

INSTYTUT PODSTAW ELEKTROTECHNIKI I ELEKTROTECHNOLOGII
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

TECHNOLOGICZNE UWARUNKOWANIA PRĄDÓW
KRYTYCZNYCH W NADPRZEWODNIKACH
WYSOKOTEMPERATUROWYCH

Leszek Woźny

Rozprawa doktorska

Promotor:

Prof. dr hab. inż. Bolesław Mazurek

Słowa kluczowe: nadprzewodnictwo,

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x}$,

prąd krytyczny

WROCŁAW 1992

Praca została przedstawiona do obrony Radzie Naukowej
Instytutu Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej.

Serdecznie dziękuję

Panu Profesorowi Bolesławowi Mazurkowi
za kierowanie moją pracą, zawsze życz-
liwą pomoc i cenne wskazówki.

Wszystkim Koleżankom i Kolegom, którzy
służyli mi pomocą składam serdeczne
podziękowania

Leszek Woźny

Spis treści

1. WSTĘP	1
1.1. Wprowadzenie	1
1.2. Cel pracy i tezy	10
2. GĘSTOŚCI PRĄDÓW KRYTYCZNYCH PRÓBEK NADPRZEWODNIKÓW WYSOKOTEMPERATUROWYCH TYPU $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	13
3. PREPARATYKA PRÓBEK NADPRZEWODNIKÓW WYSOKOTEMPERATUROWYCH	37
3.1. <u>Określanie indeksu tlenowego</u>	42
3.2. <u>Badania krystalograficzne</u>	45
3.3. <u>Obliczanie parametrów krystalograficznych</u>	51
3.4. <u>Badania mikroskopowe</u>	55
4. BADANIA PRÓBEK $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	59
4.1. <u>Badania podatności magnetycznej</u>	59
4.2. <u>Wyniki badań rezystancyjnych</u>	72
4.3. <u>Wstępne próby pomiarów prądów krytycznych</u>	76
4.4. <u>Obserwacje termograficzne złącza metal-nadprzewodnik</u>	77
4.5. <u>Pomiary emisji akustycznej z nadprzewodników</u>	79
5. CZYNNIKI OGRANICZAJĄCE GĘSTOŚĆ PRĄDU KRYTYCZNEGO PRÓBEK $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	90
5.1. <u>Niejednorodności chemiczne</u>	92
5.2. <u>Badania kontaktów metal-nadprzewodnik ceramiczny</u>	93
5.2.1. Elektrody indowe	95
5.2.2. Elektrody miedziane	95
5.2.3. Elektrody naparowywane z niklu	98
5.2.4. Elektrody platynowe	98
5.2.5. Elektrody złote naparowywane próżniowo	100

5.2.6. Elektrody srebrne naparowywane	
próżniowo przy użyciu działła elektronowego	102
5.2.7. Elektrody srebrno-palladowe	
nanoszone techniką sitodrukową	103
5.2.8. Elektrody z pasty srebrnej niewygrzewane	107
5.2.9. Elektrody z pasty srebrnej wygrzewane	108
5.2.10. Pomiar temperatury elektrody przy przepływie prądu	110
5.2.11. Podsumowanie badań złącz	
metal-nadprzewodnik wysokotemperaturowy	115
5.3. <u>Mikropęknięcia w masywnych próbkach $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x}$</u>	116
5.4. <u>Płaszczyzny zbliźniaczeń</u>	119
5.5. <u>Anizotropia własności fizycznych</u>	124
5.6. <u>Granice międzyziarnowe</u>	132
5.7. <u>Słaba siła kotwiczenia nici wirowych</u>	150
5.7.1. Pomiar emisji akustycznej z $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x}$	151
5.7.2. Emisja akustyczna z próbek	
różniących się mikrostrukturą	164
5.7.3. EA w obecności zewnętrznego pola magnetycznego	171
5.7.4. EA w funkcji prądu i pola zewnętrznego	174
5.7.5. Podsumowanie badań EA	176
6. ANALIZA WYNIKÓW I WNIOSKI KOŃCOWE	179
7. LITERATURA	191

1. WSTĘP

1.1. Wprowadzenie

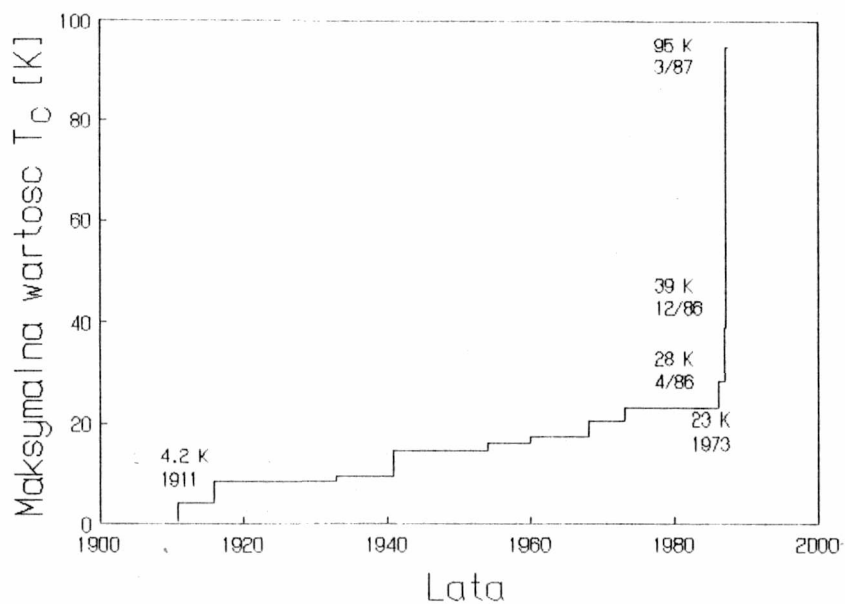
Jednym z najbardziej fascynujących zjawisk w fizyce ciała stałego jest nadprzewodnictwo, odkryte w 1911 r. przez Kamerlingha Onnesa [1] jako naturalna konsekwencja skroplenia helu. Podczas badań zależności rezystancji od temperatury dla bardzo czystych próbek rtęci Onnes stwierdził, że po zanurzeniu w ciekłym helu próbki wykazywały nieskończenie małą rezystancję (rezystywność poniżej $10^{-14} \Omega\text{cm}$). Zanikanie rezystancji miało gwałtowny, skokowy charakter w określonej temperaturze, nazwanej temperaturą krytyczną T_c . W następnym roku Kamerlingh Onnes odkrył, że odpowiednio wysokie zewnętrzne pole magnetyczne przywraca próbkom schłodzonym poniżej T_c ich pierwotną niezerową rezystancję. Kolejne lata przyniosły odkrycie nadprzewodnictwa w wielu innych pierwiastkach (tab. 1 [2]) oraz związkach chemicznych. Wzrost maksymalnej znanej wartości T_c od czasu odkrycia nadprzewodnictwa do roku 1987 ilustruje rys. 1 [3].

W 1933 roku Meissner i Ochsenfeld wykazali, że materiały nadprzewodzące poniżej temperatury krytycznej zachowują się jak doskonałe diamagnetyki. Ich podatność magnetyczna χ wynosi -1 , czyli pole magnetyczne jest całkowicie wypychane z wnętrza nadprzewodnika. Co więcej, zjawisko to ma miejsce bez względu na kolejność obniżenia temperatury i włączenia pola zewnętrznego. Zjawisko Meissnera w wyraźny sposób odróżnia nadprzewodnictwo od stanu doskonałego przewodnictwa, w którym rezystancja jest równa zero (rys. 2).

Tabela 1

Temperatura krytyczna T_c i indukcja krytycznego pola magnetycznego B_c pierwiastków nadprzewodzących [2]

Pierwiastek	T_c [K]	B_c [mT]
Cyna	3.722	30.9
Cynk	0.875	5.3
Cyrkon	0.546	4.7
Gal	1.09	5.1
Glin	1.19	9.9
Ind	3.404	29.3
Iryd	0.14	2.0
Kadm	0.56	3.0
Lantan- α	5	----
Lantan- β	6.0	160.0
Ołów	7.18	80.3
Osm	0.66	6.5
Niob	9.46	194.4
Protaktyn	1.4	----
Ren	1.698	19.8
Ruten	0.49	6.6
Rtęć- α	4.153	41.1
Rtęć- β	3.95	34.0
Tal	2.39	17.1
Tantal	4.482	83.0
Technet	7.75	141.0
Tor	1.37	16.2
Tytan	0.39	10.0
Uran- α	0.68	200.0
Uran- β	1.80	----
Wanad	5.414	137.0
Wolfram	0.012	107.0



Rys. 1. Ewolucja maksymalnej temperatury krytycznej do 1987 roku [3]

	Temperatura otoczenia	Niska temperatura				Temperatura glazczenia	Niska temperatura	
	$B=0$	$B=0$	$B>0$	$B \rightarrow 0$	$B>0$	$B>0$	$B>0$	$B \rightarrow 0$
Doskonały przewodnik								
Nadprzewodnik								

Rys. 2. Właściwości magnetyczne doskonałego przewodnika oraz nadprzewodnika [4]

Jest to jednocześnie podstawowe kryterium decydujące o stwierdzeniu istnienia stanu nadprzewodzącego w badanym materiale.

Wcześniejsze badania wykazały, że nadprzewodnictwo może być zniesione także w wyniku przepływu prądu o gęstości większej od pewnej wartości granicznej j_c , zwanej gęstością prądu krytycznego. Zgodnie z hipotezą Silsbee'go [5], przyczyną tego jest przekroczenie wartości krytycznej przez pole magnetyczne związane z przepływającym prądem. Tak więc, zjawisko to sprowadza się do uprzednich obserwacji Kamerlingha Onnesa. Hipoteza Silsbee'go okazała się prawdziwa jedynie dla najprostszych nadprzewodników, tzw. nadprzewodników I rodzaju. Należą do tej grupy czyste metale nadprzewodzące z wyjątkiem niobu, wanadu i technetu.

Efekt Meissnera wyjaśniony został przez teorię Londonów [5]. Zewnętrzne pole magnetyczne wnika na pewną niewielką głębokość λ rzędu 10^{-5} m. W przypowierzchniowej warstwie o tej grubości indukowane są, zgodnie z regułą Lenza, prądy wirowe, które wytwarzają pole magnetyczne przeciwne do zewnętrznego. Wnętrze nadprzewodnika jest w ten sposób idealnie ekranowane.

Pierwszą pełną, chociaż fenomenologiczną, teorię nadprzewodnictwa stworzyli Landau i Ginzburg [5]. Abrikosow [6] przez jej rozwinięcie przewidział istnienie, oprócz dobrze już znanych nadprzewodników I rodzaju, także innych materiałów nazwanych nadprzewodnikami II rodzaju. Rozróżnienie to związane jest z wartością energii powierzchniowej granic rozdzielających obszary nadprzewodzące i normalne. Jeżeli energia ta będzie ujemna, to utworzenie w materiale mieszaniny takich obszarów spowoduje obniżenie energii swobodnej. Podział materiału na obszary nadprzewodzące i normalne trwa tak długo, aż dalsze obniżanie energii nie zostanie

zrównoważone przez jej wzrost związany z pojawianiem się obszarów normalnych. Zjawisko takie jest obserwowane w dostatecznie silnych polach magnetycznych. Co więcej, zdecydowana większość znanych nadprzewodników należy do II rodzaju. W szczególności są to stopy i związki międzymetaliczne.

Podział na dwa rodzaje nadprzewodnictwa ma znaczenie nie tylko czysto formalne. Nadprzewodniki II rodzaju charakteryzuje się wieloma szczególnymi właściwościami. Wzrost pola magnetycznego (zewnętrznego lub pochodzącego od prądu transportu) powyżej wartości zwanej dolnym polem krytycznym H_{c1} powoduje częściowe wnika- nie strumienia magnetycznego do wnętrza nadprzewodnika. Strumień ten tworzy sieć pojedynczych nici zbudowanych z rdzenia stanu nor- malnego ekranowanego przez prądy wirowe elektronów nadprzewodzą- cych. Jest to tzw. stan mieszany, charakteryzujący się ujemną, ale różną od -1, wartością podatności magnetycznej.

Każda z nici wirowych obejmuje dokładnie określoną wartość strumienia magnetycznego. Dlatego mówi się o kwancie strumienia (fluksoidzie) Φ_0 . Jego wartość wynosi $\Phi_0 = h/(2e) = 2.07 \times 10^{-15}$ Wb.

Ze wszystkich parametrów nadprzewodników największe znaczenie praktyczne mają dwie wielkości: temperatura krytyczna T_c i gęstość prądu krytycznego j_c . Badania w celu zwiększenia wartości T_c dążą do znalezienia materiałów wykazujących nadprzewodnictwo w tempera- turze pokojowej. Zwiększanie j_c związane jest głównie z najważ- niejszym jak dotąd zastosowaniem nadprzewodnictwa - elektromagne- sami nadprzewodzącymi.

Gęstość prądu krytycznego nadprzewodnika II rodzaju nie jest określona regułą Silsbee'go, lecz tzw. siłą kotwiczenia - siłą od- działływania fluksoidów z defektami materiału nadprzewodzącego.

Niezerowa rezystancja pojawia się mimo istnienia obszarów nadprzewodzących jako skutek ruchu fluksoidów w stanie krytycznym i związanego z tym rozpraszania energii elektronów nadprzewodzących.

Do niedawna najwyższe temperatury krytyczne wykazywały materiały grupy A15 o ogólnym wzorze chemicznym A_3B (np. Nb_3Sn , Nb_3Ge , $Nb_3(Ge,Al)$) [7-8]. Materiały te charakteryzują się najwyższymi osiągniętymi dotychczas gęstościami prądów krytycznych (tab. 2).

Na początku lat siedemdziesiątych duże nadzieje zaczęto wiązać z nową grupą materiałów - fazami Chevrela. Są to pierwsze substancje ceramiczne o temperaturach krytycznych porównywalnych z wartościami T_c dla nadprzewodników metalicznych. Pod względem chemicznym stanowią one podwójne siarczki (także selenki i tellurki) różnych metali (Pb, Sn, Cu, lantanowców itp.) [9-10].

Tabela 2

Nadprzewodniki grupy A15, ich temperatury krytyczne T_c i gęstości prądów krytycznych j_c

Nadprzewodnik	T_c [K]	j_c [Acm^{-2}]
Nb_3Sn [7]	18.3	1.3×10^5 (przy 18 T, 4.2 K)
Nb_3Al [7]	19.0	3.0×10^4 (przy 15 T, 4.2 K)
Nb_3Au [8]	13.0	-----
Nb_3In [8]	8.0	-----
Nb_3Ge [7]	23.0	1.0×10^5 (przy 18 T, 4.2 K)
Nb_3Ga [7]	20.3	-----
V_3Ga [7]	15.0	2.1×10^6 (przy 10 T, 4.2 K)
V_3Si [7]	17.1	-----

Najważniejszym związkiem tej grupy jest PbMo_6S_8 . Wartość jego temperatury krytycznej waha się od 11 K do 15 K [11]. Największe zainteresowanie wzbudziły wyniki badań właściwości magnetycznych tego nadprzewodnika. Wartość indukcji górnego pola krytycznego B_{c2} ekstrapolowana do 0 K wynosi około 60 T [9-10], a więc znacznie więcej niż w grupie A15. Należało oczekiwać, że wiązać się z tym również wysokie wartości j_c . Jednakże prace wielu laboratoriów przyniosły nikłe rezultaty w tym zakresie [12]. Uzyskane wartości przedstawione są w tab. 3. Były one interesujące jedynie w przypadku cienkich warstw PbMo_6S_8 .

Tabela 3

Porównanie wartości krytycznych gęstości prądów w temperaturze 4.2 K dla różnych próbek PbMo_6S_8 [12]

Próbka	$j_c(4 \text{ T}) [\text{Acm}^{-2}]$	$j_c(10 \text{ T}) [\text{Acm}^{-2}]$
Drut (matryca molibdenowa)	3.0×10^4	-----
$\text{PbGa}_{0.25}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (spiek)	2.0×10^4	1.0×10^4
Cienka warstwa	1.8×10^4	3.0×10^3
Drut (matryca tantalowa)	1.3×10^4	3.0×10^3
$\text{PbNd}_{0.2}\text{Mo}_{6.35}\text{S}_8$ (warstwa)	5.0×10^3	1.8×10^3
Warstwa otrzymana przez reakcję w stanie gazowym	2.0×10^3	-----
Drut (matryca srebrowa)	8.5×10^2	4.9×10^2

Prawdziwym przełomem stało się odkrycie przez Bednorza i Müllera istnienia nadprzewodnictwa w związkach typu $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [13-14]. Nadprzewodnictwo związków tlenkowych znane było już od dawna (tab. 4) [15]. Ze względu na niskie temperatury krytyczne stanowiły one jak dotąd jedynie "egzotyczną" ciekawostkę. Dopiero odkrycie związku $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_3$ [16] o T_c ok. 13 K zapoczątkowało większe zainteresowanie ceramikami tlenkowymi.

Tabela 4

Nadprzewodnictwo w związkach tlenkowych [15,20,21,23-25]

Nadprzewodnik	Temperatura krytyczna [K]	Rok odkrycia
TiO, NbO	1	1964
SrTiO_{3-x}	0.7	1964
A_xWO_3	6	1965
A_xMoO_3	4	1966
A_xReO_3	4	1969
$\text{Ag}_7\text{O}_8\text{X}$	1	1966
LiTi_2O_4	13	1974
$\text{Ba(Pb, Bi)}\text{O}_3$	13	1975
$(\text{La, Sr})_2\text{CuO}_4$	40	1986
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	95	1987
BiSrCaCuO	110	1988
TlBaCaCuO	120	1988
BiPbSbSrCaCuO	110-150	1989

Temperatura krytyczna $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_4$ wynosiła ok. 40 K. Osiągnięto więc maksymalną wartość T_c , ustanowioną przez mikroskopową teorię nadprzewodnictwa Bardeena-Coopera-Schriefera (BCS).

Kolejną barierę przełamał Wu [17], stwierdzając nadprzewodnictwo w związkach typu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Ich temperatura krytyczna zależy od indeksu tlenowego x . Dla $x \approx 7$ wynosi ponad 90 K [18]. Jest więc wyraźnie wyższa od temperatury wrzenia ciekłego azotu.

Wzrost badań w zakresie nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego doprowadził do odkrycia wielu nowych materiałów. W większości były to modyfikacje składu znanych już substancji, np. podstawienia lantanowców za itr $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Gd}$) [19]. Dwie grupy nadprzewodników wykazały nadprzewodnictwo w wyższej temperaturze. Są to związki z układów Bi-Sr-Ca-Cu-O [20] i Tl-Ba-Ca-Cu-O [21]. W pierwszym istnieje kilka faz nadprzewodzących o temperaturach krytycznych równych 20 K, 80 K i 110 K, w drugim maksymalna wartość T_c wynosi ok. 120 K.

Próbki tych dwóch układów są przeważnie wielofazowe, a ich synteza wiąże się z wieloma kłopotami, np. końcowe wygrzewanie musi być prowadzone w pobliżu temperatury topnienia przez kilka dni [22]. Dodatkowo tal należy do substancji silnie toksycznych.

