $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$* , Phys. Rev. B Vol. **59**, No. 21 (1999) 14023 – 14030
117. Zalecki R., Kołodziejczyk A., Chmist J., König W., Gritzner G., *Intergrain magnetic properties and critical currents of Tl-1223 bulk and tape superconductors*, Physica C **341 – 348** (2000) 2049
118. Kołodziejczyk, R. Zalecki, J. Chmist, G. Gritzner, W. König and M. Mair, *Intergrain microstructure, magnetic properties and critical currents of Bi- and Tl-based high – temperature superconductors*, Materials Science Bull., **104** (1998) 1226
119. Zalecki R., Kołodziejczyk A., Chmist J., König W., Gritzner G., *Intergrain magnetic properties and critical currents of Tl-1223 bulk and tape superconductors*, Physica C **341 – 348** (2000) 2049 – 2050
120. Ren Y.R., Weinstein R. and Sawh R.P., Physica C **282** (1997) 2275
121. Ren Y.R., Weinstein R., Sawh R.P. and Liu J.X., Physica C **282** (1997) 2301
122. Sawh R.P., Ren Y., Weinstein R., Henning W. and Nemoto T., Physica C **305** (1998) 159
123. Eisterer M., Tönies S., Novak W., Weber H. W., Weinstein R. and Shaw R., Supercond. Sci. Technol. **11** (1998) 1001

124. Shulz G.W., Klein C., Weber H.W., Moss S., Zeng R., Dou S.H., Sawh R., Ren Y. and Weinstein R., *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 3935
125. Tönies S., Weber H.W., Milliken D., Guo Y.C., Duo S.X., Gandini A., Sawh R., Ren Y. and Weinstein R., *Physica C*
126. M. Eder, G. Gritzner, *Uranium doped thallium-1223 superconductors*, *Supercond. Sci. Technol.* **13** (2000) 1302
127. A. Raboutou, P. Peyral, J. Josenblatt, C. Lebeau, O. Pena, A. Perrin, C. Perrin and M. Sergent, *Europhys. Lett.*, **4** (11 – 1987) 1321
128. D.Y. Jeong, M. H. Sohn, *High J_c 's observed in just-rolled Tl-1223/Ag tapes prepared using a $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.6}Ca_2Cu_3O_z$ composition*, *Physica C* **297** (1998) 192-200
129. S. Tönies, H.W. Weber, G. Gritzner, O. Heiml, M. Eder, *Physica C* **372-376** (2002) 755
130. W. M. Woch, R. Zalecki, A. Kołodziejczyk, C. Deinhofer, G. Gritzner, *Critical currents of $(Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Sr_{0.85}Ba_{0.15})_2Ca_2Cu_3O_z$* , *Journ. of Alloys and Comp* **442** (2007) 209
131. W. M. Woch, W. Tokarz, R. Zalecki, A. Kołodziejczyk, C. Deinhofer, G. Gritzner, *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 025004 (7pp)
132. W. M. Woch, R. Zalecki, A. Kołodziejczyk, H. Sudra and G. Gritzner, *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 085002 (7pp)
133. J.F. Kwak, E.L. Venturini, R. J. Baughman, B. Morosin and D.S. Ginley, *Cryogenics* Vol. **29** (1989) 291

Podręczniki:

- P1.** M. Cyrot, D. Pavuna, *Wstęp do nadprzewodnictwa. Nadprzewodniki wysokotemperaturowe*. Wydawnictwo naukowe PWN Warszawa 1996
- P2.** J. Stankowski, B. Czyżak, *Nadprzewodnictwo*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa 1994
- P3.** A. C. Rose-Iness, E. H. Roderick, *Nadprzewodnictwo*, PWN Warszawa 1973
- P4.** Burns, *High-Temperature Superconductivity. An Introduction*, Academic Press, Inc. (1992)
- P5.** J.R. Schrieffer, J. S. Brooks, *Handbook of High -Temperature Superconductivity*, 2007 Springer Science + Business Media, LLC.
- P6.** M. Tinkham, *Introduction to superconductivity*, McGraw-Hill, New York (1975)

Dodatek A. Zasada pomiaru podatności dynamicznej i opis aparatury.

