

THE EFFECT OF TECHNOLOGY, ALTERNATIVE AND IMPULSE  
CURRENTLY ON  $\chi_{AC}$  AND THE RELAXATION TIME  
IN  $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$

V. P. Seminogenko, V. F. Khirnyi, Yu. A. Grinchenko, A. A. Kozlovskii,  
E. K. Salijchuk, M. F. Dubovik

Institute of Single Crystals, Ukrainian Academy of Sciences, 310001, Kharkov, Lenin-avenue, 60,  
Ukraine

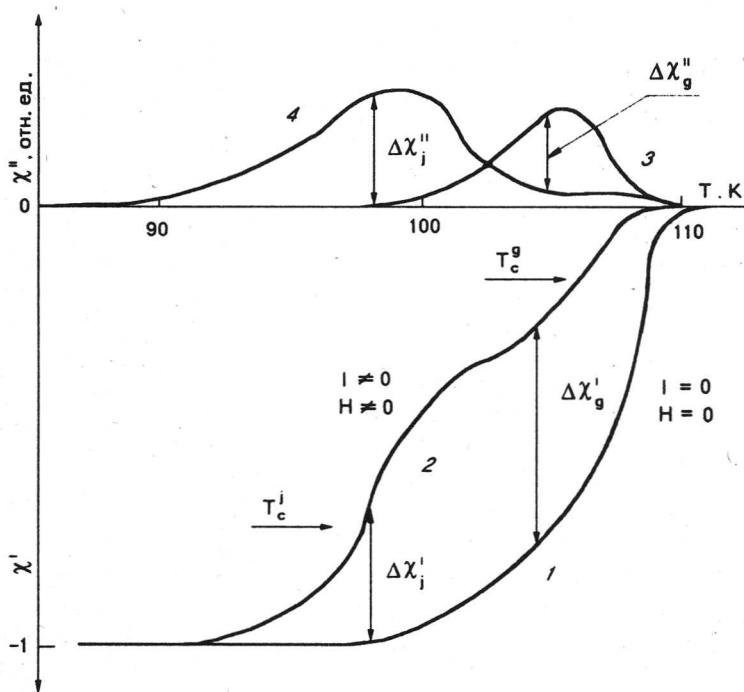
*The authors investigate, how the technology and alternative and impulse currents influence the shape of curves, namely, the real  $\chi'$  and the quasi  $\chi''$  parts of the dynamic magnetic susceptibility. A peak on the curve of the maximum value of  $\chi_m''$  versus the transport-current frequency  $f$  for the current, flowing through the sample was revealed. For the first time the authors obtained the splitting of the signal  $\chi_m''$  depending on the chinking of the impulse current. The effect of preparation of ceramic samples on the times of magnetic relaxation  $\tau_m$  and the value of losses separately from granules and intergranular spaces was investigated. To do this the times of transition  $\chi', \chi''$  from the balance to the metastable state (and back) were measured. The measurements were carried out on  $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  samples, prepared by the methods of solid-phase synthesis with step-by-step anneal, preliminary melting and by the method of the directed crystallization.*

О влиянии постоянного магнитного поля  $H_{dc}$  и постоянного транспортного тока  $I$  на реальную  $\chi'$  и мнимую  $\chi''$  части комплексной магнитной восприимчивости  $\chi_{AC} = \chi' + i\chi''$  ВТСП-образцов сообщалось ранее в работах [1,2]. Наблюдаемые особенности на кривых  $\chi'(T)$  и  $\chi''(T)$  не были обусловлены эффектами перегрева и объяснялись различием вкладов в эти величины от гранул и межгранульного пространства. Возможность раздельного определения вкладов от гранул и межгранульного пространства во времена магнитного отклика (далее — релаксации)  $\tau_m$  и времена релаксации потерь  $\tau_{AC}$  в слабых переменных магнитных полях  $H_\sim$  была показана ранее в работах [3,4]. Для этого изучались времена  $t$  появления (затухания) сигнала  $\chi'(t)$  и  $\chi''(t)$  при включении (выключении) внешнего постоянного магнитного поля  $H_{dc}$  или при пропускании через образец постоянного транспортного тока  $I$  с последующим выключением (включением) его. Поскольку  $\chi' \sim M$  — намагниченности образца, то в указанных работах измерялись времена магнитной релаксации  $\tau_m$  образца по изменению  $\chi'(t)$ . А так как  $\chi'' \sim Q$  — потерям в ВТСП-образцах, то из зависимости  $\chi''(t)$  определялись времена релаксации потерь  $\tau_{AC}$ . Поведение  $\chi'(t)$  и  $\chi''(t)$  при воздействии  $H_{dc}$  на магнетик типа спинового стекла  $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$  исследовалось ранее в работе [5]. Для сверхпроводников подобные измерения были выполнены впервые и они позволили определить вклады во времена релаксации отдельно от гранул и межгранульного пространства.