Obecnie badania nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego koncentrują się wokół optymalizacji właściwości znanych już związków: jednorodności materiałów, gęstości prądów krytycznych oraz uzyskiwania drutów i cienkich warstw. Pierwszy z tych aspektów doprowadził do odkrycia materiałów o składzie $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.4}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Charakteryzują się one pojedynczym przejściem o szerokości kilku kelwinów w temperaturze 110 K [23-25]. Pozostałe dwie kwestie czekają wciąż na rozwiązanie [26-30].

1.2. Cel pracy i tezy

Największym problemem praktycznych zastosowań, z jakim spotykają się badacze właściwości fizycznych związków $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ są zaskakująco niskie gęstości prądów krytycznych. Z oszacowań otrzymanych na podstawie pomiarów magnetycznych, np. z rozszczepienia histerezy namagnesowania, wynika, że wartości j_c powinny być rzędu 10^6 Acm^{-2} w temperaturze ciekłego helu (4.2 K) i nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego [31]. Tymczasem bezpośrednie pomiary transportowe dają nie tylko wartości o kilka rzędów niższe, ale jednocześnie bardzo duży ich rozrzut (od kilku do 10^5 Acm^{-2}) oraz bardzo często gwałtowny spadek j_c wraz ze wzrostem temperatury. Jest to szczególnie widoczne w przypadku masywnych próbek polikrystalicznych, dla których gęstości prądów krytycznych nie są większe od 10^3 Acm^{-2} . Jedynie dla cienkich warstw epitaksjalnych oraz monokryształów transportowe wartości j_c zbliżone są do wartości j_c mierzonych metodami magnetycznymi. Podobne trudności spotykane są również w przypadku ceramiek bizmutowych [32].

Znalezienie przyczyn ograniczających prądy krytyczne w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych jest podstawowym zadaniem stojącym przed fizykami i elektrotechnologami. Ma to znaczenie zarówno czysto poznawcze, jak i praktyczne. Zastąpienie w konstrukcjach urządzeń nadprzewodzących nadprzewodników helowych Nb_3Sn i NbTi przez nowe materiały ceramiczne, mogące pracować w ciekłym azocie, wymaga polepszenia ich parametrów krytycznych (głównie j_c) oraz stabilności właściwości fizycznych. Dotyczy to przede wszystkim nadprzewodników itrowych typu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Są to materiały najlepiej poznane i najłatwiejsze w otrzymywaniu.

W chwili obecnej materiały nadprzewodzące $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ otrzymywane w postaci masywnych spieków charakteryzują się gęstościami prądu krytycznego nie przekraczającymi kilkuset Acm^{-2} . Przyczyny tych ograniczeń próbuje się wiązać z następującymi czynnikami:

- niejednorodności chemiczne i mikropęknięcia spieków,
- rezystancja złącz metal-nadprzewodnik,
- anizotropia właściwości fizycznych,
- płaszczyzny zbliźniaczeń,
- granice międzyziarnowe,
- słaba siła kotwiczenia sieci fluksoidów.

Wśród badaczy zajmujących się tym problemem nie ma zgodności co do tego, który z wymienionych czynników jest najbardziej istotny. Nowych, rozstrzygających dowodów można oczekiwać w wyniku zastosowania niekonwencjonalnych technik eksperymentalnych. Jedną z nich może być, sprawdzona przy badaniu nadprzewodników klasycznych, technika emisji akustycznej [136-137]. Metoda ta pozwala na rejestrację sygnałów akustycznych, generowanych przez sieć badanego ciała stałego. Źródłem EA mogą być oddziaływania dynamiczne sieci krystalicznej z siecią fluksoidów w chwili uwalniania ich z centrów kotwiczenia. Stwierdzenie w materiale nadprzewodzącym emisji akustycznej, będącej funkcją prądu, potwierdziłoby hipotezę o istotnej roli siły kotwiczenia fluksoidów. Metoda ta nie była do tej pory wykorzystywana do badań nadprzewodników wysokotemperaturowych. Tę technikę zastosowano w prezentowanej pracy.

Zasadniczym celem niniejszej pracy było zbadanie mechanizmów ograniczania prądów krytycznych w tych materiałach. Na podstawie analizy bogatej literatury tematu oraz wstępnych badań własnych sformułowane zostały następujące tezy pracy:

1. Gęstości prądów krytycznych j_c w polikrystalicznych materiałach $YBa_2Cu_3O_x$ są ograniczane przez słabe złącza nadprzewodzące między ziarnami, tworzące się w procesie spiekania próbek. Wartości j_c mogą być zwiększone przez dobór odpowiednich parametrów syntezy.
2. Przejęciu fazowemu nadprzewodników wysokotemperaturowych do stanu nadprzewodnictwa towarzyszy emisja fal akustycznych, która pozwala określić wpływ siły kotwiczenia i termicznej aktywacji sieci fluksoidów na pojawienie się rezystancji w nadprzewodniku.
3. Krytyczna gęstość prądu transportu w nadprzewodnikach $YBa_2Cu_3O_x$ nie jest ograniczana przez słabą siłę kotwiczenia fluksoidów i ich płynięcie.

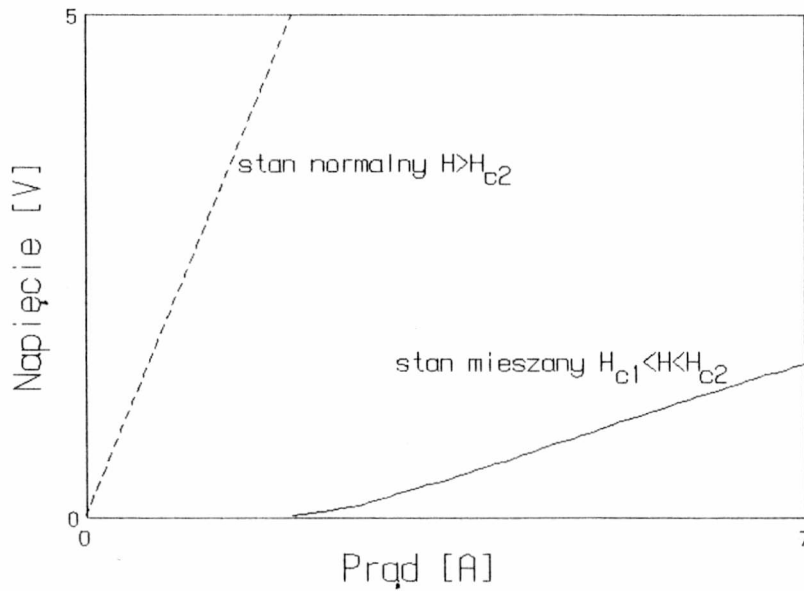
W zakres wykonanych prac weszły: analiza literatury dotyczącej problemu prądów krytycznych, opracowanie szybkiej syntezy próbek $YBa_2Cu_3O_x$ oraz sposobów testowania ich podstawowych właściwości fizycznych, wykonanie pomiarów parametrów krytycznych, zaprojektowanie i zbudowanie stanowiska do pomiaru emisji akustycznej (EA) podczas przejścia nadprzewodnictwo - stan normalny oraz wykonanie tych pomiarów zarówno dla nadprzewodników klasycznych jak i wysokotemperaturowych.

2. GĘSTOŚCI PRĄDÓW KRYTYCZNYCH PRÓBEK NADPRZEWODNIKÓW WYSOKO- TEMPERATUROWYCH TYPU $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Stan nadprzewodzący może istnieć jedynie poniżej pewnych ściśle określonych wartości temperatury T_c , indukcji zewnętrznego pola magnetycznego B_c i gęstości przepływającego prądu j_c . Wielkości T_c , B_c i j_c nazywane są parametrami krytycznymi.

W przypadku nadprzewodnika I rodzaju osiągnięcie przez prąd wartości krytycznej powoduje nagłe przywrócenie w próbce rezystancji stanu normalnego. Przejście to odbywa się w rzeczywistości na skutek przekroczenia wartości krytycznej B_c przez indukcję pola magnetyczne związane z przepływem prądu - reguła Silsbee'go [5].

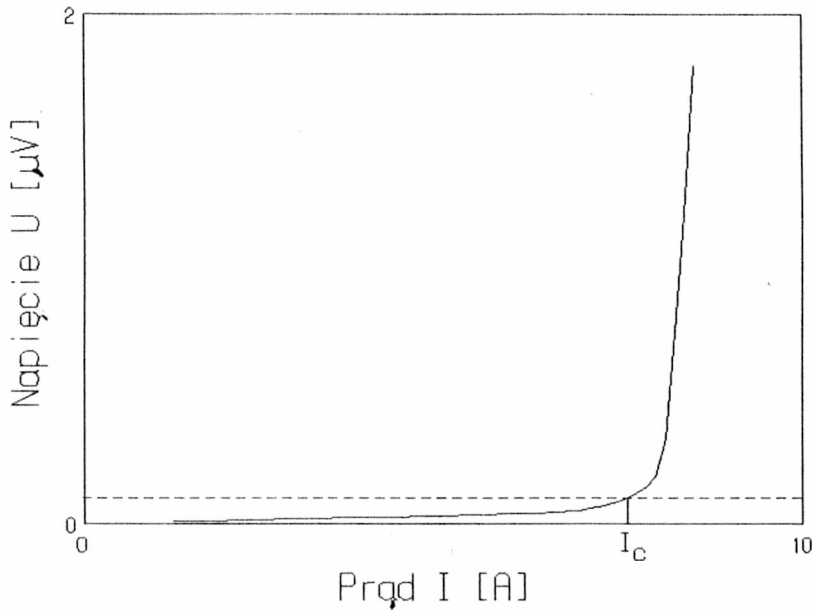
Dla nadprzewodników II rodzaju przejście w stan normalny pod wpływem prądu elektrycznego ma inny charakter. Rezystancja pojawia się nie przez rozrywanie par Coopera (a więc osiągnięcie stanu normalnego w całej objętości nadprzewodnika), lecz na skutek rozpraszania energii elektronów w wyniku ruchu sieci fluksoidów, spowodowanego wzrostem siły Lorentza F_L ponad siłę kotwiczenia fluksoidów na defektach mikrostruktury - tzw. siłę pinningu F_p . Pojawiająca się wówczas rezystancja, zwana rezystancją płynięcia, ma wartość niższą od rezystancji stanu normalnego (rys. 3) [5]. Jednocześnie wewnątrz nadprzewodnika nadal istnieją obszary nadprzewodzące dopóki wzrost temperatury związany z dyssypacją energii lub indukcja pola magnetycznego pochodzącego od prądu nie osiągną wartości krytycznej. Przywrócona wówczas zostaje rezystancja stanu normalnego.



Rys.3. Charakterystyki $U(I)$ nadprzewodnika II rodzaju [5]

Prąd krytyczny I_c powinien być formalnie zdefiniowany jako prąd, dla którego spadek napięcia (lub rezystancji) na próbce stanowi połowę wartości spadku napięcia (rezystancji) w stanie normalnym. Takie określenie I_c jest niewygodne ze względu na trudności pomiarowe. Dlatego w praktyce stosuje się następującą definicję krytycznej gęstości prądu [33]: jest to wartość prądu, dla której na długości 1 cm pojawia się spadek napięcia 10^{-7} V, odniesiona do jednostkowego przekroju poprzecznego próbki (rys. 4).

W powyższy sposób określona wielkość j_c nosi nazwę gęstości krytycznego prądu transportu. Ze względu na to, że dla nadprzewodników II rodzaju mechanizm pojawiania się rezystancji oraz histerezy namagnesowania mają to samo źródło (zjawisko kotwiczenia fluksoidów), wartość j_c można również oszacować na podstawie pomiarów magnetycznych [34-35]. Jest ona wówczas proporcjonalna do wielkości rozszczepienia histerezy i zależy także od wielkości oraz kształtu próbki.



Rys.4. Definicyjne określenie wartości j_c [33]

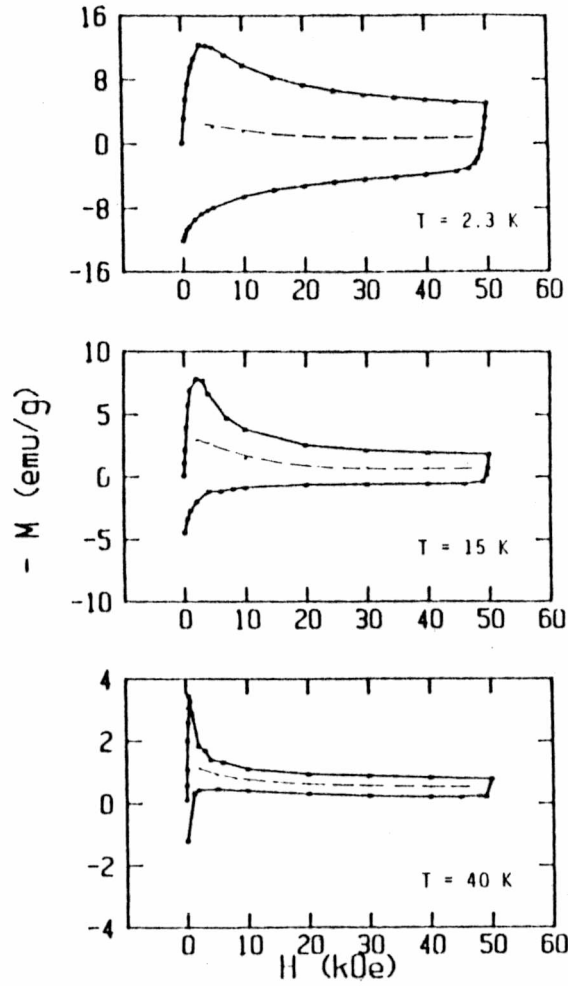
Wartość j_c może być oszacowana w dużym przybliżeniu także na podstawie innych pomiarów magnetycznych. Z zależności składowej urojonej podatności magnetycznej od temperatury określa się temperaturę T' , w której wnikające magnetyczne pole zewnętrzne osiąga centrum próbki. Znając wartość amplitudy przykładanego pola oraz geometryczne wymiary próbki, można obliczyć gęstość prądu wirowego w tym momencie, czyli wartość j_c dla $T=T'$.

Nadprzewodniki wysokotemperaturowe są związkami tlenkowymi o mikrostrukturze i właściwościach mechanicznych typowych dla materiałów ceramicznych. Najczęściej otrzymuje się je w postaci spieków o średnich wymiarach ziaren od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów [36]. Publikowane prace dotyczą najczęściej materiałów o tej postaci. Badania nadprzewodników wysokotemperaturowych wykonywane są także dla monokryształów oraz cienkich warstw epitaksjalnych i polikrystalicznych.

Pierwsze wyniki pomiarów gęstości prądów krytycznych dla maszynych próbek polikrystalicznych pokazały, że wartości j_c są zaskakująco niskie. Dla próbek o nominalnym składzie $Y_{0.4}Ba_{0.6}Cu_1O_x$ oraz $Y_{1.2}Ba_{1.8}Cu_2O_x$ Matsuzaki otrzymał w 77 K i zerowym polu zewnętrznym odpowiednio 9 Acm^{-2} i 11 Acm^{-2} [37]. Podobny rezultat opublikował Iguchi: $j_c = 14 \text{ Acm}^{-2}$ w temperaturze 14 K i zerowym polu zewnętrznym [38]. Oba doniesienia dotyczyły bezpośredniego pomiaru prądu transportu. Tak niskie wartości można było początkowo wiązać z obecnością nienadprzewodzących lub słabo nadprzewodzących obcych faz ze względu na odchylenie od prawidłowej stechiometrii 1:2:3.

Jednakże dalsze pomiary wykonywane dla próbek o znacznie większej czystości potwierdziły niewielkie, w porównaniu ze spodziewanymi, prądy krytyczne. Acosta otrzymał wartość 9.5 Acm^{-2} w 77 K i polu o indukcji 0.05 T [39], Caton dla zerowego pola zewnętrznego - 150 Acm^{-2} w 77 K i 480 Acm^{-2} w 20 K [40], Jin - 620 Acm^{-2} w 77 K i zerowym polu zewnętrznym [41], Cava - 1100 Acm^{-2} w 77 K i zerowym polu. [42]. Mimo że ta ostatnia wartość była, zgodnie z twierdzeniem autorów, zaniżona ze względu na generowanie ciepła w elektrodach doprowadzeń prądowych, to przytoczone rezultaty są o wiele niższe od spodziewanych.

Dodatkowym argumentem przemawiającym za tym, że w materiałach typu $YBa_2Cu_3O_x$ można spodziewać się wartości wyższych od mierzonych początkowo krytycznych gęstości prądu, są pomiary magnetyzacji próbek w stanie nadprzewodzącym w funkcji pola zewnętrznego przy jego wzroście i maleniu. Przykład takiej histerezy dla temperatury 2.3 K przedstawiony jest na rys. 5 [43].



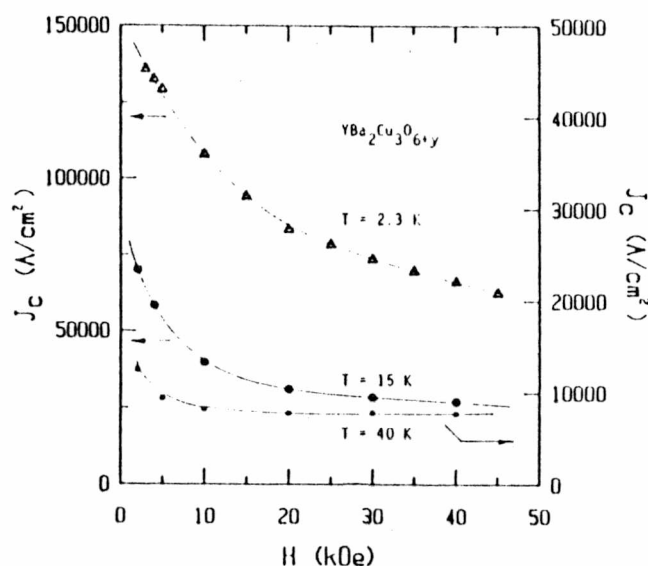
Rys. 5. Histereza namagnesowania dla YBa₂Cu₃O_x [43]

Zgodnie z modelem stanu krytycznego Beana [34-35], na podstawie wielkości rozszczepienia histerezy można oszacować gęstość prądu krytycznego nadprzewodnika II rodzaju w danym zewnętrznym polu magnetycznym H [43-45] z zależności

$$j_c(H) = c \frac{\Delta M(H)}{d}, \quad (2.1)$$

w której:

$\Delta M(H) = M^+(H) - M^-(H)$ - różnica między górną i dolną wartością magnetyzacji wynikającą z histerezy, $M^+(H)$ - magnetyzacja próbki przy wzroście pola magnetycznego, $M^-(H)$ - magnetyzacja próbki przy ob-



Rys.6. Gęstość prądu krytycznego j_c dla histerezy z rys. 5 [43]

niżaniu pola magnetycznego, d - wymiar próbki w kierunku równoległym do pola H , c - stała zależna od kształtu próbki i przyjętego układu jednostek.

Na rys. 6 przedstawiona jest zależność gęstości prądu krytycznego od pola zewnętrznego obliczona na podstawie modelu Beana dla histerezy z rys. 5. Wartości j_c są w tym przypadku o dwa rzędy wyższe od wartości mierzonych w sposób bezpośredni.