Zasada działania układu podatności:

Jeżeli przez cewkę nadawczą (2 na rys. 3.1) przepływnie prąd zmienny:

$$I = I_0 \cos \omega t \quad (\text{A.1})$$

to w cewkach odbiorczych (3) indukują się siły elektromotoryczne (SEM) indukcji wzajemnej:

$$\varepsilon_1 = M_1 \frac{dI}{dt} \quad \text{oraz} \quad \varepsilon_2 = M_2 \frac{dI}{dt} \quad (\text{A.2})$$

gdzie:

M_1 i M_2 – współczynniki indukcji wzajemnej

I – prąd płynący przez cewkę (2)

Współczynniki indukcji wzajemnej wynoszą:

$$M_i = A \mu_i \cdot n_n \cdot n_i \quad (\text{A.3})$$

gdzie:

A – współczynnik geometryczny zależny od wymiarów cewek i ich wzajemnej odległości (taki sam dla obu cewek)

n_n – ilość zwojów cewki nadawczej (2)

$n_i = n_1 = n_2 = n$ – równe ilości zwojów cewek odbiorczych (3)

$\mu_i = 1 + 4\pi\chi_i$ - przenikalność magnetyczna ośrodka wewnątrz cewek (3)

χ_i - podatność magnetyczna ośrodka cewki i -tej

Gdy w cewce (3) nie ma próbki ($\mu_2=1$), wyindukowane SEM są równe:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = A n_n n I_0 \omega \sin \omega t \quad (\text{A.4})$$

Po włożeniu próbki do jednej z cewek (np. do pierwszej: $\chi_1 = \chi$), wyindukowana SEM wynosi:

$$\varepsilon_1 = A(1 + 4\pi\chi) n_n \cdot n I_0 \omega \sin \omega t \quad (\text{A.5})$$

Ponieważ sygnały od cewek (3) są odejmowane przy detekcji fazoczułej, SEM ε_1 i ε_2 zostają przesunięte w fazie o 180° i wypadkowa SEM wynosi:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 4\pi A \chi n_n n I_0 \omega \sin \omega t \quad (\text{A.6})$$

ε jest proporcjonalna do χ .

Namagnesowanie próbki może opóźnić się w fazie w stosunku do zmiennego pola magnetycznego wytworzonego przez cewkę nadawczą (2) w obszarze próbki, co odpowiada zespolonej wartości podatności:

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (\text{A.7})$$

gdzie χ' i χ'' są składowymi podatności dynamicznej odpowiednio dyspersyjną oraz absorpcyjną.

Z zależności (A.6) oraz (A.7) wynika, iż:

$$\varepsilon = 4\pi A n_n (\chi' I_0 \omega \sin \omega t - \chi'' I_0 \omega \sin(\omega t + 90^\circ)) \quad (\text{A.8})$$

W związku z tym, przy detekcji fazoczułej mierzone napięcie jest równe:

$$U_1 = k\chi' I_0 \omega \sin \omega t \quad (\text{A.9})$$

dla przesunięcia fazowego 0° między sygnałem nadawanym i sygnałem mierzonym, oraz:

$$U_2 = k\chi'' I_0 \omega \cos \omega t \quad (\text{A.10})$$

dla przesunięcia fazowego 90° między sygnałem nadawanym i sygnałem mierzonym.

Opis aparatury.

W skład aparatury (rys. 3.1) mierzącej podatność dynamiczną χ_{ac} wchodzi:

- 1) układ kriogeniczny (kriostat, termoregulator) zapewniający zmianę i stabilizację temperatury próbki
- 2) sonda pomiarowa w której umieszczona jest próbka
- 3) układ cewek nadawczych i cewka odbiorcza (czujnik pomiarowy)
- 4) układ pomiarowy (źródło zasilania, nanowoltomierz fazoczuły)
- 5) układ wytwarzający stałe pole magnetyczne
- 6) komputerowy system sterowania i zbierania danych (karta pomiarowa GPIB, magistrala GPIB, komputer, oprogramowanie)

Ad. 1)

Układ kriogeniczny składa się z kriostatu w którym odpowiednie komory napełniane są ciekłym azotem lub ciekłym helem, termometrów i termoregulatora służących do kontroli oraz mierzenia temperatury próbek. Kriostat helowy został wykonany w Zakładach Aparatury Kriogenicznej KRIOPAN we Wrocławiu. Najważniejszym jego elementem jest wkładka (kontrkriostat) umożliwiająca utrzymywanie dowolnego podciśnienia i dowolnej temperatury w komorze roboczej mimo zalania zewnętrznego obszaru cieczą kriogeniczną. Sonda wraz z próbką znajduje się w komorze roboczej. Może być umieszczona w próżni lub w gazie

obojętnym (najczęściej jest to azot lub hel). Obszar na zewnątrz od komory próbki jest zalany ciekłym azotem lub ciekłym helem, który zapewnia stabilizację temperaturową cewki nadawczej oraz cewek odbiorczych pomimo grzania próbki. Jeszcze bardziej na zewnątrz znajduje się kolejny obszar, w którym znajduje się nawinięta miedziana cewka będąca źródłem pola stałego - (1) na rys. (3.1.) Komory oddzielone są od siebie płaszczem próżniowym zapewniającym dobrą izolację termiczną poszczególnych komór oraz kriostatu od otoczenia. Szybkość chłodzenia próbki jest regulowana za pomocą zmian ciśnienia gazowego helu w komorze próbki i ewentualnie płaszczu próżniowym między komorami. Przy takim wariacie pracy kriostatu można zmieniać temperaturę próbki w zakresie od 4.2 do 300 K. Istnieje także możliwość pompowania par nad ciekłym helem lub azotem w komorze cewki nadawczej, przez co można obniżyć temperaturę próbki odpowiednio do 2.1 K lub do 54 K.