Логарифмическая зависимость времени релаксации намагниченности  $\tau$  в ВТСП-образцах может объясняться с помощью теории крипа потока или представлений ВТСП в модели сверхпроводящего стекла. Обычно измерения  $\tau$  из температурных и полевых зависимостей  $dM(t)/d\ln t$  дают время отклика от всего образца как целого. Величину  $M$  можно представить в виде суммы  $M = M_g + M_j$ , где  $M_g$  — намагниченность, обусловленная экранирующими

токами в гранулах, а  $M_j$  — экранирующими джозефсоновскими токами, которые протекают по всему массиву образца. Для выяснения механизма релаксации желательно более полное знание поведения  $\tau$  раздельно для гранул и для межгранульного пространства ВТСП-образцов, изготовленных по различным технологиям.

Методика определения  $\tau_m$  и  $\tau_{AC}$ . Значения  $\tau_m$  и  $\tau_{AC}$  находились при помощи измерения динамической комплексной магнитной восприимчивости. На рис. 1 показаны температурные зависимости  $\chi'_{ZC}(T)$ : кривая 1 — охлаждение образца в нулевом магнитном поле ( $ZFC$ ), кривая 2 — метастабильное состояние, возникающее при воздействии на образец тока или  $H_{dc}$ , направленного параллельно  $H_\sim$  и оси образца. Для различных фиксированных  $H_{dc}$ ,  $H_\sim$  и 1 наблюдался ряд устойчивых значений величины сигналов  $\chi'(T)$  и



**Рис. 1.** Вид температурных зависимостей  $\chi'_{ZC}(T)$  (1),  $\chi'(T,H)$  (2),  $\chi''(T)$  (3) и  $\chi''(T,H)$  (4). Величина постоянного внешнего магнитного поля  $H_{dc} = 15$  Э. Стрелки указывают направления переходов рабочей точки при включении или выключении  $H_{dc}$

**Fig. 1.** The view of temperature dependences  $\chi'_{ZC}(T)$  (1),  $\chi'(T,H)$  (2), and  $\chi''(T)$  (3),  $\chi''(T,H)$  (4). The value of the constant external magnetic field  $H_{dc} = 15$  Oe. The arrows indicate the direction of shift of the working point at application and removal of  $H_{dc}$

$\chi''(T)$ . Эти метастабильные состояния не соответствуют стационарным значениям какого-либо термодинамического потенциала. Поэтому термин "метастабильные состояния" употребляется не в термодинамическом смысле, а отражает то обстоятельство, что переход с одной кривой на другую невозможен без возмущения конечной величины. На рисунке отчетливо виден вклад в

сигнал  $\chi'$  от гранул, который начинается с  $T = 108$  К, т.е. с нулевого значения  $\chi'(T, H)$ , и заканчивается при температуре, соответствующей точке перегиба  $T = 101$  К. Затем следует переходная область, а часть кривой  $\chi'(T, H)$ , находящаяся ниже точки перегиба, соответствует магнитному отклику от межгранульного пространства [1]. Стрелками указаны переходы рабочей точки, вызванные изменением магнитного отклика (сигнала  $\chi'$ ) при включении и выключении  $H_{dc} = 15$  Э. Величина  $\Delta\chi'_g = \chi'(T, H) - \chi'_{ZC}(T)$  выше точки перегиба отображает вклад в изменение сигнала  $\Delta\chi'$  от гранул, а  $\Delta\chi'_j = \chi'(T, H) - \chi'_{ZC}(T)$  ниже точки перегиба — от межгранульного пространства. Времена, за которые происходят переходы  $\Delta\chi'_g$  и  $\Delta\chi'_j$  с кривой 1 на кривую 2 и наоборот, равны временам магнитного отклика от гранул  $\Delta t_g$  и межгранульного пространства  $\Delta t_j$  при включении (выключении)  $H_{dc}$ . Подобные определения применимы и при возмущающем воздействии на образец тока  $I$ . По кривым  $\Delta\chi'(t)$ , исследованным при разных температурах, строились зависимости времен магнитной релаксации  $\tau(T, H)$  и  $\tau(T, I)$ . Они соответствовали тому времени, при котором величина сигнала  $\Delta\chi'(t)$  изменялась в  $e$  раз. Значения  $\tau_m$  определялись при включении  $\tau_m^+$  или выключении  $\tau_m^-$  возмущения.