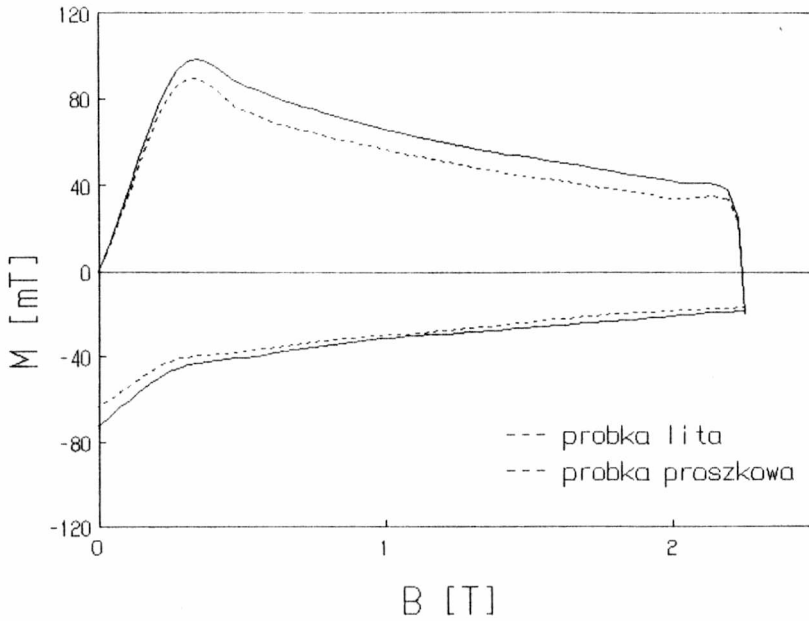
Podobne rezultaty zostały otrzymane także przez innych autorów. Xu uzyskał $j_c = 6 \times 10^5 \text{ Acm}^{-2}$ w 4.2 K oraz $j_c = 6 \times 10^4 \text{ Acm}^{-2}$ w 70 K dla zerowego pola zewnętrznego (na podstawie magnetyzacji resztkowej) [46], natomiast Campbell - $j_c = 10^6 \text{ Acm}^{-2}$ w polu magnetycznym o indukcji $0 \div 2.2 \text{ T}$ i temperaturze 4.2 K [47].

Różnica między wartościami j_c mierzonymi bezpośrednio i metodą magnetyczną jest szczególnie widoczna w przypadku wykonania obu rodzajów pomiarów dla jednej próbki. Cave otrzymał w zerowym polu zewnętrznym i temperaturze 77 K wartość 10 Acm^{-2} dla pomiaru transportowego oraz 10^4 Acm^{-2} dla magnetycznego [44], natomiast Rassi odpowiednio 7 Acm^{-2} i 10^3 Acm^{-2} w tych samych warunkach [48].

Nieco inne podejście do oszacowania j_c na podstawie histerezy magnetycznej przedstawił Farrell [45]. Użyta przez niego w pomiarach próbka nie była spiekem lecz konglomeratem ziaren $YBa_2Cu_3O_x$ izolowanych nawzajem przez zawieszenie ich w żywicy epoksydowej. Przed stwardnieniem żywicy, próbka została poddana działaniu pola magnetycznego o indukcji 9.4 T przez 15 minut w temperaturze pokojowej. Miało to na celu zorientowanie poszczególnych ziaren wzdłuż jednego kierunku krystalograficznego.

Dla tego eksperymentu gęstości prądów krytycznych oszacowane na podstawie histerezy w temperaturze 4.2 K wynosiły: w kierunku prostopadłym do osi c $j_c^\perp \approx 2 \times 10^7 \text{ Acm}^{-2}$, natomiast w kierunku równoległym $j_c^\parallel \approx 2 \times 10^6 \text{ Acm}^{-2}$. Wartość $j_c^\perp$ jest bliska wartości, dla której pole magnetyczne związane z przepływem prądu rozrywa pary Coopera (depairing current) - 10^8 Acm^{-2} . W opisywanym eksperymencie tak duża gęstość $j_c^\perp$ spowodowana jest wzięciem do obliczeń średniej wielkości izolowanych ziaren jako wymiaru próbki. Podobne potraktowanie spieczonych próbek jako zespołu słabo połączonych ziaren daje gęstości wewnątrzziarnowych prądów krytycznych tego samego rzędu [46]. Sugeruje to, że cechą materiału są wysokie wartości j_c , natomiast stwierdzone w bezpośrednich pomiarach ograniczenia wynikają z połączeń międzyziarnowych. Dodatkowym potwierdzeniem takiej hipotezy jest niewielka zmiana kształtu histerezy magnetycznej otrzymanej dla spieku oraz dla tej samej próbki sproszkowanej (rys. 7) [47].

Dla oszacowania gęstości prądów krytycznych stosowane są także dwie inne metody. Pierwsza z nich, tzw. technika profili indukcji magnetycznej [48-49], oparta jest na określaniu wartości indukcji magnetycznej wewnątrz próbki w funkcji odległości od jej



Rys. 7. Porównanie histerezy namagnesowania dla próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ litej i proszkowej [47]

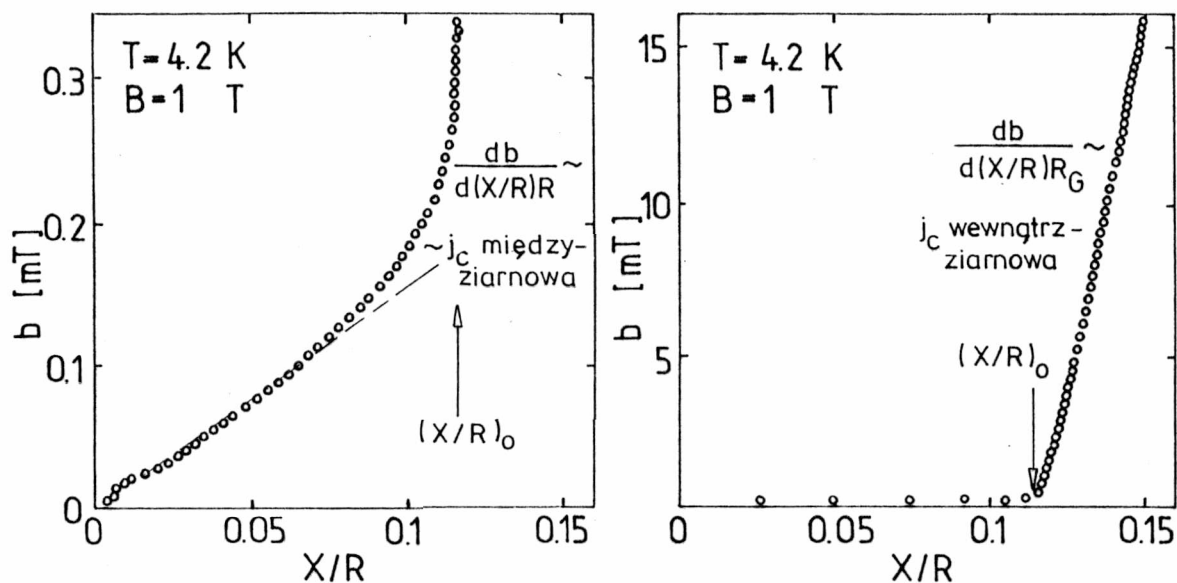
powierzchni na podstawie czasowych zależności napięcia indukowanego w cewce odbiorczej magnetometru. Wykorzystując wykres takiego profilu (rys. 8) można otrzymać gęstość prądu krytycznego z zależności

$$j_c = \frac{db}{d(x/R)} \frac{1}{d}, \quad (2.2)$$

w której:

R - promień przekroju poprzecznego próbki, x - odległość od powierzchni w głąb próbki, b - średnia lokalna indukcja magnetyczna, d - charakterystyczna skala długości, określona przez obszar, w którym płynie prąd nadprzewodzący.

Wykres na rys. 8 dzieli się na dwie części. Lewa odpowiada ekranowaniu przez prądy wirowe całej próbki, a więc charakterystyczna długość d jest średnicą próbki R. W tym przypadku obliczona wartość j_c jest krytyczną gęstością prądu międzyziarnowego. Część



Rys. 8. Profil indukcji magnetycznej próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [50]

prawa odnosi się do sytuacji, gdy pole wnika w głąb poszczególnych ziaren, już izolowanych na skutek zniesienia nadprzewodnictwa w złączach międzyziarnowych. Tutaj d jest średnicą ziaren, a j_c odpowiada gęstości prądu krytycznego wewnątrzziarnowego.

Obliczona z zależności (2.2) gęstość prądu międzyziarnowego wynosiła około 20 Acm^{-2} , natomiast gęstość prądu krytycznego wewnątrzziarnowego - około $5 \times 10^6 \text{ Acm}^{-2}$ (1 T, 4.2 K). Jednocześnie z pomiarów transportowych otrzymano w tych samych warunkach wartość 10 Acm^{-2} [50].

Ten sam autor w innej pracy [51] podaje podaje wyniki oszacowania wartości j_c za pomocą tej samej techniki profili indukcji magnetycznej dla trzech rodzajów próbek: stekstrowanego polikryształu, monokryształu oraz luźnego proszku otrzymanego przez roz-tarcie tego monokryształu. Niektóre wartości j_c dla tego eksperymentu przedstawione są w tab. 5. Zaskakujący jest fakt, że gęstości prądów krytycznych są najwyższe w przypadku próbki polikrystalicznej o wyraźnie stekstrowanej mikrostrukturze. Co więcej, war-

tości j_c dla próbki monokrystalicznej są o rząd niższe od wartości dla tej samej próbki sproszkowanej. Wydaje się więc, że nawet wewnątrz monokryształów istnieją bariery dzielące materiał na mniejsze domeny nadprzewodzące. Granice między takimi domenami odgrywałyby rolę analogiczną do styków międzyziarnowych w próbkach polikrystalicznych, ograniczając możliwość przepływu prądu nadprzewodzącego o wyższych wartościach.

Kolejna metoda oszacowania j_c oparta jest na pomiarze zmienno-prądowej podatności magnetycznej (składowej rzeczywistej χ' i urojonej χ'') w funkcji temperatury w ustalonym zewnętrznym polu magnetycznym [52-53]. Na podstawie położenia maksimum zależności $\chi''(T)$ można określić temperaturę T_m , w której przyłożone pole magnetyczne H_p wnika do centrum próbki - maksimum χ'' odpowiada maksymalne straty, których miarą jest właśnie składowa urojona podatności, a więc także maksymalna głębokość penetracji nadprzewodnika przez pole zewnętrzne H_p . W temperaturze T_m pole to jest całkowicie kompensowane przez wirowy prąd nadprzewodzący płynący całą objętością próbki. Jest to jednocześnie prąd krytyczny o wartości równej $j_c S$, gdzie S jest polem przekroju próbki w kierunku prostopadłym do przyłożonego pola. Dla próbki o kształcie walca o średnicy $2a$ mamy więc następującą zależność [51]

$$j_c(T_m) = \frac{H_p(T_m)}{a} \quad (2.3)$$

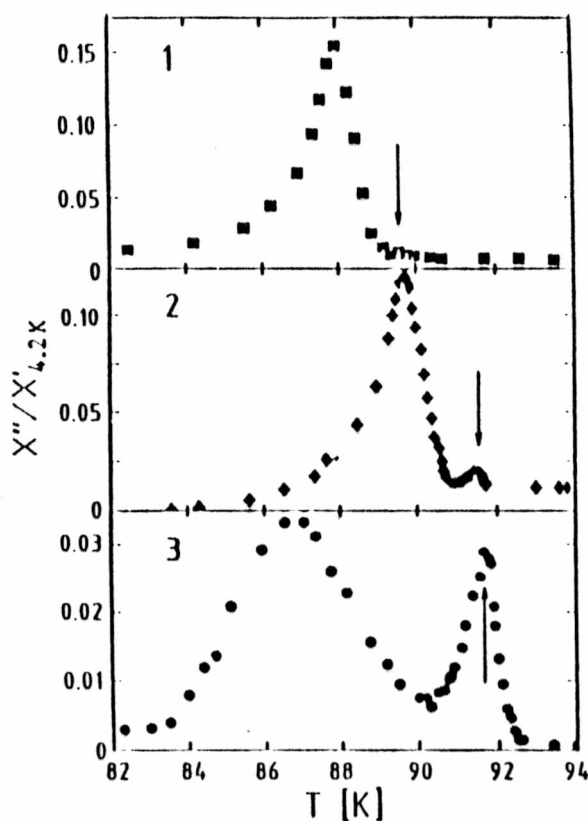
Na podstawie tych prostych rozważań Chen otrzymał następujące gęstości prądów krytycznych: 200 Acm^{-2} w polu o indukcji 3 mT i temperaturze 77 K oraz około 800 Acm^{-2} dla 6 mT i 4.2 K [52]. Są to więc wartości zgodne z wynikami pomiarów transportowych.

Natomiast Küpfer stwierdzi   występowanie dwóch maksimum dla funkcji $\chi''(T)$ (rys. 9) [53]: wyższe pojawiło się w temperaturze 86.5 K, niższe w 91.5 K. Zostały one przypisane stratom związanym odpowiednio z pr  bk   jako całością (prądy wirowe ekranujące całą obj  to   nadprzewodnika, a więc także prądy międzyziarnowe) oraz z poszczególnymi izolowanymi między sobą ziarnami. To stwierdzenie zostało dodatkowo potwierdzone przez pomiar χ'' dla tej samej próbki poddanej sproszkowaniu. Okazało się wówczas, że niskotemperaturowe maksimum znikn  o. Było więc związane z prądami wirowymi międzyziarnowymi.

Zgodnie z powyższymi obserwacjami dla prawie zerowego zewnętrznego pola magnetycznego g  sto   prądu krytycznego wewnątrzziarnowego w temperaturze 91.5 K wynosiła 400 Acm^{-2} , natomiast g  sto   prądu krytycznego międzyziarnowego w 86.5 K - około 8 Acm^{-2} .

Podobne pomiary były wykonane przez tego samego autora zarówno dla próbek polikrystalicznych jak i monokryszta  w [54]. W pierwszym przypadku otrzyma   on wartośc $j_c = 10^4 \text{ Acm}^{-2}$ w polu o indukcji 5 mT i temperaturze 80 K oraz $4 \times 10^6 \text{ Acm}^{-2}$ w 5 mT i 4.2 K (dla prądów wewnątrzziarnowych). Jednocześnie te same próbki wykazały następujące gęstości krytycznego prądu transportu: 90 Acm^{-2} w zerowym polu i 77 K oraz 4 Acm^{-2} w 2 T i 77 K. Ponownie widoczna jest tu r   znica między pomiarami magnetycznymi i bezpośrednimi.

Istotnych danych doświadczalnych dostarczyły pomiary j_c metod   transportową wykonane przez Watanabe dla próbek polikrystalicznych [55]. G  sto   prądu krytycznego w polu o indukcji 5 T i temperaturze 40 K mierzona w kierunku prasowania materiału (w procesie syntezy) wynosiła 5 Acm^{-2} , natomiast w kierunku prostopadłym - 10 Acm^{-2} . Biorąc pod uwagę silną anizotropi   właściwości fizycz-



Rys. 9. Zależność χ'' od temperatury dla $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.2x}$ [53]

nych $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [56], można stwierdzić, że różnica ta spowodowana jest krystalograficznym porządkowaniem się ziaren podczas prasowania i spiekania materiału.

Dla tych samych próbek stwierdzona została także wyraźna histereza zależności j_c od zewnętrznego pola magnetycznego [55]. W 4.2 K dla pola o indukcji 1 T wartość j_c wynosiła 75 Acm^{-2} przy wzroście pola i tylko 25 Acm^{-2} przy obniżaniu pola, dla 5 T odpowiednio 30 Acm^{-2} i 25 Acm^{-2} . Zjawisko to związane jest z tworzeniem się mikromostków Josephsona w połączeniach międzyziarnowych i zjawiskiem kotwiczenia nici wirowych w tych obszarach.

Wpływ stekstrowania próbek polikrystalicznych na wartości j_c najwyraźniej widoczny jest w przypadku badań Jina [57]. Dla polikrystalicznej próbki masywnej z silnie zorientowanymi ziarnami zo-

stały zmierzone metodą transportową jedne z najwyższych wartości gęstości prądów krytycznych $j_c = 4 \times 10^3 \text{ Acm}^{-2}$ (77 K, 1 T).

Z technologicznego punktu widzenia ważną rolę pełnią próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ w formie drutów. Najczęściej otrzymuje się je przez wypełnienie metalowego cylindra (z miedzi lub srebra) sproszkowanym materiałem o dobrych parametrach nadprzewodzących i przeciągnięcie go na zimno do żądanej średnicy [58]. Gęstości prądów krytycznych nie są przeważnie zbyt wysokie [59], a godne uwagi jedynie niektóre wyniki. Głowacki dla jednowłóknowego drutu w osłonie srebrnej otrzymał $j_c = 525 \text{ Acm}^{-2}$, dla drutu siedmiożyłowego - 60 Acm^{-2} w zerowym polu zewnętrznym i temperaturze 77 K [60]. Yamada w przypadku drutu w matrycy srebrnej uzyskał $j_c = 560 \text{ Acm}^{-2}$ (0 T, 77 K) [61], natomiast dla drutu formowanego w miedzi, którego rdzeń był dodatkowo dotleniony po chemicznym usunięciu osłony, $j_c = 725 \text{ Acm}^{-2}$ (0 T, 77 K) [62]. W tym ostatnim przypadku przyłożenie pola zewnętrznego spowodowało obniżenie j_c do 70 Acm^{-2} (0.1 T) oraz do 3.4 Acm^{-2} (1 T). W temperaturze 4.2 K zwiększanie pola od 0.1 T do 12 T nie wywołuje istotnych zmian gęstości prądu krytycznego, która ma w tym zakresie wartość rzędu 100 Acm^{-2} . Jin dla drutu w zerowym polu i temperaturze 77 K uzyskał $j_c = 400 \text{ Acm}^{-2}$ [63].

Woolf otrzymał przewód $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ w osłonie ze srebra stosując połączenie elektroforezy i ciągnięcia [27]. W zerowym polu magnetycznym gęstość prądu krytycznego wynosiła w temperaturze 77 K $1.2 \times 10^3 \text{ Acm}^{-2}$, w temperaturze 50 K - $4.6 \times 10^2 \text{ Acm}^{-2}$. Zwiększenie indukcji pola zewnętrznego zmniejszało j_c o rząd dla $B = 0.01 \text{ T}$ i o dwa rzędy dla $B = 0.1 \text{ T}$.

Osamura mierzył krytyczną gęstość prądu dla taśm otrzymanych przez sprasowanie na zimno proszku $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zamkniętego w osłonie

ze srebra [64]. Wartość j_c rosła wraz ze zmniejszaniem grubości warstwy nadprzewodnika. Dla grubości $15 \mu\text{m}$ w temperaturze 77 K i zerowym polu magnetycznym $j_c = 10^4 \text{ Acm}^{-2}$, w polu o indukcji 15 T $j_c = 10^3 \text{ Acm}^{-2}$.