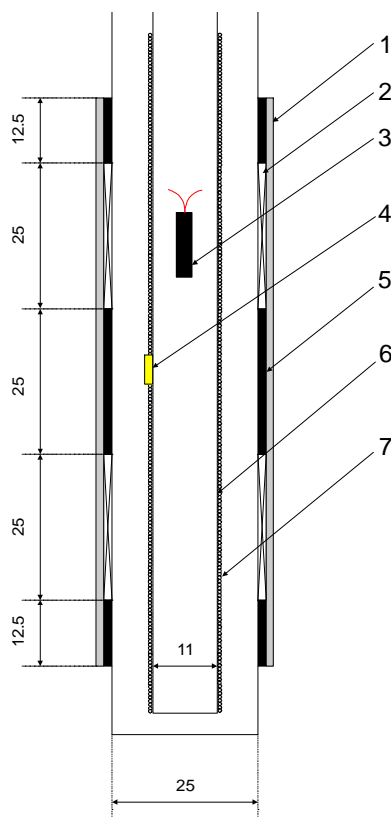
Stabilizację temperatury w czasie pomiarów zapewnia termoregulator LS 330 firmy Lake Shore, połączony z grzałką (4 – rys. 3.1) nawiniętą na rozciętą rurkę z mosiądzu. Jako czujnika temperatury kontrolnej, według której stabilizowana jest temperatura używa się diody TG120 (dioda AsGaAl) produkcji Lake Shore umieszczonej tuż obok grzałki (5 – rys. 3.1).

Ad.2) Sonda pomiarowa

Sondę pomiarową stanowi rurka wykonana ze stali nierdzewnej zakończona dokręcanym elementem – przejściówką wykonaną z pleksiglasu, do której dokręcany jest wymienny koszyczek (także z pleksiglasu) w którym umieszcza się badaną próbkę. Średnica wewnętrzna pojemnika na próbkę wynosi ok. 8 mm, natomiast długość próbki nie powinna być większa niż 2 cm (z reguły wymiary próbek mierzonych były znacznie mniejsze). Przez środek przejściówki wydrążono wewnętrzny kanalik, doprowadzający w pobliże próbki termoparę chromel-Fe + 7% Au (Lake Shore) mierzącą temperaturę próbki odczytywaną również przez kontroler LS 330. Czułość odczytu temperatury wynosi 0.01 K poniżej 200 K i 0.1 K powyżej 200 K.

Ad. 3) Układ cewek

Rysunek A.1 przedstawia czujnik pomiarowy, który stanowią cewka nadawcza (1) pola zmiennego oraz dwie mniejsze cewki odbiorcze (2). Obie cewki połączone są oddzielnie do wejść A, B nanowoltomierza fazoczułego w celu umożliwienia pomiarów metodą napięcia różnicowego ($A \setminus B$). Taki pomiar pozwala osiągnąć bardzo dużą czułość pomiarów, dzięki całkowitemu wyeliminowaniu sygnałów (a co za tym idzie również szumów) o częstotliwościach różnych od częstotliwości nadawczej. Cewki wykonane są z drutu miedzianego o średnicy $\phi = 0.12$ mm. Cewka nadawcza ma 10 warstw co daje łącznie około 8330 zwojów, zaś cewki odbiorcze mają po 12 warstw, co daje 2500 zwojów każda. Cewki odbiorcze przedzielone są rezoteksem (5).



Rys. A.1. Czujnik pomiarowy

Cewki nawinięte są na prózniejszczelnej rurze ze stali nierdzewnej. Od zewnątrz jest możliwość zalania cewek ciekłym azotem lub ciekłym helem. Taka konfiguracja zapewnia utrzymanie cewek w stałej temperaturze, bez względu na temperaturę próbki, która znajduje się wewnątrz stalowej rury. Ma to wpływ na większą stabilizację pomiaru

Ad.4) Układ pomiarowy

Podstawowym przyrządem jest nanowoltomierz fazoczuły Lock-in typu SR830 firmy Stanford Research umożliwiający jednoczesny, niezależny pomiar dwóch składowych napięcia: zgodnej w fazie z polem zmiennym, proporcjonalnej do części rzeczywistej podatności χ' oraz składowej przesuniętej o 90° proporcjonalnej do części urojonej χ'' . Źródłem napięcia sinusoidalnie zmiennego dla cewki nadawczej jest wbudowany w nanowoltomierz generator. Sygnał ten stanowi jednocześnie sygnał odniesienia dla pomiaru fazoczułego. Generator umożliwia podanie napięcia zmiennego o częstotliwości od 0.001 Hz do 102 kHz i amplitudzie do 5 V.