На рис. 1 показаны также температурные зависимости  $\chi''(T)$ , полученные при охлаждении в нулевом магнитном поле (кривая 3), и в одном из метастабильных состояний  $\chi''(T, H)$  (кривая 4), когда на образец воздействует  $H_{dc} = 15$  Э. Используя рассуждения, аналогичные вышеприведенным для  $\chi'(T, H)$ , определяли  $\tau_{AC}(T, H)$  — времена релаксации потерь, соответствующих тому времени, при котором величина сигнала  $|\Delta\chi''(t)| = \chi''(T, H) - \chi''(T)$  изменялась в  $e$  раз после включения (выключения)  $H_{dc}$ .

Исследуемые образцы были цилиндрическими, длиной 1,2 см и диаметром 0,3 см. Частота измерительного магнитного поля  $f' = 1300$  Гц, амплитуда  $H_\sim = 0,05$  Э. Значения  $\tau_m$  и  $\tau_{AC}$  определялись при фиксированных температурах. Долговременная стабильность в течение  $10^4$  с была не хуже  $\pm 0,3$  К, кратковременная  $\pm 0,1$  К. Контакты к образцам изготавливались с помощью ультразвуковой пайки.

**Способы приготовления образцов.** Исследовались образцы состава  $\text{Bi}_{2223}$ , синтезированные по стандартной технологии методом литья с дальнейшей термообработкой при температурах сосуществования жидкой и твердой фаз (с подплавлением), а также путем направленной кристаллизации. При изготовлении по обычному трехфазному синтезу исходные вещества  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{PbO}$  и  $\text{CuO}$  особой чистоты смешивались и последовательно обжигались в интервале температур  $800$ – $830$  °С. Из порошков, содержащих до 50–60 % сверхпроводящих ВТСП-фаз, прессованием формировались пластинки размером  $1,0 \times 1,0 \times 3,0$  см<sup>3</sup>. Размер исходных частичек порошка равнялся  $(1\text{--}5) \cdot 10^{-4}$  см, время отжига 250 ч. При изготовлении литых образцов те же исходные вещества, что и при твердофазном синтезе, смешивались в стехиометрическом соотношении, плавились в платиновых тиглях и выливались в цилиндрическую медную форму. Полученные стержни диаметром 0,5–0,6 см и длиной 3–4 см подвергались термообработке на воздухе в интервале температур  $830$ – $850$  °С до перехода аморфной структуры в кристаллическую и появления сверхпроводящих свойств. Используемая зонная (гради-

ентная) печь позволяла проводить одновременно направленную кристаллизацию и термообработку керамических и литых образцов. Кристаллизацию осуществляли при фиксированной температуре в зоне  $T_{\text{зон}}$  в интервале температур  $T_{\text{пл}} - 50^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{зон}} \leq T_{\text{пл}} + 10^{\circ}\text{C}$  (здесь  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления). Выяснено, что сочетание кратковременного частичного подплавления образцов с отжигом при  $T = 852-853^{\circ}\text{C}$  значительно сокращает продолжительность процесса, способствует образованию высокотемпературной фазы, очистке и росту зерен, повышению плотности и величины транспортного тока в 2–3 раза.

Керамические образцы с постадийным отжигом имели хорошо ориентированную микроструктуру фазы 2223 с небольшим количеством примесных фаз. В образцах, подвергшихся направленной градиентной кристаллизации (по данным рентгенодифрактометрии), на поверхности возникает текстурированный слой фазы 2223. После термообработки текстура проникает в объем образца. Существенно изменяется и морфология образцов. Размеры макроблоков увеличиваются, как минимум, на порядок и достигают нескольких миллиметров. Упорядоченной становится и граница между блоками. Зерна пластинчатой формы ориентировались преимущественно в плоскостях, перпендикулярных поверхности стержней. После двукратной градиентной кристаллизации существенно улучшалась структура и повышалась плотность критического тока в литых образцах. Ранее было установлено [6], что в литых образцах после обработки при  $860^{\circ}\text{C}$  в течение 10 ч наблюдалось большое количество несверхпроводящей фазы между разориентированными гранулами фазы 2223.