W przypadku próbek monokrystalicznych widoczna jest większa zgodność między teoretycznymi oszacowaniami wartości j_c i wartościami mierzonymi bezpośrednio. Przy tym są one wyraźnie większe od gęstości uzyskiwanych dla próbek polikrystalicznych. Natomiast ze względu na anizotropię właściwości $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ istotny staje się tutaj kierunek krystalograficzny, wzdłuż którego mierzona jest gęstość prądu. Na przykład, wartość gęstości prądu krytycznego zmierzona przez Worthingtona w kierunku osi krystalograficznej c wynosiła $1.6 \times 10^5 \text{ Acm}^{-2}$, a w płaszczyźnie $a-b$ - $3.2 \times 10^6 \text{ Acm}^{-2}$. Oba wyniki uzyskane zostały w zerowym polu zewnętrznym i temperaturze 4.5 K [65].

Wartości j_c otrzymywane z pomiarów rozszczepienia histerezy magnetycznej są przeważnie o rząd wyższe od gęstości krytycznego prądu transportu. Sulpice uzyskał $j_c = 4 \times 10^6 \text{ Acm}^{-2}$ w płaszczyźnie $a-b$ (0 T , 4 K) [31], natomiast Dinger - $3 \times 10^6 \text{ Acm}^{-2}$ w płaszczyźnie $a-b$ i $4 \times 10^5 \text{ Acm}^{-2}$ w kierunku c (0 T , 5 K) [66].

Crabtree opublikował podobne wyniki, porównując je jednocześnie z analogicznymi pomiarami dla próbek polikrystalicznych [67]. W temperaturze 5 K i polu o indukcji kilkuset mT prostopadłym do płaszczyzny $a-b$ otrzymał, na podstawie rozszczepienia histerezy, $j_c = 1.4 \times 10^6 \text{ Acm}^{-2}$. Pomiar dla polikryształu, wykonany w tych samych warunkach, dał wynik $j_c = 1.4 \times 10^4 \text{ Acm}^{-2}$. W temperaturze 77 K i tym samym polu zewnętrznym analogiczne wartości j_c wynosiły odpowiednio $1.1 \times 10^4 \text{ Acm}^{-2}$ oraz $1.2 \times 10^2 \text{ Acm}^{-2}$. Natomiast zwiększenie induk-

cji pola zewnętrznego do 1 T spowodowało obniżenie j_c dla próbki polikrystalicznej w temperaturze 77 K do wartości $4.3 \times 10^3 \text{ Acm}^{-2}$.

Równie wysokie gęstości prądów krytycznych oszacowane z pomiarów magnetycznych, a z pewnością najwyższe zmierzone bezpośrednio metodą transportową, otrzymano w przypadku próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ w postaci cienkich warstw. Jako podłoża dla wzrostu warstw stosuje się najczęściej tytanian strontu SrTiO_3 [68], tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [69] lub tlenek magnezu MgO [70], a także tlenek glinu Al_2O_3 , niobian litu LiNbO_3 [71] oraz czysty krzem Si [72].

Najlepsze rezultaty uzyskano dla warstw epitaksjalnych nanoszonych na monokrystaliczne podłoża z tytanianu strontu SrTiO_3 przez rozpylanie katodowe z zastosowaniem częstotliwości radiowych (rf) oraz za pomocą działła elektronowego. Warstwy te wzrastają w sposób uporządkowany tak, że oś c poszczególnych krystalitów jest prostopadła do powierzchni podłoża.

Dla cienkich warstw epitaksjalnych Kwo uzyskał w zerowym polu zewnętrznym gęstość krytycznego prądu transportu rzędu 10^6 Acm^{-2} w temperaturze 4.2 K oraz 10^3 Acm^{-2} w 77 K [73]. Podobne rezultaty otrzymał Wu - odpowiednio 10^6 Acm^{-2} i 10^4 Acm^{-2} [74].

Dla warstw epitaksjalnych nanoszonych na podłoża SrTiO_3 przy użyciu techniki metaloorganicznej Watanabe zmierzył w temperaturze 77 K $j_c = 4.1 \times 10^5 \text{ Acm}^{-2}$ dla pola o indukcji 2 T oraz $1.9 \times 10^5 \text{ Acm}^{-2}$ dla 10 T [75].

Równie wysokie wartości gęstości prądów krytycznych zmierzone metodą transportową dla cienkich warstw $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ znane są także z publikacji innych autorów: Enomoto - $1.8 \times 10^4 \text{ Acm}^{-2}$ (0 T, 77 K) [76] Chaudhari - $j_c = 1.5 \times 10^5 \text{ Acm}^{-2}$ (0 T, 77 K) [77] oraz Kisu -

$6 \times 10^5 \text{ Acm}^{-2}$ (0 T, 77 K) i $2.1 \times 10^7 \text{ Acm}^{-2}$ (0 T, 4.2 K) [78]. Ta ostatnia wartość j_c wydaje się być jak dotąd najwyższą zmierzoną w sposób bezpośredni.

Przytoczone wyniki transportowych pomiarów j_c są w dobrej zgodności z wynikami pomiarów j_c na podstawie histerezy magnetycznej. W tym przypadku Chaudhari otrzymał wartość 10^5 Acm^{-2} w zerowym polu i temperaturze 77 K [79], natomiast Oh - 10^6 Acm^{-2} dla 4.2 K i 0.3 T oraz dla temperatury 77 K $1.5 \times 10^4 \text{ Acm}^{-2}$ (0 T) i $0.4 \div 4 \times 10^4 \text{ Acm}^{-2}$ (0.3 T) [80].

Mimo wyraźnej poprawy wartości j_c dla $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ w postaci cienkich warstw, widoczny jest tu inny problem. Jak można zauważyć na podstawie wyników pomiarów zarówno transportowych jak i magnetycznych, następuje gwałtowny spadek j_c wraz ze wzrostem temperatury [73,80]. Przypuszczalnie wiąże się z istnieniem barier słabo nadprzewodzących lub nienadprzewodzących, nawet wewnątrz pojedynczych krystalitów, podobnie jak w przypadku badań wykonanych dla monokryształów [51].

Odrębną grupę w badaniach prądów krytycznych stanowią próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ poddane działaniu wiązki neutronów. Wywoływane są w ten sposób zmiany strukturalne materiału, co w pierwszym rzędzie prowadzi do obniżenia T_c i zwiększenia szerokości przejścia ΔT_c [81]. Jednocześnie wytworzenie dodatkowych defektów struktury może stać się źródłem efektywnych centrów kotwiczenia, co powinno powodować wzrost krytycznej gęstości prądu. Badanie wpływu napromieniowywania nadprzewodników wysokotemperaturowych wiązką neutronową ma też praktyczne znaczenie ze względu na ich potencjalne zastosowanie do konstrukcji elektromagnesów dla potrzeb fizyki wysokich energii (synteza jądrowa, akceleratory cząstek elementarnych).

Dla tego rodzaju polikrystalicznych próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Wiśniewski badał rozszczepienie histerezy namagnesowania, szacując na tej podstawie krytyczne gęstości prądu [82-83]. W temperaturze 4.2 K i polu zewnętrznym o indukcji 1 T w przypadku próbki nienapromienionej otrzymał wartość $1.1 \times 10^4 \text{ Acm}^{-2}$, a po napromienianiu dawką neutronów o fluencji $8.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ wartość ta wzrosła dwukrotnie - $2.2 \times 10^4 \text{ Acm}^{-2}$. W temperaturze 77 K i tym samym polu gęstości te wynosiły odpowiednio 38 Acm^{-2} (bez napromieniania) i 480 Acm^{-2} (po napromienianiu).

Dla monokrzystalu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ w temperaturze 77 K i polu o indukcji 1 T równoległym do osi c, H. Weber na podstawie pomiarów histerezy magnetycznej oszacował gęstość prądu krytycznego jako równą $4.3 \times 10^3 \text{ Acm}^{-2}$, a po napromienianiu próbki wiązką neutronów o fluencji $8.16 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ - $1.01 \times 10^4 \text{ Acm}^{-2}$, natomiast w tych samych warunkach, ale w polu równoległym do płaszczyzny a-b otrzymał wartości j_c : $6.48 \times 10^2 \text{ Acm}^{-2}$ dla próbki nienapromienionej i $1.84 \times 10^3 \text{ Acm}^{-2}$ po napromienianiu [84].

H. Küpfer badał wpływ napromieniwania na wartość j_c wykorzystując opisaną wcześniej technikę profili indukcji magnetycznej. Napromienianie polikrystalicznych próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ wiązką neutronów o fluencji $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ spowodowało w temperaturze 10 K i polu zewnętrznym o indukcji 1 T wzrost gęstości prądu krytycznego od $2 \times 10^6 \text{ Acm}^{-2}$ do $3 \times 10^7 \text{ Acm}^{-2}$ (prądy wewnętrzziarnowe). Pomiarów transportowych dały rezultaty: 35 Acm^{-2} dla próbki nienapromienionej i 30 Acm^{-2} po napromienianiu [85]. Wyniki te świadczą o tworzeniu się pod wpływem oddziaływania z neutronami nowych centrów kotwiczenia we wnętrzu ziaren i jednoczesnym niszczeniu struktury nadprzewodzącej w obszarach styków międzyziarnowych.

Podstawowy skład chemiczny nadprzewodnika $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ może być modyfikowany przez różne podstawienia. Powoduje to przeważnie drastyczne zmiany parametrów nadprzewodzących, głównie obniżenie temperatury krytycznej. Na przykład, częściowe zastąpienie Cu przez 10 % Fe zmniejsza wartość T_c do 65 K [86-87], natomiast zastąpienie przez 10 % Zn, Co lub Ni nie tylko obniża T_c , ale także zmienia charakter temperaturowej zależności rezystancji w stanie normalnym z metalicznego na półprzewodnikowy [88]. Z kolei wprowadzenie na miejsce itru jakiegokolwiek lantanowca daje w wyniku jedynie niewielkie wahania T_c [89], będące raczej spowodowane różnymi wartościami indeksu tlenowego x .

C. L. Chien przeprowadził pomiary j_c na podstawie histerezy magnetycznej w temperaturze 2.3 K dla serii związków $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{R}=\text{Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Mo, Tm, Yb, Er}$ [90]. W polu o indukcji 1 T najwyższa wartość $j_c=8.5 \times 10^4 \text{ Acm}^{-2}$ otrzymana została dla związku $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, najniższa - $j_c=1.5 \times 10^4 \text{ Acm}^{-2}$ dla $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Wartości j_c dla niektórych związków tego szeregu przedstawione zostały w tab. 5. Jak widać, zastąpienie atomu itru przez atom lantanowca powoduje jedynie niewielkie zmiany gęstości prądu krytycznego. Podobne promienie jonowe lantanowców pozwalają na tworzenie tej samej struktury krystalochemicznej, natomiast o wartościach j_c decyduje mikrostruktura materiału.

V. T. Kovatchev badał układ Y-Ba-Cu-O poddany dyfuzji platyny [91-92]. Próbkę takie wykazywały przejście do stanu nadprzewodzącego w przedziale temperatury 86.0-86.5 K oraz gęstość prądu krytycznego $j_c=1058 \text{ Acm}^{-2}$ w temperaturze 80 K i zerowym polu zewnętrznym. W tym przypadku niejasny jest jednak mechanizm reakcji platyny z materiałem nadprzewodnika.

M. Kuwabara modyfikował skład podstawowy przez częściowe zastępowanie miedzi przez atomy niobu i wolframu [93]: $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{A}_y\text{O}_x$, $\text{A}=\text{Nb}$, W , $y=0.01$, 0.05 , 0.10 . Stwierdzone zostały w tym przypadku niewielkie zmiany temperatury krytycznej oraz rezystancji w stanie normalnym. Natomiast wyraźnie widoczny jest wzrost gęstości prądu krytycznego. W zerowym polu magnetycznym próbka niemodyfikowana wykazywała $j_c=420 \text{ Acm}^{-2}$, próbka $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_x$ - $j_c=570 \text{ Acm}^{-2}$, próbka $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.90}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_x$ - $j_c=690 \text{ Acm}^{-2}$. Zmiany te są zbyt małe, aby jednoznacznie stwierdzić ich związek z zastosowanym podstawnikiem. Mogą one być wynikiem drobnych różnic w przebiegu procesu syntezy, jak często się zdarza dla czystych związków $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Przedstawiony przegląd wartości gęstości prądów krytycznych publikowanych w literaturze światowej daleki jest od zupełności. Ma on na celu jedynie pokazać różnice wynikające z przyjętych metod badawczych oraz postaci badanych próbek (spieki polikrystaliczne, monokryształy, cienkie warstwy itp.), a także zwrócić uwagę na pewne ogólne cechy, jakimi charakteryzują się prądy krytyczne nadprzewodników wysokotemperaturowych $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Cytowane wartości j_c zebrane są w tab. 5.

Już z powyższego skrótowego przeglądu widać, jak duże są rozbieżności wyników poszczególnych pomiarów. Dodatkowo, wartości j_c otrzymywane dla materiałów polikrystalicznych na drodze oszacowań teoretycznych z rezultatów pomiarów magnetycznych bywają dwa lub trzy rzędy wyższe od wartości mierzonych bezpośrednio metodą transportową.

Główną przyczyną różnic między wynikami podawanymi przez poszczególnych autorów jest z pewnością duża wrażliwość właściwości nadprzewodzących związków $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ na warunki syntezy, szczegól-

nie na temperaturę spiekania i szybkość końcowego schładzania. Prowadzi to do istotnych różnic między próbkami pod względem mikrostruktury i jednorodności chemicznej, co z kolei wpływa na wartości prądów krytycznych. Znany jest także ujemny wpływ atmosfery zawierającej wilgoć i dwutlenek węgla [94-95]. Pod ich działaniem następuje hydroliza materiału oraz przemiana tlenku baru w węglan. Nie bez znaczenia jest również sposób uzyskiwania kontaktów między nadprzewodnikiem i metalicznymi doprowadzeniami prądowymi oraz możliwość orientacji ziaren wzdłuż wyróżnionej osi krystalograficznej, np. podczas prasowania próbek proszkowych w masywne.

Wynika stąd konieczność przeprowadzenia badań wpływu poszczególnych czynników na ograniczenia wartości gęstości prądów krytycznych oraz określenie mechanizmów tych ograniczeń. Badania te powinny być wykonywane dla próbek otrzymywanych przez stosowanie tej samej dobrze kontrolowanej syntezy tak, aby uniknąć przypadkowych zmian właściwości fizykochemicznych. Tak więc pierwszym zadaniem w ramach przedstawianej pracy było opracowanie technologii otrzymywania materiałów o pożądanych parametrach fizycznych i chemicznych.

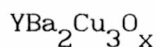
Kolejnym krokiem było opanowanie metod badań tych parametrów. Próbki charakteryzowane były wstępnie przez analizę rentgenowską i mikroskopową oraz pomiary podatności magnetycznej i rezystancji w funkcji temperatury. Dalsze prace polegały na rozwiązaniu podstawowego problemu w przypadku bezpośrednich pomiarów prądów krytycznych - znalezieniu właściwej metody otrzymywania kontaktów metal - nadprzewodnik ceramiczny.

Przedstawiony przegląd stanowił podstawę dla właściwych badań mających na celu wskazanie głównego czynnika odpowiedzialnego za

niskie gęstości prądów krytycznych: granice międzyziarnowe, niedostateczna ilość centrów kotwiczenia, anizotropia krystalitów, generowanie ciepła w elektrodach doprowadzeń prądowych. Badania te wykorzystywały przede wszystkim bezpośrednie pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych, pomiary emisji akustycznej z próbek w funkcji temperatury i przepływającego prądu, pomiary termograficzne powierzchni próbek podczas przepływu prądu o różnych wartościach. Otrzymane rezultaty pozwoliły wnioskować o mechanizmach ograniczających gęstości krytycznych prądów transportu.

Tabela 5

Wartości mierzonych gęstości prądów krytycznych w próbkach



Autor	j_c [Acm ⁻²]	T [K]	B [T]	Postać próbki	Metoda pomiaru
1	2	3	4	5	6
K. Matsuzaki [37]	9	77	0	gr	tr
	11	77	0	gr	tr
I. Iguchi [38]	14	14	0	gr	tr
C. A. Acosta [39]	9.5	77	0.05	gr	tr
R. Caton [40]	150	77	0	gr	tr
	480	20	0	gr	tr
S. Jin [41]	620	77	0	gr	tr
R. J. Cava [42]	>1100	77	0	gr	tr
G. Xiao [43]	1.3×10^5	2.3	0.5	gr	hist
	5×10^4	2.3	5	gr	hist
	10^4	40	0.5	gr	hist
J. R. Cave [44]	10^4	77	0	gr	hist
	10	77	0	gr	tr

1	2	3	4	5	6
D. E. Farrell [45]	2×10^7	4.2	0	grtex	hist $\perp$
	2×10^6	4.2	0	grtex	hist $\parallel$
Y. Xu [46]	6×10^5	4.2	0	gr	hist
	6×10^4	77	0	gr	hist
A. M. Campbell [47]	10^6	4.2	0 $\div$ 2.2	gr	hist
D. Rassi [48]	7	77	0	gr	tr
	10^3	77	0	gr	hist
H. Küpfer [50]	20	4.2	1	gr	profmz
	5×10^6	4.2	1	gr	profwz
	10	4.2	1	gr	tr
H. Küpfer [51]	9×10^6	4.2	0	grtex	prof $\parallel$
	8×10^4	4.2	0	mono	prof $\perp$
	5×10^6	4.2	0	prmon	prof
	9×10^4	77	0	grtex	prof $\parallel$
	5×10^2	77	0	mono	prof $\perp$
	10^4	77	0	prmon	prof
	8×10^5	4.2	1	grtex	prof $\parallel$
	5×10^4	4.2	1	mono	prof $\perp$
	4×10^5	4.2	1	prmon	prof
	2×10^4	77	1	grtex	prof $\parallel$
	4×10^2	77	1	mono	prof $\perp$
	10^3	77	1	prmon	prof
D.-X. Chen [52]	200	77	0.003	gr	ind
	800	4.2	0.006	gr	ind
H. Küpfer [53]	400	91.5	0	gr	indwz
	8	86.5	0	gr	indmz
H. Küpfer [54]	90	77	0	gr	tr
	4	77	2	gr	tr
	10^4	80	0.005	gr	indwz
	4×10^6	4.2	0.005	gr	indwz
K. Watanabe [55]	10	40	5	grtex	tr $\perp$
	5	40	5	grtex	tr $\parallel$
	75	4.2	1	grtex	tr $\parallel$
	25	4.2	1	grtex	tr $\parallel$
	30	4.2	5	grtex	tr $\parallel$
	25	4.2	5	grtex	tr $\parallel$