Prąd w cewce nadawczej mierzono woltomierzem Prema poprzez pomiar napięcia na oporniku wzorcowym.

Ad. 5) Układ wytwarzający stałe pole magnetyczne

Źródłem stałego pola magnetycznego była cewka z drutu miedzianego. Cewka wytwarza pole H , które w okolicy próbki zależy liniowo od prądu wg. formuły kalibracyjnej [103]:

$$H = 84.5 \cdot I \frac{Oe}{A} \quad (A.11)$$

Duże parowanie ciekłego azotu związane z nagrzewaniem się cewki sprawiało, że w praktyce nie stosowano się prądów powyżej 50 A, co dawało maksymalne użytkowe natężenie pola magnetycznego około 4200 Oe. Takie pola otrzymywano, jedynie na krótki czas pomiarowy. Z reguły przy dłuższych pomiarach stosowano pola dwa razy mniejsze. W strefie pomiarowej, tj. na długości 10 cm, zmiana natężenia pola magnetycznego wynosi 0.5 Oe dla prądu cewki 1 A, natomiast w obszarze próbki mniej niż 0.01 Oe [103].

Ad. 6) Komputerowy system sterownia i zbierania danych

W skład systemu sterowania wchodzi: komputer PC 486, karta pomiarowa GBIB typu PC II firmy National Instruments (wraz ze sterownikiem dla Windows 3.1) oraz niezbędne kable łączące kartę z urządzeniami. W ramach niniejszej pracy wykonano na nowo w całości oprogramowanie sterujące i przetwarzające dane pomiarowe. Program został napisany przy użyciu kompilatora Visual Basic 4.0 (wersja 16 bitowa) dla Windows 3.1. Program sterował tempem i zakresem zmian temperatury próbki oraz odczytywał napięcia na poszczególnych kanałach nanowoltomierza Lock – In oraz innych mierników. Odczyty te związane były z mierzonymi w czasie eksperymentu wielkościami fizycznymi. Program komputerowy obsługiwał pomiary podatności zmiennoprądowej, jak również pomiary oporu elektrycznego, które przeprowadzano na tym samym stanowisku wymiennie z pomiarami podatności. Bliższe szczegóły związane z oprogramowaniem można znaleźć w pozycji [106].

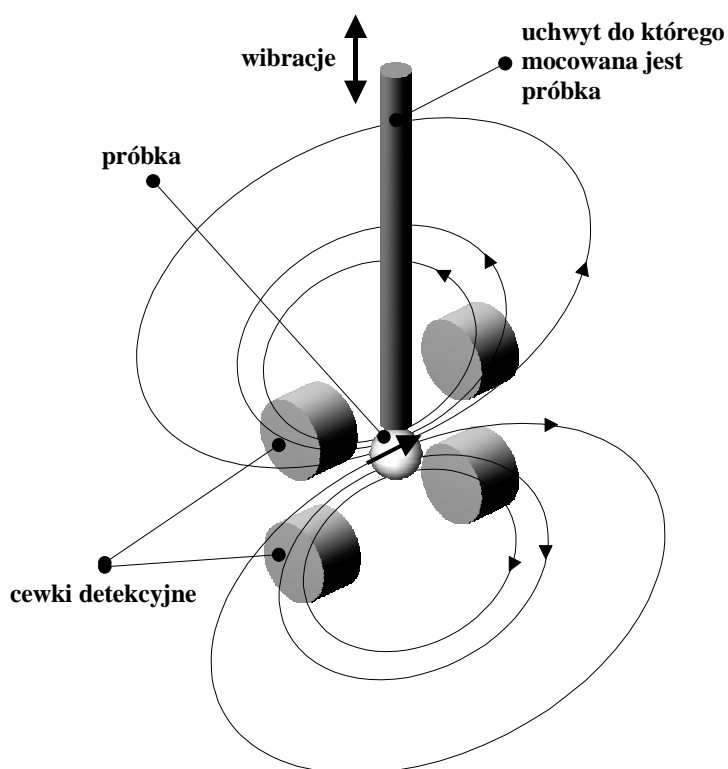
Dodatek B. Opis aparatury do pomiaru namagnesowania (w oparciu o pracę [99]).