При этом  $j_c \approx 100 \text{ A/cm}^2$ .

После направленной кристаллизации содержание сверхпроводящей фазы в образцах возросло до 90%, а  $j_c$  увеличилось на два порядка. В таблице приведены параметры керамических образцов с постадийным отжигом (1), литых образцов после термообработки с подплавлением (2), одно- (3) и двукратной (4) направленной кристаллизацией.

**Результаты и обсуждение.** Известно [7], что в зависимости  $M(t)$  существуют две области — экспоненциальная (до 10–20 с) и логарифмическая (до  $10^4$  с и более). Известно также [8], что  $M$  можно определить в виде суммы  $M = M_d + M_p$ , где  $M_d$  — намагниченность, создаваемая экранирующими токами, а  $M_p$  — вихрями, застопоренными внутри объема образца. Принято считать, что логарифмическая зависимость  $M(t)$  объясняется термоактивационным криптом потока абрикосовых вихрей. Измеренные нами значения  $\Delta\chi'$  при включении (выключении) показали экспоненциальное изменение сигнала  $\Delta\chi'(t)$  со временем. Поэтому можно утверждать, что выбранная методика эксперимента позволяет наблюдать времена релаксации только лишь экранирующих токов.

На рис. 2 приведены зависимости величины  $\tau_m(I)$  для различных  $H_{dc}$ . Хотя под воздействием тока не наблюдался экспоненциальный закон нарастания или затухания сигнала  $\Delta\chi''(t)$ , за время отклика принималось время его изменения в  $e$  раз. Из значений  $\tau_m$  вычиталась постоянная прибора  $\tau_n$ , равная 0,75 с. Как было отмечено в [3], определение  $\tau_m$  из измерений  $\chi'$  позволяет выяснить вклады во времена релаксации отдельно от гранул и межгранульного пространства.

Таблица. Характеристика сверхпроводящих и электрофизических свойств образцов  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  в зависимости от условий отжига

| № п/п | Условия синтеза СП-образцов   | $\rho$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | Морфология   | $T_c$ , К | $j_c$ (77 К, $H = 0$ ),<br>А/см <sup>2</sup> ·10 <sup>3</sup> |
|-------|---|-------------------------------|--|-----------|---|
| 1.    | Твердофазный синтез   | 5,5                           | Крупные, плотно упакованные зерна без выраженной ориентации  | 108–110   | 2,0–2,5   |
| 2.    | Твердофазный синтез с подплавлением                                     | 6,0                           | Крупные зерна, слабая текстура                               | 108–110   | 6,0–7,0   |
| 3.    | Литье с последующей направленной градиентной кристаллизацией            | 6,3                           | Блочная структура, текстура, пористость до 30 %              | 105–107   | 2,0–4,0   |
| 4.    | Литье с последующей двукратной направленной градиентной кристаллизацией | 6,4                           | Блочная структура, четкая текстура на поверхности и в объеме | 105–107   | 3,5–6,5   |

Примечание. Рентгенофазовый анализ показывает структуру 2223 и следы других фаз.

Из вида зависимости  $\chi'(T, H)$  и  $\chi'(T, I)$  следует, что температурная область, соответствующая магнитному отклику от гранул, находится между 108 и 101 К, а от межгранульного пространства — ниже 100 К. Как следует из рис. 2, поведение кривых  $\tau_m(T, H)$  различно для гранул и межгранульного пространства. Значения  $\tau_m(T, H)$ , измеренные при температурах ниже 101 К, соизмеримы с  $\tau_n$  или меньше по величине. Выше этой температуры на кривой  $\tau_m$  наблюдается резкий максимум, амплитуда которого зависит от  $H_{dc}$ . Из-за трудностей измерения в этой области температур, количественное математическое представление величины  $\tau_m(T, H)$  уточняется. Однако качественно она следует предсказаниям [9] для времени отклика коллоидных частиц сверхпроводников, если предположить прямую пропорциональность между размерами гранул и их временем отклика.

На рис. 3 даны зависимости  $\tau_m(T, I)$  для разных значений  $I$ . Кривая  $\tau_m^\uparrow$  имеет два максимума, соответствующих вкладам от гранул и межгранульного пространства. Как следует из рисунка, местоположения максимумов кривых  $\tau_m^\uparrow$  совпадают по температурам с минимумами  $\tau_m^\downarrow$ . Эти же температуры

соответствуют значениям величины  $\chi_m''$ , где проявляются максимумы потерь. Аналогичное совпадение имеет место и для максимума  $\tau(T,H)$ .