1	2	3	4	5	6
S. Jin [57]	4×10^3	77	1	grtex	tr ₁
B. Głowacki [60]	525	77	0	dr	tr
	60	77	0	dr	tr
Y. Yamada [61]	560	77	0	dr	tr
Y. Yamada [62]	725	77	0	dr	tr
	70	77	0.1	dr	tr
	3.4	77	1	dr	tr
	10^2	4.2	0÷12	dr	tr
S. Jin [63]	400	77	0	dr	tr
L. D. Woolf [27]	$1 \div 2 \times 10^3$	77	0	dr	tr
	$4 \div 6 \times 10^3$	50	0	dr	tr
	$4 \div 6 \times 10^2$	50	0.01	dr	tr
	$4 \div 6 \times 10^1$	50	0.1	dr	tr
K. Osamura [64]	10^4	4.2	0	ts	tr
	10^3	4.2	15	ts	tr
T. K. Worthington	1.6×10^5	4.5	0	mono	tr ₁₁
[65]	3.2×10^6	4.5	0	mono	tr ₁
A. Sulpice [31]	4×10^6	4	0	mono	hist ₁
T. R. Dinger [66]	4×10^5	4.5	0	mono	hist ₁₁
	3×10^6	4.5	0	mono	hist ₁
	$> 10^6$	4.5	>4	mono	hist ₁
G. W. Crabtree [67]	1.4×10^6	5	0÷1	mono	hist ₁
	1.4×10^4	5	0.4	gr	hist
	1.1×10^4	77	0.1	mono	hist ₁
	4.3×10^3	77	1	mono	hist ₁
	1.2×10^2	77	0.6	gr	hist
J. Kwo [73]	10^6	4.2	0	epi	tr ₁
	10^3	77	0	epi	tr ₁
X. D. Wu [74]	10^6	77	0	epi	tr ₁
	10^4	4.2	0	epi	tr ₁
K. Watanabe [75]	4.1×10^5	77	2	epi	tr ₁
	1.9×10^5	77	10	epi	tr ₁
Y. Enomoto [76]	1.8×10^6	77	0	epi	tr ₁
P. Chaudhari [77]	1.5×10^5	77?	0?	epi	tr ₁
T. Kisu [78]	6×10^5	77	0	epi	tr ₁
	2.1×10^7	4.2	0	epi	tr ₁

1	2	3	4	5	6
P. Chaudhari [79]	10^5	77	0	epi	hist
B. Oh [80]	10^6	4.2	0.3	epi	hist
	$1+5 \times 10^4$	78	0	epi	hist
	$1+4 \times 10^4$	78	0.3	epi	hist
A. Wiśniewski	1.1×10^4	4.2	1	grirr	hist
[82-83]	2.2×10^4	4.2	1	grirr	hist
	38	77	1	grirr	hist
	4.8×10^2	77	1	grirr	hist
H. Weber [84]	4.3×10^3	77	1	mono	hist _⊥
	1.0×10^4	77	1	moirr	hist _⊥
	6.5×10^2	77	1	mono	hist
	1.8×10^3	77	1	moirr	hist
H. K�pfer [85]	2×10^6	10	1	gr	profwz
	3×10^7	10	1	grirr	profwz
	35	10	1	gr	tr
	30	10	1	grirr	tr
C.L. Chien [90]	8.5×10^4	2.3	1	grDyBa	hist
	5.0×10^4	2.3	1	grYbBa	hist
	2.5×10^4	2.3	1	grEuBa	hist
	1.5×10^4	2.3	1	grSmBa	hist
V.T. Kovatchev [91]	1058	80	0	gr+Pt	tr
M. Kuwabara [93]	420	77	0	gr	tr
	570	77	0	gr+Nb	tr
	690	77	0	gr+Nb	tr

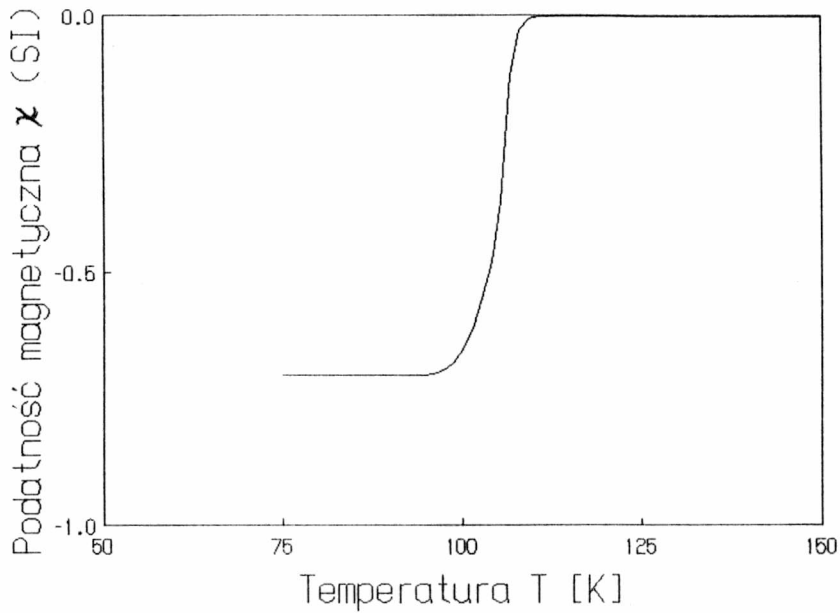
W powy szej tabeli oznaczono przez: gr - polikryszta , grtex - polikryszta  stekstrowany, mono - monokryszta , prmon - sproszkowany monokryszta , dr - drut, ts - sprasowany drut, epi - cienka warstwa epitaksjalna, grirr - polikryszta  napromieniowany neutronami, grirr - monokryszta  napromieniowany neutronami, grDyBa - polikryszta  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, grYbBa - $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, grEuBa - $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, grSmBa - $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, gr+Pt - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ domieszkowany Pt, gr+Nb - domieszkowany Nb, tr - metoda transportowa, hist - metoda histerezy namagnesowania, prof - metoda profili indukcyjnych, ind - metoda indukcyjna, wz - prąd wewn trzziarnowy, wz - prąd międzyziarnowego, $\perp$ - pomiar j_c prostopadle do osi c, $\parallel$ - równolegle.

3. PREPARATYKA PRÓBEK NADPRZEWODNIKÓW WYSOKOTEMPERATUROWYCH

W chwili obecnej nadprzewodnictwo znane jest w bardzo wielu układach tlenkowych. Temperatury krytyczne tych związków osiągają wartości od ułamków kelwina do stu kilkudziesięciu kelwinów. Znane są doniesienia o wartościach T_c przekraczających 200 K [96], a nawet powyżej temperatury pokojowej [97]. Jednak brak potwierdzenia tych faktów nie pozwala na jednoznaczne określenie możliwości istnienia nadprzewodnictwa w tak wysokich temperaturach.

Z technologicznego punktu widzenia najbardziej interesującymi materiałami nadprzewodzącymi są te, których temperatury krytyczne przewyższają temperaturę wrzenia azotu (77.35 K), a więc związki układów tlenkowych: Y-Ba-Cu-O [98-99], Bi-Sr-Ca-Cu-O [100-107] i Tl-Ba-Ca-Cu-O [107-109]. W pierwszym układzie znajduje się związek $YBa_2Cu_3O_x$ ($T_c \approx 90$ K). Drugi układ jest stosunkowo mało poznany. Otrzymywane próbki są na ogół wielofazowe, mogą zawierać nawet trzy fazy nadprzewodzące o temperaturach krytycznych 40 K, 80 K i 110 K [22]. Trzeci układ, w którego ramach znaleziono materiały o $T_c \approx 140$ K, zawiera silnie toksyczny tal, w związku z czym powstają dodatkowe niedogodności podczas syntezy tych próbek.

Otrzymywanie materiałów bizmutowych w postaci jednofazowej napotyka spore trudności technologiczne - długie czasy spiekania w ściśle określonej temperaturze. Jedynie związki uzupełnione niewielkimi domieszkami Pb i Sn wykazują pojedyncze przejście do stanu nadprzewodnictwa (rys. 10) [25]. Jednakże ich preparatyka nadal wymaga długotrwałego wygrzewania w temperaturze zbliżonej do temperatury topnienia.

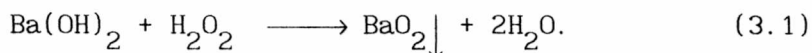


Rys. 10. Zależność χ' od temperatury dla nadprzewodnika z układu Bi-Pb-Sb-Sr-Ca-Cu-O [25]

W chwili obecnej największe nadzieje wiązane są głównie ze związkami $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{3-x}$. Jest on dobrze poznany pod względem właściwości fizycznych. Technologia otrzymywania go nie sprawia większych kłopotów. Jedynym problemem w przypadku tych materiałów pozostaje kwestia osiągnięcia wysokich gęstości prądu krytycznego. Dotyczy to w szczególności polikrystalicznych próbek masywnych. Powyższe względy zadecydowały o podjęciu badań w tym zakresie.

Jako materiały wyjściowe do syntez próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{3-x}$ stosowane były następujące związki:

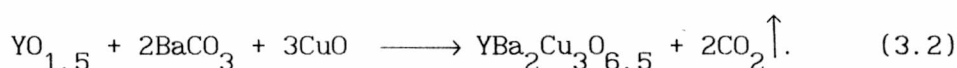
- tlenek itru $\text{YO}_{1.5}$ spektralnie czysty lub 99.99 %,
- tlenek miedzi CuO czysty lub otrzymywany z roztworu azotanu miedzi przez wytrącenie tlenkiem sodu lub potasu,
- węglan baru BaCO_3 czysty lub nadtlenek baru BaO_2 , otrzymywany z roztworu wodnego wodorotlenku baru przez wytrącenie trzyprocentowym roztworem nadtlenu wodoru wodą utlenioną [110], zgodnie z reakcją [111]



Nie stosowano tlenku baru BaO ze względu na łatwość z jaką przyłącza CO₂ zawarty w atmosferze. Może to prowadzić do zmian stechiometrii próbek podczas odważania składników.

Wymienione odczynniki były wstępnie rozdrabniane i przesiewane w celu uzyskania tej samej granulacji ziaren (<0.09 mm) wszystkich składników. Syntezy przeprowadzano standardową metodą reakcji w ciele stałym [112-113]. Odpowiednie ilości YO_{1.5}, CuO i BaCO₃ (lub BaO₂) były dokładnie mieszane i rozcierane. Otrzymaną mieszaninę po przesypaniu do tygla korundowego umieszczano w piecu mufowym w atmosferze powietrza pod ciśnieniem normalnym. Temperaturę pieca podwyższano aż do osiągnięcia 900-1000°C (w zależności od przeznaczenia próbek do dalszych badań). Próbki pozostawiane były w tych warunkach od kilku do kilkudziesięciu godzin.

W wyniku tak przeprowadzonej syntezy zachodzi reakcja



Powstaje żądany związek o rzeczywistym indeksie tlenowym różnym od 6.5 i przyjmującym wartość od 6 do 7 w zależności od warunków syntezy (temperatura początkowa i końcowa, szybkość zmian temperatury, rodzaj otaczającej atmosfery i jej ciśnienie) [114-115].

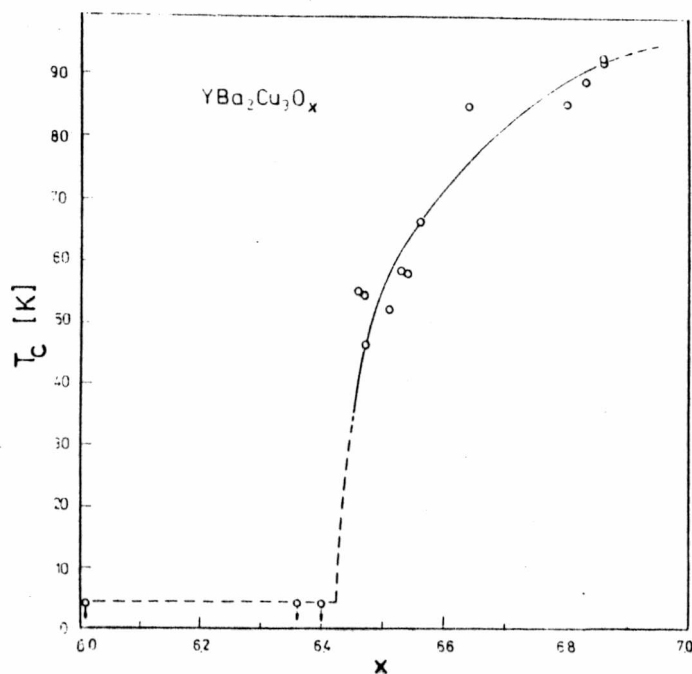
Reakcje zachodzące przy zastosowaniu węglanu baru prowadzą do wydzielania dwutlenku węgla. Brak jest zupełnej pewności pozbycia się w tej postaci całego nadmiaru węgla. Możliwe, że pozostaje w zamkniętych przestrzeniach międzyziarnowych, wpływając następnie niekorzystnie na parametry nadprzewodzące, zwłaszcza na prądy kry-

tyczne [116-117]. Dlatego też podjęto próbę syntezy $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ z wykorzystaniem nadtlenku baru BaO_2 . Drugim powodem zastąpienia węgla nadtlenkiem była nadzieja zachowania dodatkowych atomów tlenu w strukturze materiału przy odpowiednio ostrożnym wygrzewaniu.

W celu przyspieszenia reakcji oraz polepszenia jednorodności materiału należy próbkę parokrotnie schładzać i rozcierać podczas wstępnego wygrzewania. Umożliwia to jednocześnie pozbycie się powstającego dwutlenku węgla i zaabsorbowanej na powierzchni ziaren wody. Metodą otrzymywania najbardziej jednorodnych materiałów jest przygotowanie mieszaniny związków itru, baru i miedzi (np. azotanów lub szczawianów) w odpowiednich proporcjach przez współstrącenie z roztworu, odsączenie i wyprażenie w kilkuset stopniach Celsjusza. Technologia ta jest jednak bardzo czasochłonna.

Po ostatecznym schłodzeniu próbki otrzymuje się proszek, którego ziarna są jeszcze bardzo niejednorodne pod względem chemicznym, a temperatura krytyczna mniejsza od 77 K. Dalsze etapy technologiczne mają za zadanie poprawienie tych parametrów. Pierwszy cel osiąga się przez sprasowanie proszku w walce lub pastylki o gęstości 70-80 % gęstości teoretycznej i spieczenie w temperaturze powyżej 900°C. Zwiększa się w ten sposób powierzchnię styków między ziarnami, a więc także efektywność reakcji w ciele stałym.

Natomiast na wartość temperatury krytycznej ma wpływ głównie zawartość tlenu w próbce [114,118]. Zależność T_c od indeksu tlenowego x dla $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ przedstawiona jest na rys. 11 [114]. Wynika stąd, że dalszy proces technologiczny powinien prowadzić do zwiększenia x możliwie blisko do wartości 7. Jak wykazały badania termograwimetryczne (TG), podczas schładzania $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ w atmosferze powietrza lub tlenu od 900°C do temperatury pokojowej,

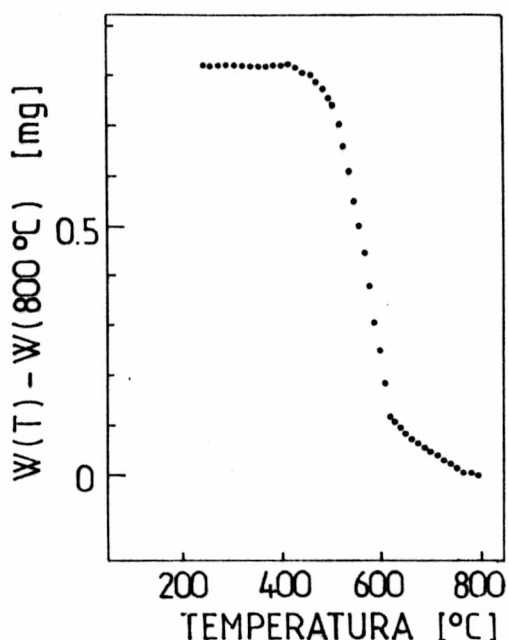


Rys. 11. Zależność T_c od indeksu tlenowego x dla ndprzewodnika $YBa_2Cu_3O_x$ [114]

następuje przyrost wagi próbki [119]. Szybkość tego przyrostu jest największa w pobliżu 620°C (rys. 12). Zjawisko to spowodowane jest przez przyłączanie tlenu z otaczającej atmosfery. Większe zmiany wagi następują podczas wolniejszego schładzania.

Z powyższych powodów dalsza część syntezy polegała na umieszczeniu sprasowanych próbek w piecu z wolnym przepływem czystego tlenu lub też w atmosferze powietrza, spieczeniu ich w temperaturze powyżej 900°C przez kilka lub kilkanaście godzin i powolnym obniżaniu temperatury ($10\text{--}50^\circ\text{C h}^{-1}$) do 440°C . Często temperatura była stabilizowana w pobliżu 600°C . Końcowa wartość 440°C wynika z zależności TG (rys. 12). W tej temperaturze próbki pozostawały na ogół jeszcze przez jedną dobę.

W wyniku opisanej technologii otrzymywano próbki o mikrostrukturze spieku. Twardość i spójność zależały od czasu i temperatury spiekania.



Rys. 12. Zależność termogravimetryczna dla $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [119]

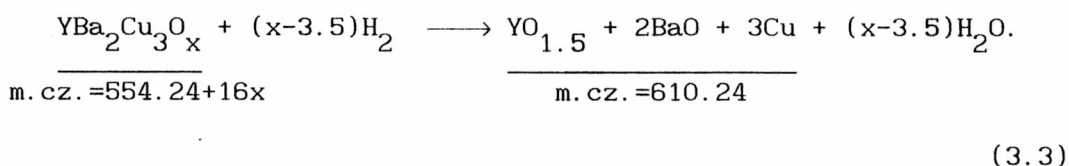
Materiały syntezowane przy użyciu BaO_2 przygotowywane były w podobny sposób. Reakcje wstępne i spiekania przeprowadzano w różnych temperaturach i czasach w celu określenia optymalnych warunków. Opisano je w tab. 9. Próbkki nadtlencowe zawierają z reguły duże ilości dodatkowych faz, głównie BaCuO_2 i Y_2BaCuO_5 . W niektórych stwierdzono obecność węglanu baru. Świadczy to o tym, że BaO_2 w obecności CO_2 nie jest tak stabilny jak przypuszczano. Warunki syntezy próbek nadtlencowych o najwyższych parametrach nie różnią się w sposób istotny od warunków syntezy najlepszych próbek węglanowych. Otrzymywane próbki poddawano następnie dalszym badaniom.

3.1. Określanie indeksu tlenowego

Jak było już powiedziane, bardzo ważnym parametrem charakteryzującym związki typu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ jest indeks tlenowy x . Istnieje kilka sposobów wyznaczenia zawartości tlenu: metody neutronografi-

czne, rentgenograficzne, analizy chemiczne - jodometria i redukcja wodorem [114,120-121]. W ramach prezentowanej pracy stosowane były metody analizy chemicznej.