W celu wyznaczenia zależności namagnesowania wysokotemperaturowych nadprzewodników od pola magnetycznego posłużono się magnetometrem wibracyjnym firmy LakeShore. W magnetometrze tym namagnesowanie mierzone jest w oparciu o prawo Faradaya:

$$\xi_{SEM} = -\frac{d\Phi_B}{dt},$$

gdzie ξ_{SEM} jest siłą elektromotoryczną, Φ_B strumieniem pola magnetycznego.

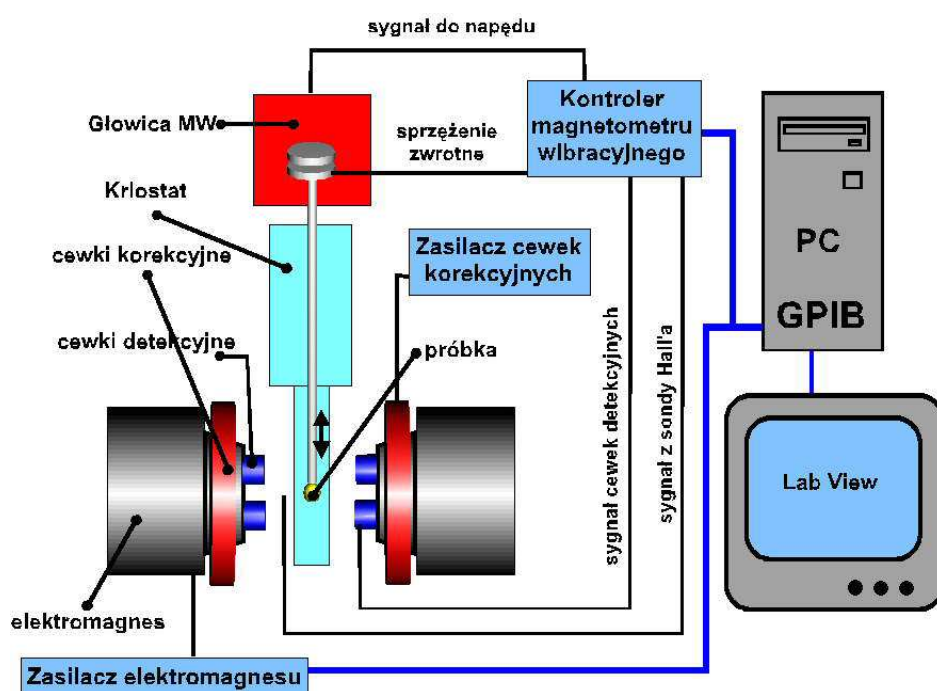
Zmienny strumień magnetyczny w Magnetometrze Wibracyjnym wytwarzany jest przez namagnesowaną próbkę poruszającą się harmonicznie pomiędzy cewkami detekcyjnymi (rys. B.1).



Rys. B.1. Schemat ideowy magnetometru wibracyjnego.

Zmiany strumienia magnetycznego przenikającego przez uzwojenia cewek detekcyjnych indukują siłę elektromotoryczną ξ_{SEM} proporcjonalną do namagnesowania próbki. Sygnał ten jest mierzony przez układ nanowoltomierza selektywnego, który jest