Для образцов, полученных по технологиям 2, 3 и 4, перечисленным в таблице, наблюдается резкое уменьшение значения  $\tau_m(T,H)$  до величины, сравнимой с постоянной времени прибора  $\tau_n$ . Поведение, подобное этому, характерно и для  $\tau_{AC}$ . Указанные образцы характеризуются двумя особенностями. Первая — уменьшение сдвига температуры перехода  $T_c^g$  сверхпроводящих гранул и межгранульного пространства  $T_c^j$  в сторону низких температур

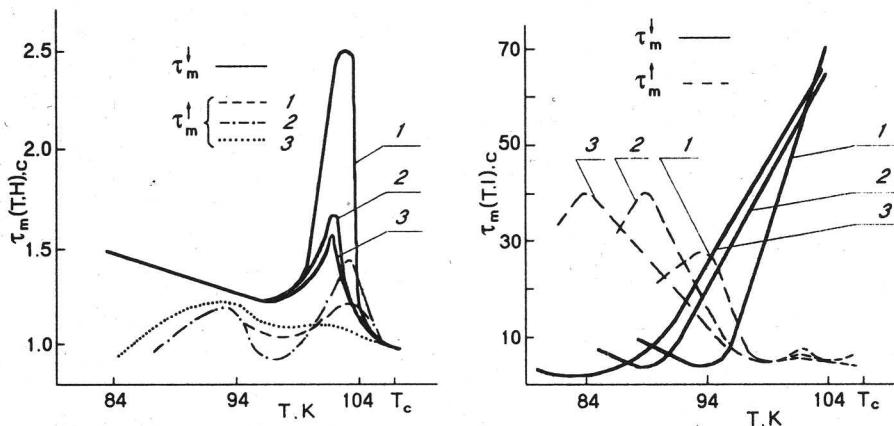


Рис. 2. Зависимость времен магнитной релаксации от температуры при включении  $\tau_m^{\uparrow}$  и выключении  $\tau_m^{\downarrow}$  внешнего поля  $H_{dc}$ , равного 10 (1), 15 (2) и 20 (3) Э

Fig. 2. The dependence of times of magnetic relaxation on temperature at application  $\tau_m^{\uparrow}$  and removal  $\tau_m^{\downarrow}$  of the external field  $H_{dc}$  equal to 10 (1), 15 (2), 20 (3) Oe respectively

Рис. 3. Зависимость времен магнитной релаксации от температуры при включении  $\tau_m^{\uparrow}$  и выключении  $\tau_m^{\downarrow}$  транспортного тока, равного 0,1 (1), 0,2 (2) и 0,3 (3) А

Fig. 3. The dependence of times of the magnetic relaxation on temperature at application  $\tau_m^{\uparrow}$  and removal  $\tau_m^{\downarrow}$  of the transport current equal to 0.1 (1), 0.2 (2), 0.3 (3) amp. respectively

в зависимости от  $H_{dc}$  и  $I$ , по сравнению с образцом, изготовленным по твердофазному синтезу. И вторая — уменьшение величины захваченного потока, что характеризует улучшение их экранирующей способности. Такое поведение вполне объяснимо, если учесть, что образцы, приготовленные по методу твердофазного синтеза, имея некоторое количество пор и других дефектов, характеризуются переколяционной электропроводностью [1]. Образцы с подплавлением и литые с последующей направленной кристаллизацией в этом отношении более совершенны. Они имеют более высокие значения критических токов, более плотные, характеризуются блочной структурой и текстурой (см. таблицу).