Analiza wykorzystująca redukcję wodorem polega na umieszczeniu próbki o masie m_p w strumieniu oczyszczonego wodoru w temperaturze około 1000°C. Zachodzi wówczas reakcja



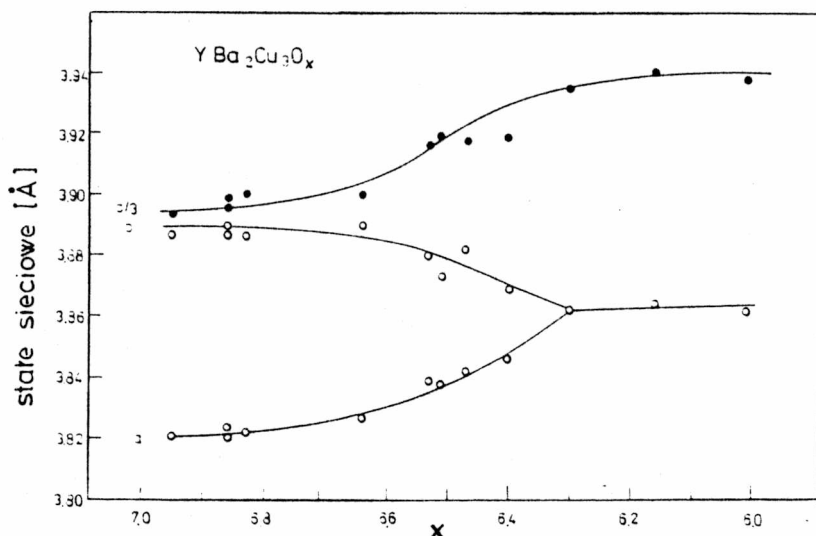
Po upływie doby próbka zostaje schłodzona, spasywowana powierzchniowo czystym argonem i zważona (masa m_k). Z prostej proporcji otrzymujemy wartość x

$$x = 38.14 \frac{m_p}{m_k} - 34.64 \text{ [g]}. \quad (3.4)$$

Dla typowej naważki $m_p=1$ g masa próbki m_k po redukcji ma wartość z przedziału od 0.9150 g (dla $x=7$) do 0.9385 g (dla $x=6$). Przy dokładności ważenia $|\Delta m_p| = |\Delta m_k| = 0.0001$ g błąd określenia indeksu tlenowego $|\Delta x|$ wynosi 0.01. Jednak w praktyce wartość $|\Delta x|$ nie przekracza 0.1. Spowodowane to jest kilkoma przyczynami. Badane próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zawierają z reguły pewną ilość dodatkowych faz, zmieniających przebieg reakcji redukcji. W wyniku reakcji powstaje tlenek baru, który pochłaniając CO_2 z powietrza szybko przechodzi w węglan. Poza tym z powietrza absorbowana jest również para wodna i gazy, tym bardziej, że powierzchnia świeżo zredukowanej próbki jest bardzo aktywna fizycznie i chemicznie. Wszystko to powoduje dodatkowy błąd określania m_k i tym samym wartości x .

Znacznie większą pewność pomiaru daje analiza jodometryczna. Została ona wykonana dla kilku próbek syntezowanych przy użyciu nadtlenu baru. Niedokładność wyznaczenia x tą metodą wynosi około 0.02. Jednak i w tym przypadku wymagana jest duża czystość fazowa materiału.

Najszybszym i najmniej dokładnym sposobem określania indeksu tlenowego jest oszacowanie go na podstawie wykresu zależności wartości stałych sieciowych od zawartości tlenu (rys. 13) [114]. Daje to bardzo duże błędy ($|\Delta x| \approx 0.2$ i więcej) tym bardziej, że na wykorzystywane w tym przypadku zależności ma wpływ nie tylko bezwzględna ilość zawartego w materiale tlenu, ale też przestrzenne uporządkowanie łańcuchów Cu-O [114].

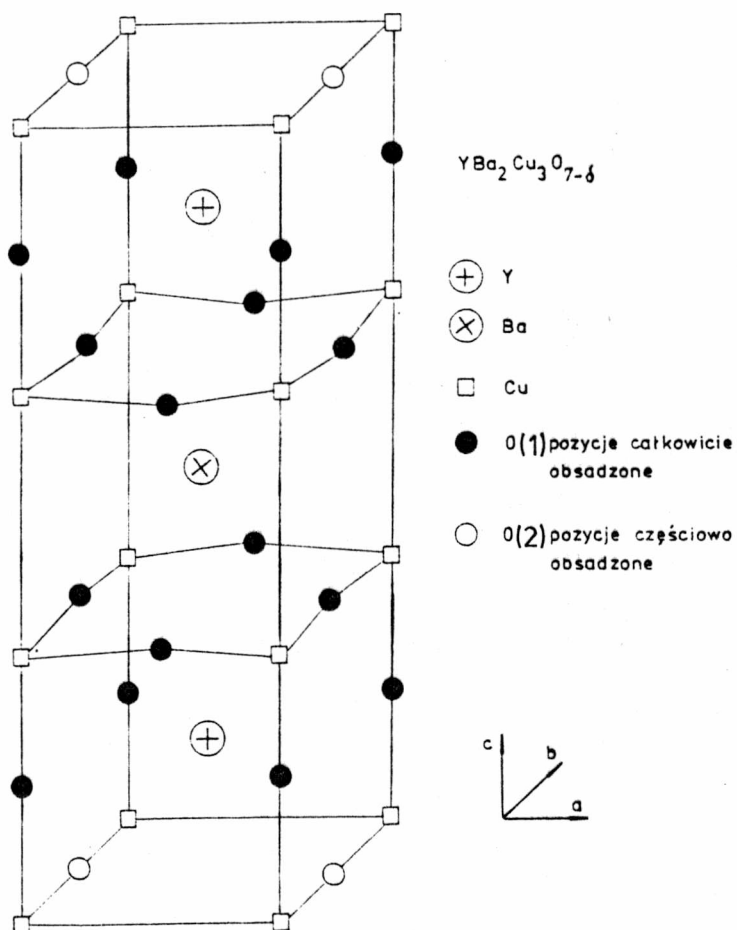


Rys. 13. Zależność stałych sieciowych a , b i c od indeksu tlenowego dla $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [114]

3.2. Badania krystalograficzne

Otrzymywane próbki nadprzewodników wysokotemperaturowych poddawane były badaniom strukturalnym przy użyciu proszkowego dyfraktometru rentgenowskiego typu DRON-3.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ jest związkiem o strukturze perowskitu ABO_3 z deficytem tlenu [122-124]. Jego komórkę elementarną przedstawiono na rys. 14. Atomy tlenu rozmieszczone są w dwóch rodzajach pozycji. Pozycje O(1) zapełniają się całkowicie, co daje sumarycznie 6 atomów w komórce. Pozycje O(2) obsadzone są statystycznie liczbą $x-6$ atomów na jedną komórkę w zależności od wcześniej omawianych warunków syntezy.



Rys. 14. Komórka elementarna $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Ponieważ atomy O(2) leżą na krawędziach równoległych do osi stałej sieciowej b, więc wypełnienie tych miejsc powoduje zwiększenie wartości b i jednocześnie zmniejszenie a. Z drugiej strony wzrost indeksu x daje wzrost temperatury krytycznej (rys. 11). Dlatego różnica stałych sieciowych lub ich bezwzględne wartości mogą być miarą temperatury krytycznej. Zależność taka jest przedstawiona na rys. 15 [121].

Poprzez zmianę wartości a i b, zawartość tlenu w komórce elementarnej decyduje o układzie krystalograficznym otrzymywanego materiału:

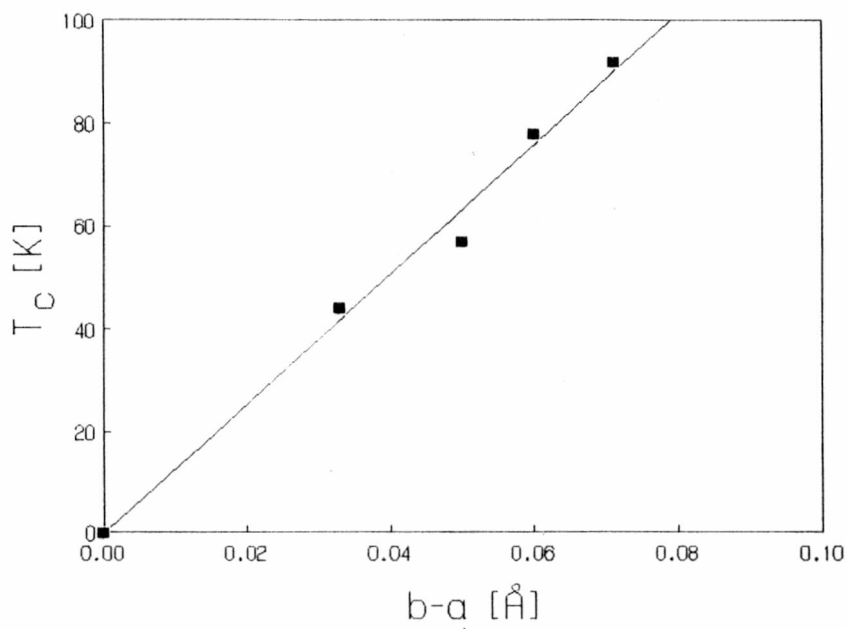
1. Jeżeli $x < 6.3$, to $a=b$, czyli związek jest tetragonalny i zależność położenia refleksów rentgenowskich od wskaźników Müllera i stałych sieciowych jest następująca

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right], \quad (3.5)$$

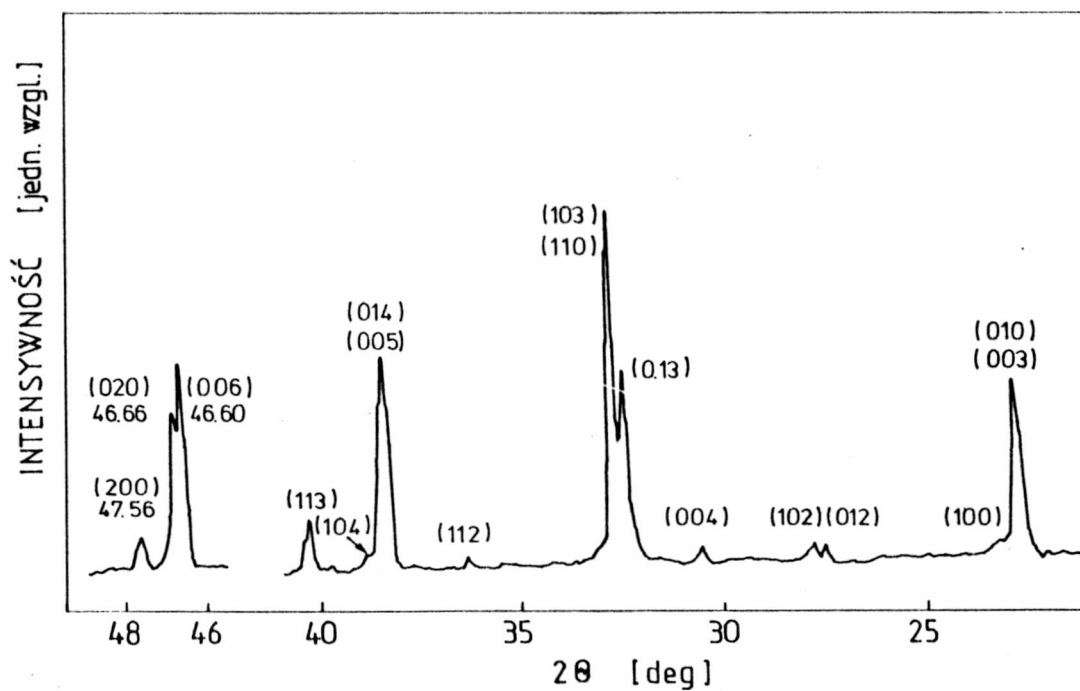
2. Jeżeli $x > 6.3$, to $a \neq b$ i związek staje się ortorombowy, a wzór dyfrakcyjny ma postać

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]. \quad (3.6)$$

W tab. 6 zebrane są refleksy rentgenowskie obserwowane w zakresie kątów 2θ od 5° do 70° dla $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ o indeksie $x > 6.3$ (odmiana ortorombowa). Rzeczywiste położenia refleksów dla danej próbki będą się różnić od przytoczonych, głównie ze względu na wartość x. Na rys. 16 pokazano przykładowy dyfraktogram rentgenowski próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nr 6. Został on wykonany dla promieniowania o długości fali $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.



Rys. 15. Zależność temperatury krytycznej T_c od różnicy stałych sieciowych a i b dla $YBa_2Cu_3O_x$ [121]



Rys. 16. Dyfraktogram rentgenowski próbki $YBa_2Cu_3O_x$

Tabela 6

Rentgenowskie refleksy dyfrakcyjne (hkl), odległości międzypłaszczyznowe obserwowane d_{obs} i teoretyczne d_{obl} , kąty dyfrakcyjne obserwowane $2\theta_{obs}$ i teoretyczne $2\theta_{obl}$ oraz intensywności I_{obs} dla $YBa_2Cu_3O_x$ ($x > 6.3$). Długość fali promieniowania rentgenowskiego $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Określenia intensywności I_{obs} : b.s. - bardzo silny, s. - silny, śr. - średni, sł. - słaby, b.sł. - bardzo słaby

hkl	d_{obs}	d_{obl}	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{obl}$	I_{obs}
	[Å]	[Å]	[deg]	[deg]	[j. wzgl.]
1	2	3	4	5	6
001	11.71	11.670	7.55	7.58	b.sł.
002	5.825	5.833	15.21	15.19	b.sł.
003	} 3.883	3.889	} 22.90	22.87	} śr.
010		3.888		22.87	
100	3.821	3.818	23.28	23.28	sł.
012	3.229	3.235	27.62	27.57	sł.
102	3.195	3.195	27.92	27.92	sł.
004	2.921	2.917	30.61	30.65	sł.
013	2.743	2.750	32.64	32.56	b.s.
103	} 2.721	2.724	} 32.92	32.88	} b.s.
110		2.724		32.88	
111	2.656	2.651	33.75	33.81	b.sł.
112	2.468	2.468	36.40	36.40	b.sł.
014	} 2.332	2.340	} 38.61	38.48	} śr.
005		2.333		38.59	
104	2.321	2.318	38.80	38.85	sł.

1	2	3	4	5	6
113	2.229	2.231	40.47	40.43	śr.
006	}1.9426	1.9445	}46.76	46.71	}śr.
020		1.9441		46.72	
200	1.908	1.9089	47.66	47.64	śr.
115	1.773	1.7722	51.54	51.57	b.sł.
016	}1.7389	1.7391	}52.60	52.63	}b.sł.
023		1.7389		52.63	
106	}1.7353	1.7327	}52.75	52.84	}b.sł.
120		1.7324		52.85	
203	}1.7121	1.7136	}53.52	53.47	}b.sł.
210		1.7136		53.47	
007	1.671	1.6712	55.00	54.94	b.sł.
112	1.659	1.6592	55.37	55.37	b.sł.
212	1.643	1.6434	55.87	55.95	b.sł.
116	}1.5816	1.5827	}58.34	58.30	}śr.
123		1.5825		58.31	
213	1.5684	1.5681	58.88	58.89	śr.
025	1.4936	1.4940	62.09	62.07	b.sł.
205	1.4807	1.4807	62.69	62.70	b.sł.
117	1.4225	1.4222	65.59	65.59	b.sł.
026	1.3740	1.3748	68.26	68.21	sł.
206	}1.3628	1.3622	}68.90	68.93	}śr.
220		1.3621		68.94	

Pewne informacje o właściwościach nadprzewodzących próbek daje już "surowy" dyfraktogram. Refleksy (hkl), dla których $h \neq k$, powinny w przypadku odmiany tetragonalnej ($a=b$) mieć to samo położenie 2θ , zgodnie ze wzorem dyfrakcyjnym. Natomiast wzrost temperatury krytycznej, związany ze wzrostem różnicy między a i b , znajduje odbicie w rozszczepieniu tych refleksów. Jest to tzw. dystorsja ortorombowa. Za jej miarę przyjmuje się różnicę $\Delta = 2\theta_{200} - 2\theta_{020}$, której wartość powinna być większa dla próbek o wyższych temperaturach krytycznych. W tab. 7 przedstawiono wyniki pomiarów T_c i Δ dla kilku próbek $YBa_2Cu_3O_x$. Refleksy (020) pokrywają się z (006), co powoduje pewne dodatkowe przesunięcia ich położenia. Mimo to wyraźne jest istnienie omawianej zależności.

Tabela 7

Położenie refleksów (200) i (020), wartości dystorsji ortorombowej Δ i temperatury krytycznej T_c dla niektórych próbek $YBa_2Cu_3O_x$

Nr próbki	$2\theta_{200}$ [deg]	$2\theta_{020}$ [deg]	Δ [deg]	T_c [K]
1	47.58	46.62	0.96	96
5	47.50	46.64	0.86	92
6	47.56	46.60	0.96	95
7a	47.68	46.82	0.86	95
7	47.60	46.68	0.92	95
12*	47.40	46.70	0.70	<77
14	47.52	46.64	0.88	91.5
15	47.56	46.66	0.90	91.5
17	47.65	46.73	0.92	94

* próbka niedotleniana

3.3. Obliczanie parametrów krystalograficznych

Otrzymywane dyfraktogramy rentgenowskie wykorzystywane były do obliczeń stałych sieciowych próbek wykazujących nadprzewodnictwo powyżej temperatury wrzenia ciekłego azotu (77.35 K). Najbardziej prostą metodą jest wzięcie pod uwagę trzech refleksów typu (h00), (0k0) i (00l). Na podstawie wzoru dyfrakcyjnego otrzymujemy wówczas następujące wyrażenia dla stałych sieciowych:

$$a = \frac{\lambda}{\sin\theta_{h00}}, \quad (3.7)$$

$$b = \frac{\lambda}{\sin\theta_{0k0}}, \quad (3.8)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta_{00l}}. \quad (3.9)$$

Pewne trudności stanowi wybór odpowiednich refleksów. Powinny one być dostatecznie silne i nie pokrywać się z innymi. Żaden z refleksów $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nie spełnia obu tych wymagań. Wiąże się z tym mała dokładność tej metody, która może służyć jedynie dla orientacyjnych obliczeń.

Najbardziej właściwym sposobem obliczania stałych sieciowych materiałów krystalicznych jest metoda najmniejszych kwadratów, która zostanie opisana poniżej.