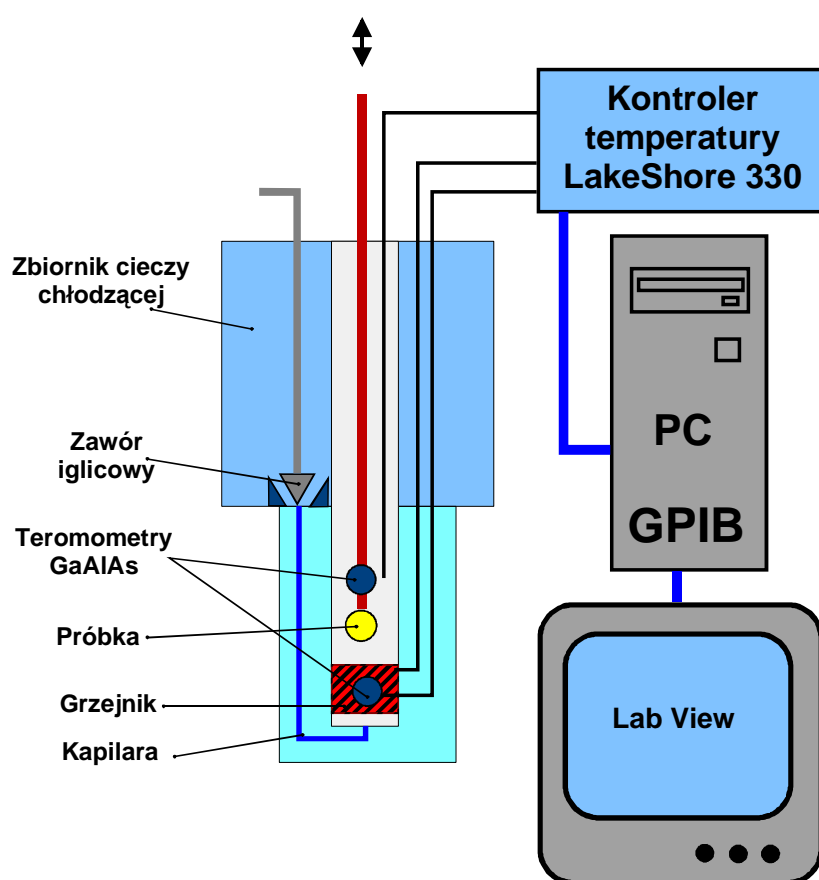
częścią kontrolera MW. W kontrolerze tym umieszczony jest układ do sterowania ruchem wibracyjnym próbki. W głowicy nadającej próbce wibracje zamontowany jest kondensator pełniący rolę detektora ruchu. Sygnał z kondensatora stanowi sygnał sprzężenia zwrotnego dla sygnału wprawiającego próbkę w ruch. Taki układ pozwala na niezależnienie, w szerokim zakresie, sygnału mierzonego od amplitudy i częstotliwości wibracji. Dodatkowo kontroler MW wyposażony jest w układ do pomiaru natężenia pola magnetycznego za pomocą sondy Hall'a. Pole magnetyczne wytwarzane jest w elektromagnesie z kobaltowymi nabiegownikami. Pomiędzy tymi nabiegownikami po wyłączeniu prądu pozostaje pole resztkowe. Pole to przeszkadzałoby w pomiarach namagnesowania nadprzewodników, dlatego też wykonano cewki korekcyjne Helmholtza o 420 zwojach z drutu miedzianego o średnicy 1mm, pozwalające zniwelować ten efekt. Cewki te zasilane są z precyzyjnego zasilacza miliamperowego. Na rysunku poniżej przedstawiony jest schemat układu pomiarowego.



Rysunek B.2. Schemat układu pomiarowego magnetometru wibracyjnego.

Układ był wyposażony w kriostat przepływowy firmy Janis, pozwalający na pomiary do 4,2 K. Schemat kriostatu pokazany jest na rys. (B.3). Ciecz kriogeniczna ze zbiornika przepływa kapilarą, poprzez zawór iglicowy, do wymiennika ciepła, na którym umieszczony jest grzejnik. Wytworzone w wymienniku pary opływają obszar próbki. W

celu ustalenia warunków przepływu nad zbiornikiem cieczy kriogenicznej utrzymywane jest stałe nadciśnienie. Prędkość przepływu cieczy kriogenicznej regulowana jest zaworem iglicowym. Temperaturę w obszarze próbki ustala się poprzez odpowiednie podgrzanie par opływających próbkę. Utrzymanie stałej temperatury sterowane jest za pomocą kontrolera temperatury firmy LakeShore. Do kontrolera podłączone są dwa termometry (diody GaAlAs), jeden zamocowany poniżej próbki na wymienniku ciepła i drugi zamocowany nad próbką w uchwycie próbki.



Rys.B.3. Układ kriogeniczny magnetometru wibracyjnego.

Kontroler magnetometru, kontroler temperatury i zasilacz elektromagnesu podłączone są do komputera PC poprzez interfejsy GPIB. Podłączenie to pozwoliło na oprogramowanie eksperymentu.

Lista publikacji autora dotyczących tematyki doktoratu.