Совпадение максимумов на кривых  $\tau(T, H)$  и  $\tau(T, I)$  с максимумами потерь наводит на мысль об их зависимости от частоты внешних воздействий на образец. В грубом приближении высокотемпературный сверхпроводник можно представить в виде композитного сверхпроводника. Известно, что переменный транспортный ток увеличивает потери ( $Q$ ) в композитных сверхпроводниках. Для изучения этого явления в гранулированных ВТСП-образцах была исследована зависимость максимальной величины  $\chi_m'' \sim Q/H_0^2$  от частоты пе-

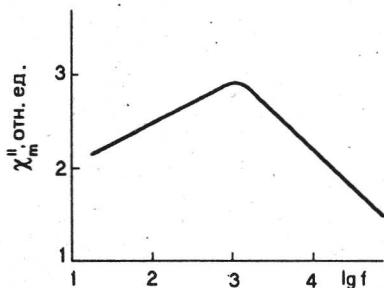


Рис. 4. Изменение величины  $\chi''_m$  в зависимости от частоты транспортного тока  $f$

Fig. 4. Variations of the value  $\chi''_m$  depending on the frequency  $f$  of the transport current

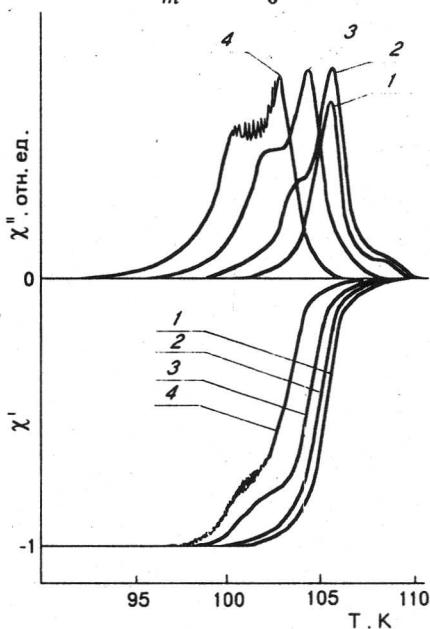


Рис. 5. Влияние импульсного транспортного тока ( $J = 2$  А) различной скважности на вид  $\chi'(T)$  и  $\chi''(T)$ : 1 — длина импульса  $t' = 35$  мкс, период следования  $T' = 6,2$  мс; 2 —  $t' = 370$  мкс,  $T' = 2$  мс; 3 —  $t' = 370$  мкс,  $T' = 3$  мс; 4 —  $t' = 370$  мкс,  $T' = 6,2$  мс

Fig. 5. The effect of the impulse transport current ( $J = 2$  amp) of the different chinking on the form of  $\chi'(T)$  and  $\chi''(T)$  : 1 is the duration of the impulse  $t' = 35$  microsec, the period of succession  $T' = 6.2$  millsec; 2 —  $t' = 370$ ,  $T' = 2$ ; 3 —  $t' = 370$ ,  $T' = 3$ ; 4 —  $t' = 370$ ,  $T' = 6.2$

ременного транспортного тока и скважности импульсного. На рис. 4 в относительных единицах приведена функциональная зависимость  $\chi''_m(f)$ , имеющая максимум в области частот 1000–1100 Гц. На рис. 5 даны зависимости  $\chi'(T)$  и  $\chi''(T)$  от скважности транспортного импульсного тока для образца, изготовленного с подплавлением. Из рисунка видно, что расщепление максимума кривой  $\chi''(T)$  начинается при длительности импульса большей, чем 35 мкс. При таких значениях скважности и амплитуды начинают сказываться эффекты разогрева. Поэтому осцилляции на кривой 4 отображают колебательные процессы, обусловленные распространением нормальной зоны в образце.

1. Гринченко Ю. А. и др., III Всесоюзное совещание по ВТСП: Харьков, 15—19 апреля 1991, тез. докл., т. 2, С. 35.
2. Grinchenko Yu. A. et al., Inter. Conf. on HTSC and Localization Phenomena (Moscow, 1991), Abstract, p. 47 (1991); Supercond. Sci. Technol. 5, 468 (1992).
3. Семиноженко В. П. и др., 29 Совещание по физике низких температур: Казань (Россия), 30 июня — 4 июля 1992, тез. докл., ч. 1, с. 161.

## **Proceedings of International Symposium**

---

4. Seminozhenko V. P. et al., Inter. Sympos. HTSC-TPh, Donetsk, 21 — 25 September 1992, Ukraine, Abstracts, p. 58.
5. Refregier Ph. et al., J. Appl. Phys. 63(8), 4343 (1988).
6. Воронов Д. Л. и др., III Всесоюзная конференция по ВТСП: Харьков, 15–19 апреля 1991, тез.докл., т. 4, с. 102.
7. Atsmony V. A. et al., J. Appl. Phys. 63(8), 4179 (1988).
8. Liwen Lin et al., J. Appl. Phys. 67(9), 4527 (1990).
9. London H., Superfluid, 2, 136 (1950).