Na podstawie dyfraktogramu proszkowego otrzymujemy zbiór wskaźników Müllera (hkl) poszczególnych refleksów oraz ich położenia θ :

$$h_1, k_1, l_1 \longrightarrow \theta_1,$$

$$h_2, k_2, l_2 \longrightarrow \theta_2,$$

.....

$$h_i, k_i, l_i \longrightarrow \theta_i,$$

.....

$$h_n, k_n, l_n \longrightarrow \theta_n,$$

związanych ze sobą wzorem dyfrakcyjnym

$$\sin^2 \theta_i = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h_i^2}{a^2} + \frac{k_i^2}{b^2} + \frac{l_i^2}{c^2} \right]. \quad (3.10)$$

Wybierając trzy odpowiednie refleksy, można utworzyć prosty układ równań, którego rozwiązaniem będą wartości stałych sieciowych a , b i c . Błędy obliczeń można jednak zminimalizować przez wybór poniższej procedury. Dla przejrzystości wprowadzimy nowe parametry:

$$y_i = \sin^2 \theta_i, \quad (3.11)$$

$$A = \left[\frac{\lambda}{2a} \right]^2, \quad (3.12)$$

$$B = \left[\frac{\lambda}{2b} \right]^2, \quad (3.13)$$

$$C = \left[\frac{\lambda}{2c} \right]^2. \quad (3.14)$$

Wzór dyfrakcyjny przyjmuje teraz postać:

$$y_i = h_i^2 A + k_i^2 B + l_i^2 C. \quad (3.15)$$

Wybieramy n refleksów, tworząc dla tego zbioru sumę kwadratów różnic ϵ między wartościami zmierzonymi i obliczonymi:

$$\epsilon = \sum_{i=1}^n \left[y_i - (h_i^2 A + k_i^2 B + l_i^2 C) \right]^2. \quad (3.16)$$

Żądając, aby suma ϵ przyjmowała wartość minimalną ze względu na każdy parametr A , B i C :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \epsilon}{\partial A} = 0, \\ \frac{\partial \epsilon}{\partial B} = 0, \\ \frac{\partial \epsilon}{\partial C} = 0, \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (3.17) \\ (3.18) \\ (3.19) \end{array}$$

otrzymujemy układ trzech niejednorodnych równań liniowych:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[\sum_{i=1}^n h_i^4 \right] A + \left[\sum_{i=1}^n h_i^2 k_i^2 \right] B + \left[\sum_{i=1}^n h_i^2 l_i^2 \right] C = \sum_{i=1}^n h_i^2 y_i, \end{array} \right. \quad (3.20)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[\sum_{i=1}^n h_i^2 k_i^2 \right] A + \left[\sum_{i=1}^n k_i^4 \right] B + \left[\sum_{i=1}^n k_i^2 l_i^2 \right] C = \sum_{i=1}^n k_i^2 y_i, \end{array} \right. \quad (3.21)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[\sum_{i=1}^n h_i^2 l_i^2 \right] A + \left[\sum_{i=1}^n k_i^2 l_i^2 \right] B + \left[\sum_{i=1}^n l_i^4 \right] C = \sum_{i=1}^n l_i^2 y_i. \end{array} \right. \quad (3.22)$$

Rozwiązanie tego układu daje wartości A , B i C czyli jednocześnie stałe sieciowe a , b i c . Stąd można obliczyć objętość komórki elementarnej $V_e = abc$.

Przedstawiona metoda już w swoich założeniach zmniejsza błędy obliczeń parametrów sieciowych przez minimalizację wielkości ϵ , będącej sumą kwadratów błędów pomiarów położenia refleksów.

Znając stałe sieciowe i indeks tlenowy x , można obliczyć gęstość teoretyczną γ_{obl} . Z masy i objętości otrzymuje się gęstość spieku γ_{zm} . Stosunek tych gęstości daje współczynnik upakowania

$$\omega = \frac{\gamma_{zm}}{\gamma_{obl}} 100 \%, \quad (3.23)$$

wykorzystywany do interpretacji pomiarów podatności magnetycznej.

W tab. 8 przedstawione zostały parametry krystalograficzne i gęstości próbek $YBa_2Cu_3O_x$ otrzymanych we wstępnym etapie.

Tabela 8

Wartości parametrów sieciowych a , b , c i V_c , indeksów tlenowych x , gęstości γ_{zm} i γ_{obl} oraz współczynników wypełnienia ω dla próbek węglanowych i nadtlenkowych (oznaczenie N)

Nr	a	b	c	V_c	x	γ_{zm}	γ_{obl}	ω
	Å	Å	Å	Å ³	--	gcm ⁻³	gcm ⁻³	%
1	3.823	3.893	11.694	174.06	6.85	5.13	6.38	80
5	3.829	3.890	11.686	174.04	6.75	4.67	6.37	73
6	3.827	3.896	11.688	174.23	6.80	4.47	6.37	70
7	3.823	3.890	11.686	173.78	6.75	4.45	6.37	70
14	3.826	3.886	11.683	173.70	6.75	4.57	6.37	72
15	3.822	3.887	11.683	173.56	6.75	4.62	6.38	72
17	3.817	3.883	11.677	173.07	6.75	----	----	--
N2	3.826	3.891	11.689	174.01	6.80	4.50	6.37	70
N5	3.824	3.890	11.670	173.60	6.80	----	----	--
N6	3.823	3.890	11.670	173.55	6.80	----	----	--

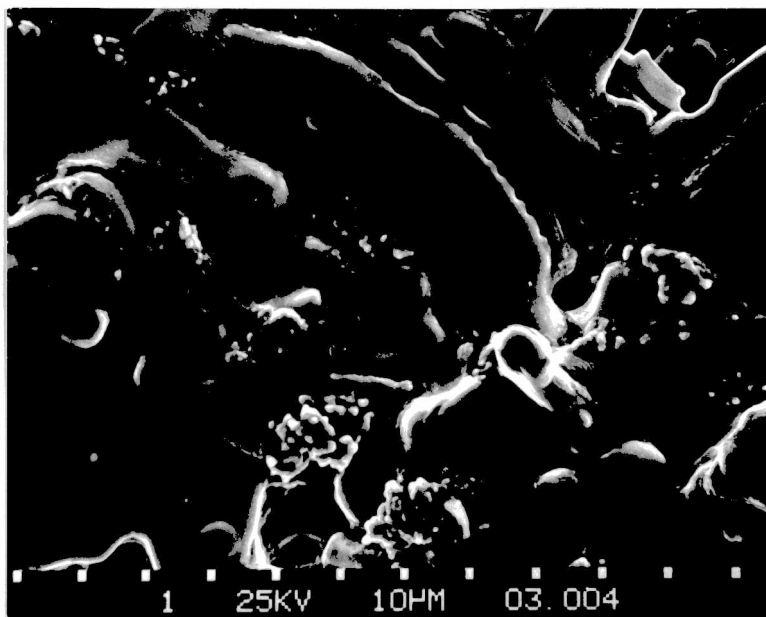
3.4. Badania mikroskopowe

W ramach badań mikrostruktury otrzymywanych spieków zostały wykonane dla niektórych próbek obserwacje mikroskopowe i mikroanalizy jakościowe. Badania przeprowadzono w Środowiskowym Laboratorium Mikroskopii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego typu Cambridge .

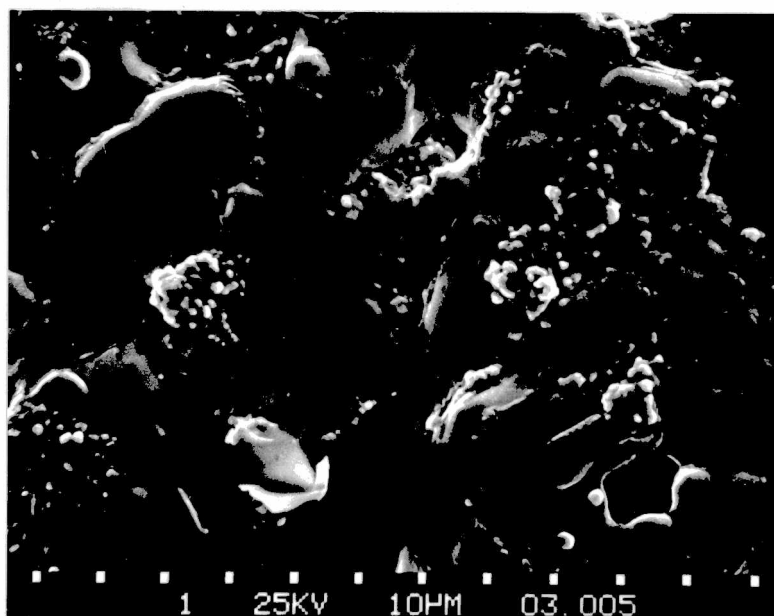
Na podstawie zdjęć przełomów polikrystalicznych spieków $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (rys. 17-18) można stwierdzić występowanie obok dużych ziarn o rozmiarach do kilkunastu do kilkudziesięciu μm drobnego materiału międzyziarnowego o wielkości poniżej 1 μm . Rys. 19 przedstawia punktową mikroanalizę jakościową dużych ziarn, rys. 20 - małych ziarn. Oprócz pierwiastków składu podstawowego (Y, Ba, Cu), w obszarze materiału międzyziarnowego widoczne są zanieczyszczenia wprowadzane podczas preparatyki (Fe, Si, Al).

Rysunki 21-22 prezentują charakterystyczne zrosty powstające między ziarnami w czasie spiekania. Ograniczenia wartości J_c w próbkach polikrystalicznych mogą być związane z tymi właśnie stykami międzyziarnowymi, jak również z obecnością drobnego materiału międzyziarnowego.

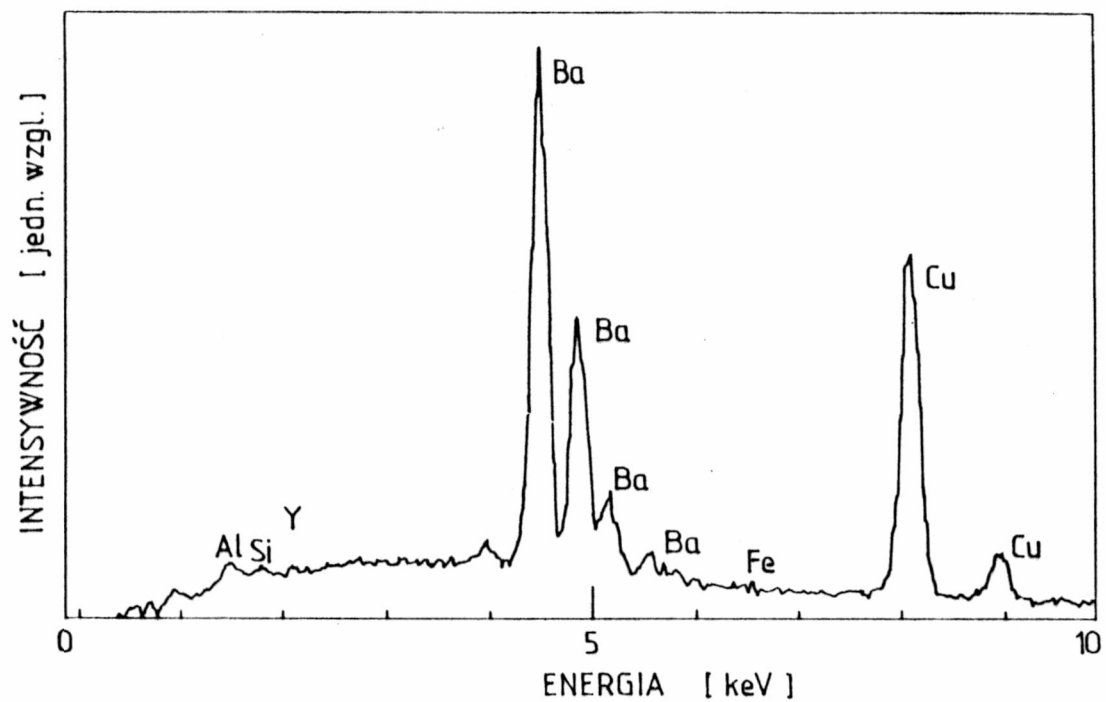
Charakterystyczną cechą pierwszych otrzymywanych próbek jest zaokrąglony kształt ich ziarn (rys. 17-18 i 21-22). Brak ostro wykstałconych krystalitów sugeruje, że zastosowana temperatura spiekania była zbyt duża. Powodowało to lokalne nadtopianie krawędzi ziarn. Problem ten będzie omówiony w rozdz. 5.6.



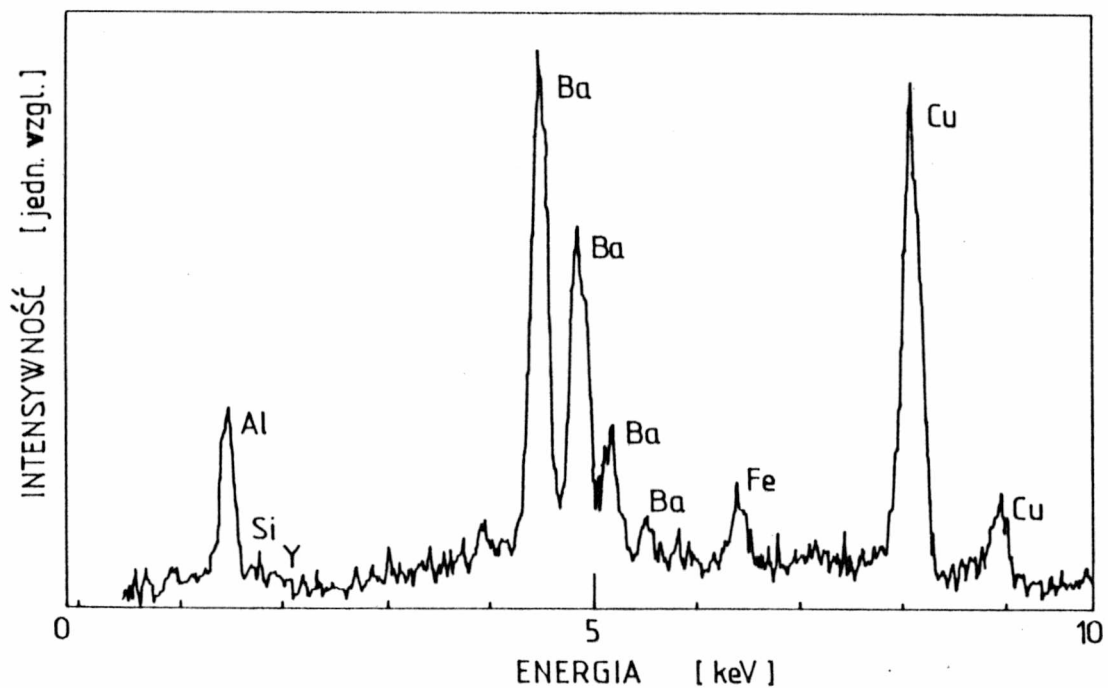
Rys. 17. Zdjęcie próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nr 17 - duże ziarna (powiększenie 1000-krotne)



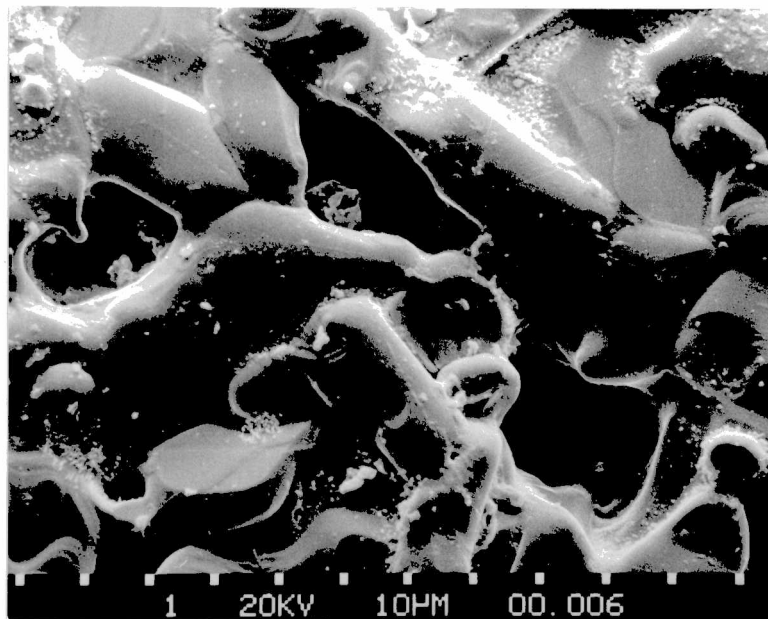
Rys. 18. Zdjęcie próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nr 17 - małe ziarna (powiększenie 1000-krotne)



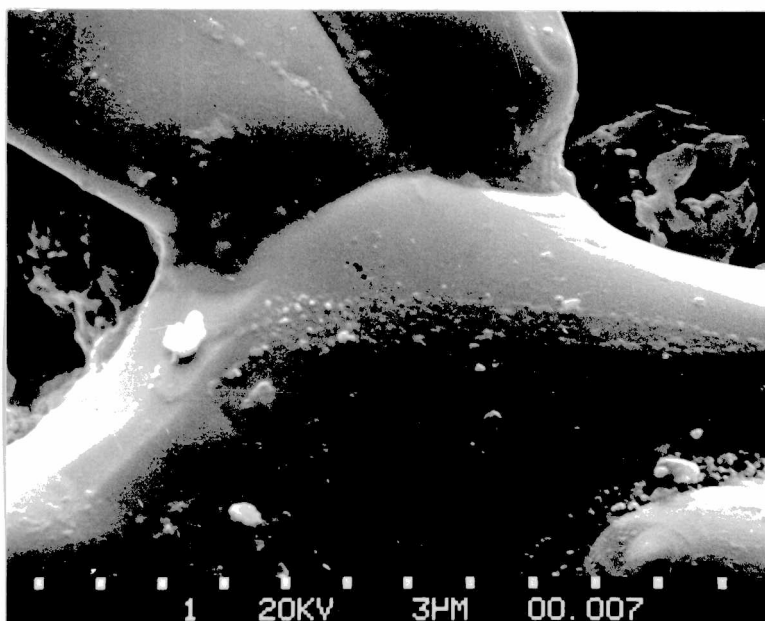
Rys. 19. Mikroanaliza dużych ziarn z rys. 17



Rys. 20. Mikroanaliza małych ziarn z rys. 18



Rys. 21. Zdjęcie próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nr 18 (powiększenie 1000-krotne)



Rys. 22. Zdjęcie próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nr 18 (powiększenie 3000-krotne)

4. BADANIA PRÓBEK $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

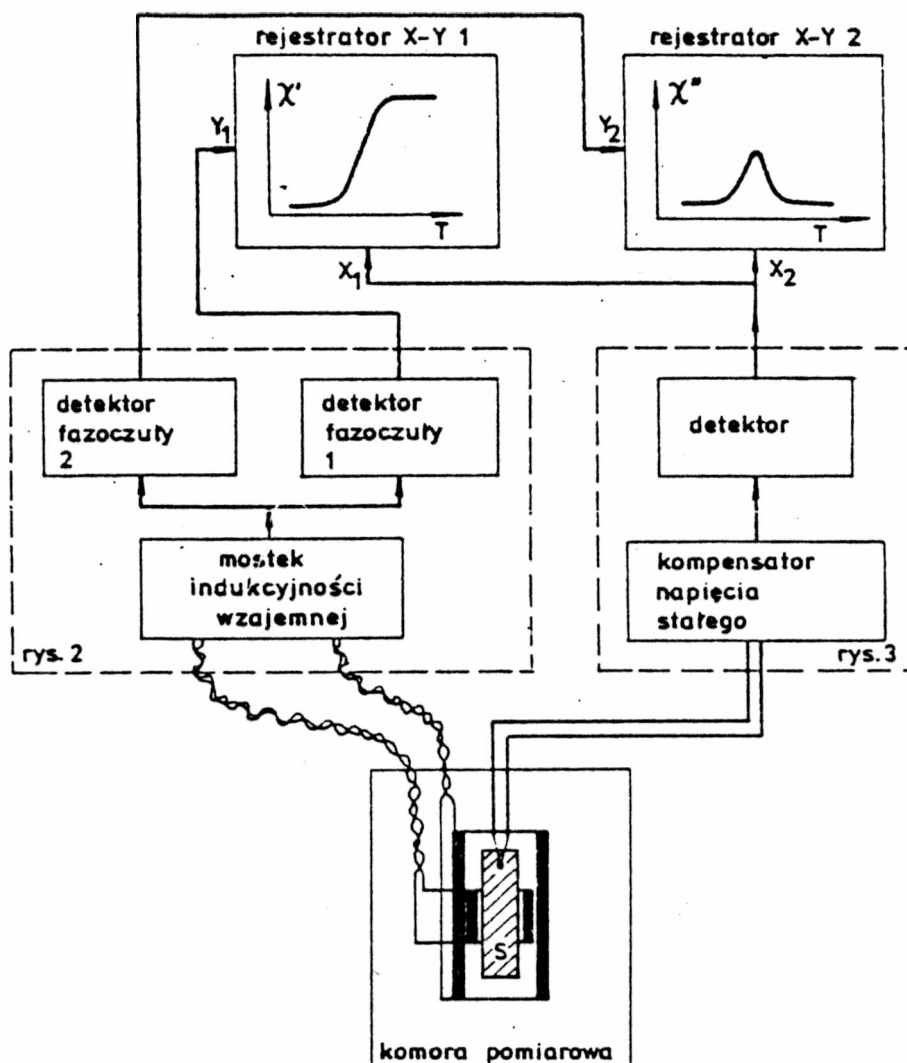
4.1. Badania podatności magnetycznej

Badania te zostały przeprowadzone przy wykorzystaniu metody i układów pomiarowych przedstawionych w pracach [125-129]. Polegały na rejestrowaniu składowej rzeczywistej i urojonej podatności magnetycznej w funkcji temperatury.