1. W.M. Woch, A. Kołodziejczyk, T. Ścieżor, **R. Zalecki** and J. Chmista: *Hysteresis and Remanent Behavior of AC Susceptibility of $YBa_2Cu_3O_7$* , Mol. Phys. Reports 7 (1994) 200,
2. T. Ścieżor, **R. Zalecki**, W.M. Woch, J.Chmista, A. Kołodziejczyk, T. Brylewski and K. Przybylski: '*AC-Field and Frequency Dependence of the AC-Susceptibility of Sol-Gel $YBa_2Cu_3O_x$* ', Mol. Phys. Reports 7 (1994) 243,
3. **R. Zalecki**, A. Kołodziejczyk, A. Kozłowski, G. Gritzner, W. König, and M. Mair, *Specific Heat and Electron Photoemission of Tl-Ba-Ca-Cu-O (1223) High Temperature Superconductors*, Molecular Phys. Rep. 15/16, 255 (1996)
4. R. Zalecki, A. Kołodziejczyk, A. Kozłowski, G. Gritzner, and M. Mair, *Specific Heat and Magnetoresistance of Y-, Tl- and Bi type High Temperature Superconductors*, Acta Physica Polonica 91, 441 (1997)
5. A. Kołodziejczyk, **R. Zalecki**, A. Kozłowski, G. Gritzner, W. König and M. Mair, *Specific heat and electron photoemission of Pb- and Bi- doped Tl-(Ba,Sr)-Ca-Cu-O (1223) high-temperature superconductors*, Physica C, 282-287 (1997) 1423
6. A. Kołodziejczyk, **R. Zalecki**, J. Chmista, G. Gritzner, W. König and M. Mair, *Intergrain microstructure, magnetic properties and critical currents of Bi- and Tl-based high – temperature superconductors*, Materials Science Bull., 104 (1998) 1226,
7. Kołodziejczyk, **R. Zalecki**, J. Chmista , G. Gritzner, W. König and M. Mair, *Microstructure and critical currents of Bi- and Tl- based high-temperature superconductors*, Proc. of 3rd Japanese- Central European Joint Workshop on Modelling and Simulation of Non-linear Engineering Systems and Related Phenomena, eds. M. Mahel, M. Uesaka, E. Ušák. Bratislava, 28-30 September (1998), Comenius University Press, Bratislava (1999), p.169
8. **Zalecki R.**, Kołodziejczyk A., Chmista J., König W., Gritzner G., *Intergrain magnetic properties and critical currents of Tl-1223 bulk and tape superconductors*, Physica C 341 – 348 (2000) 2049 – 2050
9. **Zalecki R.**, Chmista J., König W., Kołodziejczyk A., Gritzner G., *AC susceptibility and critical currents of thallium and mercury based high-temperature superconductors*, Mol. Phys. Rep., 34/1 (2001) 153 – 158

10. Kołodziejczyk A., **Zalecki R.**, Tokarz W., Chmist J., Kozłowski A., Koenig W., Gritzner G., Eder M., Enengl M., *Physical chemistry of high-temperature superconductors: inter- and intragrain behaviour and critical current densities*, Proceedings of the Review Seminar “ Physics and Materials Science”, Vienna 27 – 30 May (2001)
11. Woch W.M., **Zalecki R.**, Kołodziejczyk A., Chmist J., Eder M., Koenig W., Gritzner G., *Magnetoresistance of bismuth and thallium based high temperature superconductors*, Proc. Of the IX School of High T_c Superconductivity, Krynica, Poland, June 10 – 14 (2001), eds. A.Szytuła, A.Kołodziejczyk, Acta Physica Polonica B Press (2002), 247 – 253
12. W.M. Woch, **R. Zalecki**, A. Kołodziejczyk, J. Chmist, O. Heiml, G. Gritzner, *Effect of Magnetic Field on Resistive Transition of Thin Film Thallium Based Superconductors.*, Acta Physica Polonica A 106 (2004), 785 – 791
13. **R. Zalecki**, A. Kołodziejczyk, O. Heiml and G. Gritzner, *Temperature and Magnetic Field Dependences of Critical Currents of Thallium-Based Superconducting Films*, Acta Physica Polonica A 109 (2006), 669 – 674
14. W.M. Woch, **R. Zalecki**, A. Kołodziejczyk, O. Heiml, G. Gritzner, *Temperature and field dependence of critical currents, resistances and irreversibility fields of a (Tl_{0.6}Pb_{0.24}Bi_{0.16})(Ba_{0.1}Sr_{0.9})₂Ca₂Cu₃O_y film on single-crystalline lanthanum aluminate*, Physica C 434 (2006) 17-24
15. W. M. Woch, **R. Zalecki**, A. Kołodziejczyk, C. Deinhofer, G. Gritzner, *Critical currents of (Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Sr_{0.85}Ba_{0.15})₂Ca₂Cu₃O_z films on untextured silver substrates*, Journal of All. and Comp. 442 (2007) 209.
16. W. M. Woch, **R. Zalecki**, A. Kołodziejczyk, C. Deinhofer, G. Gritzner, *The irreversibility fields of (Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Sr_{0.85}Ba_{0.15})₂Ca₂Cu₃O_z film on polished silver substrate*, Acta Phys. Pol. A 111 (2007) 737.
17. W.M. Woch, **R. Zalecki**, A. Kołodziejczyk, H. Sudra, G. Gritzner, *Magnetic susceptibility and critical currents of (Tl_{0.5}Pb_{0.5})Sr₂(Ca_{0.9}Gd_{0.1})Cu₂O_z superconductor*, Materials Science - Poland, 26 (2008) 1091.
18. W.M. Woch, **R. Zalecki**, A. Kołodziejczyk, H. Sudra, G. Gritzner, *Properties, magnetic susceptibility, critical currents and irreversibility fields of (Tl_{0.5}Pb_{0.5})Sr₂(Ca_{1-x}Gd_x)Cu₂O_z bulk superconductors*, Supercond. Sci. Technol. 21 (2008) 085002.

19. W.M. Woch, **R. Zalecki**, A. Kołodziejczyk, O. Heiml, H. Sudra, G. Gritzner, *Kim-Type Critical State Models and Critical Currents of Thallium Based Superconductors*, Acta Phys. Pol., A 114 (2008) 99.
20. W.M. Woch, **R. Zalecki**, A. Kołodziejczyk, G. Gritzner, *Critical Currents of $(Tl_{0.5}Pb_{0.5})Sr_2(Ca_{1-x}Gd_x)Cu_2O_z$ Bulk Superconductors*, Conf. Proc.: "Frontiers in Modern Physics and its Applications", AGH University of Science and Technology, 28-29 May 2009, s. 54
21. W. M. Woch, **R. Zalecki**, A. Kołodziejczyk, G. Gritzner, *Properties, critical currents and irreversibility fields of thallium based superconductors*, Conf. Proc. "Frontiers in modern physics and its applications", AGH University of Science and Technology, 28–29 May 2009, 32
22. W.M. Woch, W. Tokarz, **R. Zalecki**, A. Kołodziejczyk, C. Deinhofer, G. Gritzner, *Critical Currents and Magnetization of a $(Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Sr_{0.85}Ba_{0.15})_2Ca_2Cu_3O_z$ Film on Silver Substrate*, Supercond. Sci. Technol. 23 (2010) 025004.
23. W.M. Woch, A. Dujavová, **R. Zalecki**, A. Kołodziejczyk, M. Sojková, Š. Chromik, *Susceptibility and critical currents of the superconducting Tl, Re-2212 and Tl-2212 thin films*, submitted.
24. W. M. Woch, **R. Zalecki**, M. Chrobak, A. Kołodziejczyk, G. Gritzner, *Study of resistive superconducting transition of thallium based superconductors*, Acta Phys.Polon., A121 (2012) 789W
25. M. Woch, A. Dujavova, J. Przewoźnik, **R.Zalecki**, A.Kołodziejczyk, M.Sojkova, S.Chromik, *Magnetisation, Susceptibility and Critical Currents of $(Tl_{2-x}Re_x)Ba_2CaCu_2O_y$ Thin Films*, Acta Phys.Polon., A121 (2012) 845
26. **R.Zalecki**, W. M. Woch, M. Chrobak, A. Kołodziejczyk, *Resistance and AC Susceptibility of YBCO 1:2:3 Films on Silver Substrate* Acta Phys.Polon., A121 (2012) 850

Podziękowania

Pragnę podziękować wszystkim osobom, które swoją pomocą i życzliwością umożliwiły mi napisanie tej pracy.

W szczególności dziękuję:

Prof. dr hab. Andrzejowi Kołodziejczykowi za podjęcie się obowiązków promotora, poświęcony mi czas, inspirację do badań oraz podzielenie się ze mną wiedzą i doświadczeniem, bez których powstanie tej pracy nie było by możliwe.

Dr Januszowi Christowi za wprowadzenie w technikę pomiarów podatności i oporności, udostępnienie skonstruowanej przez siebie aparatury i pomoc w zdobywaniu doświadczenia eksperymentalnego.

Prof. dr hab. inż. Andrzejowi Kozłowskiemu za wiele lat współpracy i wsparcia, a także wszechstronną pomoc w mojej pracy naukowej i zdobywaniu doświadczenia.

Dr hab. Wiesławowi M. Wochowi za współpracę w wielu pomiarach która zaowocowała licznymi wspólnymi publikacjami.

Dr Waldemarowi Tokarzowi za pomoc w pomiarach na magnetometrze wibracyjnym oraz udostępnienie materiałów dotyczących magnetometru i preparatyki próbek.

Prof. dr hab. Inż. Zbigniewowi Tarnawskiemu za dzielenie się ze mną swoją wiedzą w tematyce nadprzewodnictwa.

Profesorowi Gerhardowi Gritznerowi i Jego Zespołowi z Uniwersytetu Jana Keplera w Linzu dziękuję za dostarczenie wielu próbek, które były mierzone w ramach tej pracy.

Pragnąłbym także podziękować Kierownikom Katedry Fizyki Ciała Stałego Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH Prof. dr hab. Czesławowi Kapuście oraz Prof. dr hab. inż. Markowi Przybylskiemu za umożliwienie wykonania tej pracy.

Dziękuję wszystkim Koleżankom i Kolegom z Katedry Fizyki Ciała Stałego za miłą atmosferę i wszechstronną pomoc, na którą zawsze mogłem liczyć.