Próbka o kształcie walca montowana była w czujniku pomiarowym. W wywierconym osiowo w próbce otworze umieszczano jeden koniec termopary miedź-konstantan. Dawało to pewność, że mierzona temperatura jest temperaturą próbki. Drugi koniec termopary znajdował się w stabilizowanej temperaturze 0°C . Niedokładność pomiarów temperatury w pobliżu temperatur azotowych wynosiła ± 1 K.

Do pomiarów wykorzystywano zestaw aparatury, którego schemat przedstawiony jest na rys. 23. Podstawowymi elementami są mostek indukcyjności wzajemnej i kompensator napięcia stałego. Po schłodzeniu próbki do 77 K równoważono mostek mierzący indukcyjność wzajemną czujnika oraz kompensator mierzący siłę elektromotoryczną E_T . Następnie podwyższano temperaturę w komorze pomiarowej kriosztatu. Detektory fazoczułe, o fazach napięcia referencyjnego przesuniętych około $\pi/2$ tak, aby jeden reagował na zmiany indukcyjności wzajemnej, a drugi - rezystywności wzajemnej, przekazują sygnały niezrównoważenia na osie Y rejestratorów XY. Na osie X podawany jest sygnał niezrównoważenia z kompensatora napięcia stałego, którego wskazania są proporcjonalne do temperatury badanej próbki.

Rejestrator XY1, którego oś Y sterowana jest sygnałem proporcjonalnym do zmian indukcyjności wzajemnej czujnika, rejestruje



Rys. 23. Zestaw aparatury do pomiarów χ [127]

zmiany składowej rzeczywistej podatności magnetycznej χ' ze wzrostem temperatury próbki. Drugi rejestrator XY2, którego oś Y jest sterowana sygnałem proporcjonalnym do zmian rezystywności wzajemnej czujnika, rejestruje zmiany składowej urojonej podatności χ'' .

Schemat mostka indukcyjności wzajemnej, wykonanego w Instytucie Metrologii Elektrycznej Politechniki Wrocławskiej, przedstawiony jest na rys. 24. Mostek równoważy się sześciodekadowym dzielnikiem indukcyjnym IDN i potencjometrycznym rezystorem R. Wartość indukcyjności wzajemnej czujnika M_x oblicza się ze wzoru

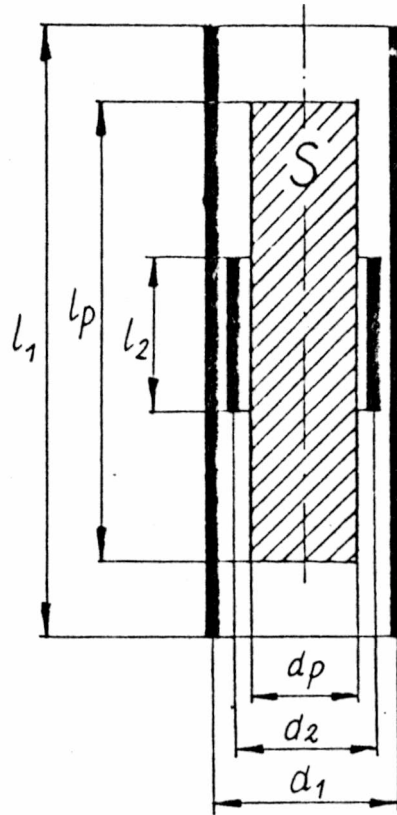
M_0 oznacza tu indukcyjność wzajemną pustego czujnika, ΔM i ΔR odpowiednio przyrost indukcyjności i rezystywności wzajemnej czujnika po umieszczeniu w nim próbki, P - współczynnik wypełnienia równy stosunkowi pól przekrojów poprzecznych cewki detekcyjnej i próbki (rys. 25). Ponieważ w stanie normalnym $YBa_2Cu_3O_x$ jest słabym paramagnetykiem ($\chi' \approx 0$), za wartość M_0 można przyjąć indukcyjność czujnika z próbką w stanie ustalonym powyżej temperatury krytycznej. Wartość składowej rzeczywistej podatności magnetycznej w temperaturze T wynosi wówczas

$$\chi'(T) = \frac{1}{P} \left[\frac{1/k_0 - 1}{1/k_T - 1} - 1 \right], \quad (4.3)$$

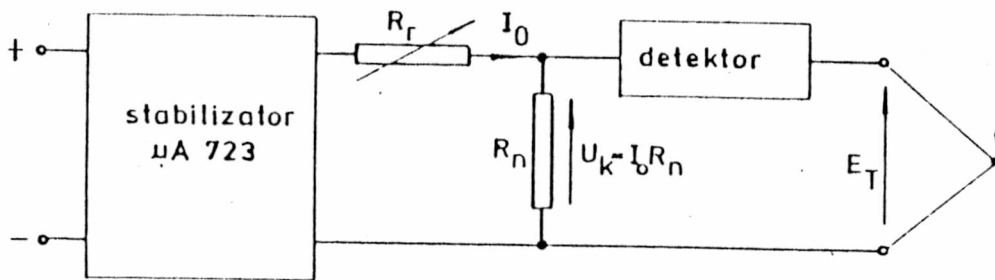
gdzie k_T jest odczytem z indukcyjnego dzielnika napięcia dla czujnika z próbką w temperaturze T , a k_0 - w temperaturze powyżej T_c .

Schemat prostego kompensatora napięcia stałego stosowanego do skompensowania siły elektromotorycznej termopary przedstawiono na rys. 26. Jako miernika napięcia użyto w tym układzie miliwoltomierza firmy MERATRONIK, typ V 541.

Aby pomiary były wiarygodne, konstrukcja czujnika pomiarowego (rys. 25) powinna spełniać kilka warunków. Dla uzyskania dużej czułości pomiarów, średnica cewki detekcyjnej d_2 musi być jak najbardziej zbliżona do średnicy próbki d_p . Materiał karkasu powinien charakteryzować się małym współczynnikiem rozszerzalności temperaturowej. Dla zapewnienia jednorodności pomiarowego pola magnetycznego długość cewki magnesującej l_1 powinna być znacznie większa, a cewki detekcyjnej l_2 znacznie mniejsza od długości próbki l_p .



Rys. 25. Schemat czujnika pomiarowego [126]



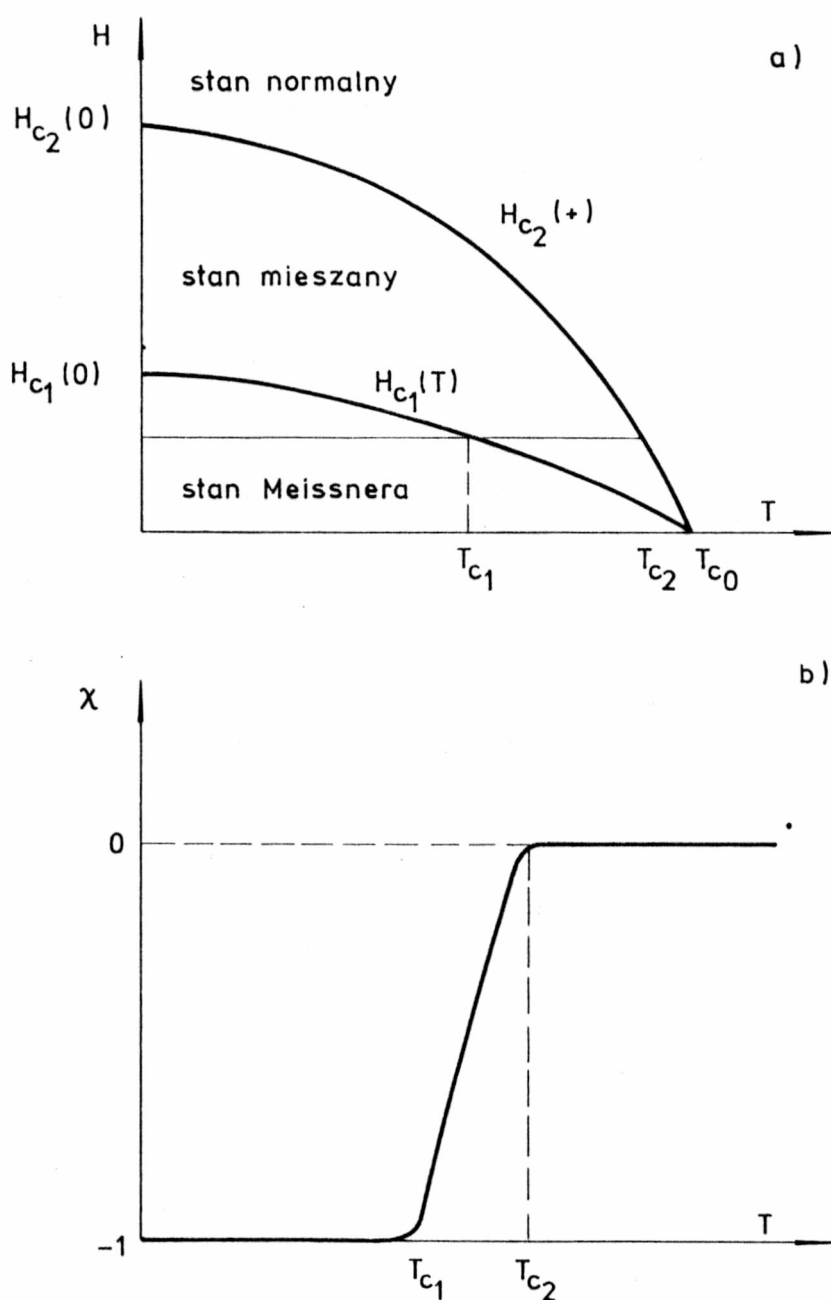
Rys. 26. Stabilizator napięcia stałego do kompensacji siły elektromotorycznej E_T termopary [127]. R_n - rezystor wzorcowy, I_0 - prąd pomocniczy, R_r - rezystor regulacyjny, t - termopara

Pomiary podatności magnetycznej wykonywane były w następujących warunkach:

- prąd cewki magnesującej wynosił $60\ \mu\text{A}$, $80\ \mu\text{A}$ lub $100\ \mu\text{A}$, co odpowiadało polu magnetycznemu o indukcji $3\ \mu\text{T}$, $4\ \mu\text{T}$ i $5\ \mu\text{T}$,
- częstotliwość pola: $510\ \text{Hz}$ lub $940\ \text{Hz}$,
- zakres zmian temperatury: od $4\ \text{K}$ lub $77\ \text{K}$ do około $150\ \text{K}$ lub temperatury pokojowej.

Ze względu na to, że ziemskie pole magnetyczne nie było kompensowane podczas pomiarów, wartość indukcji pola zewnętrznego powinna być przyjęta jako równa około $50\ \mu\text{T}$.

Szerokość przejścia ΔT_c , definiowana jako różnica temperatur, dla których próbka osiąga $10\ \%$ i $90\ \%$ maksymalnego diamagnetyzmu, jest w pewnym stopniu miarą jednorodności nadprzewodnika. Jednak różna od zera wartość ΔT_c wiąże się z samym zjawiskiem nadprzewodnictwa. Zgodnie z rys. 27a nadprzewodnik II rodzaju umieszczony w polu zewnętrznym H w dostatecznie niskiej temperaturze znajduje się w stanie Meissnera ($\chi' = -1$). W miarę wzrostu temperatury próbka przechodzi w temperaturze T_{c1} w stan mieszany. Aż do osiągnięcia temperatury T_{c2} pole wnika do jej wnętrza, powodując wzrost χ' od wartości -1 do 0 (rys. 27b). Wartość ΔT_c zależy więc także od właściwości materiału i warunków pomiarowych (wartości pola zewnętrznego), a nie tylko od jednorodności próbki. Jest to istotne zwłaszcza w przypadku nadprzewodników wysokotemperaturowych, których dolne pole krytyczne H_{c1} jest bardzo niskie ($H_{c1}(77\ \text{K}) \approx 10\ \text{mT}$). Dlatego przytaczane wartości ΔT_c mają jedynie znaczenie orientacyjne i porównawcze. W przypadku pomiarów magnetycznych jako temperaturę krytyczną przyjęto temperaturę T_{c2} zamiast połowy różnicy $T_{c2} - T_{c1}$ (rys. 27b).



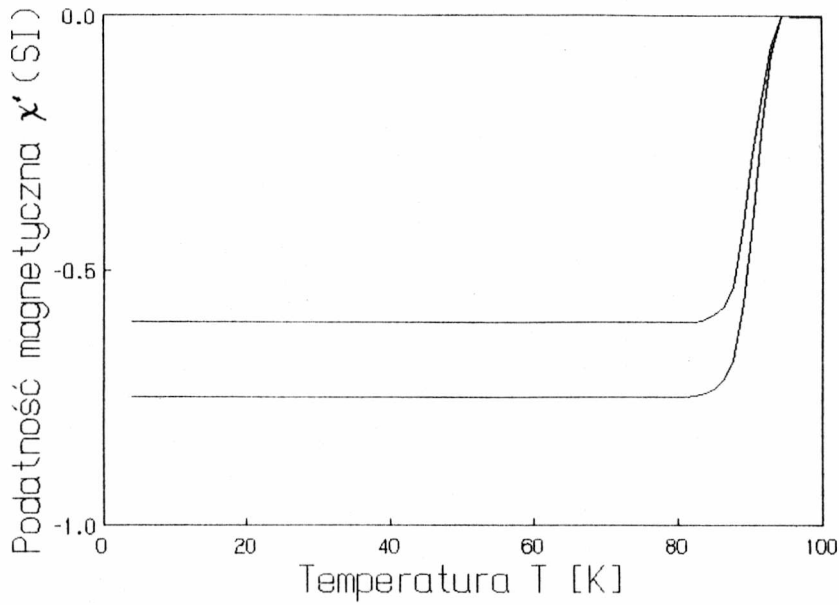
Rys. 27. Układ fazowy T-H dla nadprzewodnika II rodzaju

Mierzone wartości składowej rzeczywistej podatności magnetycznej okazały się, zwłaszcza w przypadku pierwszych próbek, znacznie różne od -1 w stanie pełnego nadprzewodnictwa. Uwzględnienie współczynnika upakowania ω , eliminujące wpływ porowatości spieku na χ' , poprawia nieco tę sytuację. Jednak dla wielu próbek stan

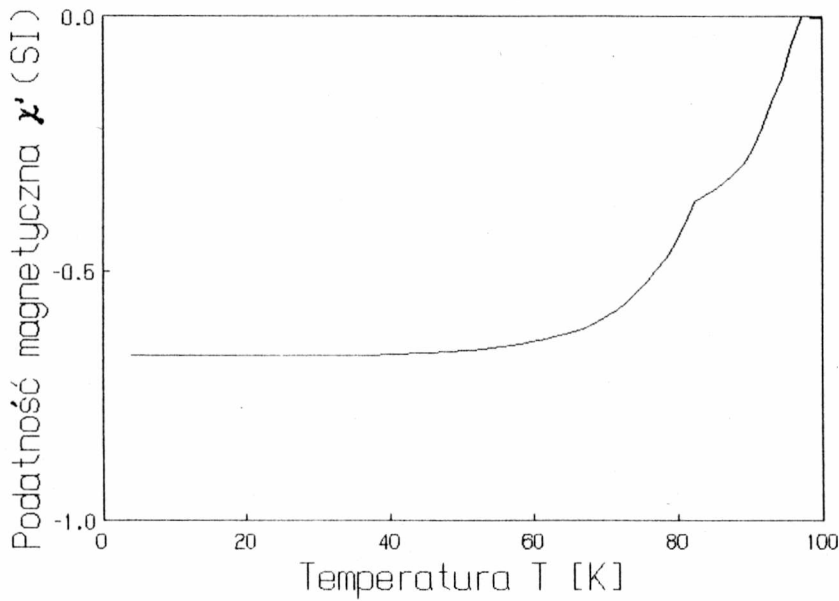
pełnego nadprzewodnictwa nadal nie wykazuje stuprocentowego efektu Meissnera. Przykład takiej sytuacji dla próbki nr 6 zilustrowany jest na rys. 28. Podatność w 77 K wzrosła od -0.48 do -0.68. Jednocześnie analiza rentgenowska nie wykazała istotnej obecności obcych domieszek. Przyczyną nieidealnego zachowania nadprzewodnika muszą być więc obszary o niższym indeksie tlenowym (słabiej nadprzewodzące), których refleksy rentgenowskie są maskowane przez refleksy obszarów z dużą dystorsją ortorombową. Przemawia za tym fakt syntezy próbek w atmosferze powietrza. Podobne efekty są bardzo często obserwowane także przez innych autorów [130-131].

Rysunek 29 przedstawia przebieg zależności $\chi'(T)$ dla próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nr 7a. Widoczne są dwa przejścia nadprzewodzące: 80 K i 90 K. Dyfraktogram nie wykazał obecności zanieczyszczeń, należało spodziewać się, że kolejne spieczenie i dotlenienie spowoduje zanik fazy 80 K. Jednak okazało się, że podatność nie zmieniła swojego charakteru, mimo polepszenia jednorodności krystalograficznej (tab. 9, próbka nr 7). Obserwowana dwufazowość jest więc spowodowana błędami popełnionymi w trakcie przygotowywania substratów. Niedokładne rozmieszanie ich nie może być naprawione przez dalszą obróbkę termiczną.

Mostek indukcyjności wzajemnej umożliwia także pomiar składowej urojonej podatności magnetycznej $\chi''(T)$. Przykładowy wynik takiego pomiaru pokazany jest na rys. 30. W miarę zbliżania się temperatury do wartości krytycznej rośnie głębokość wnikania pola zewnętrznego do nadprzewodnika. Tym samym rosną straty związane z ekranującymi prądami wirowymi. Wzrost ten ma odbicie w przebiegu funkcji $\chi''(T)$. W temperaturze przejścia dla poszczególnych faz nadprzewodzących pojawiają się piki. Ich obecność jest bardziej



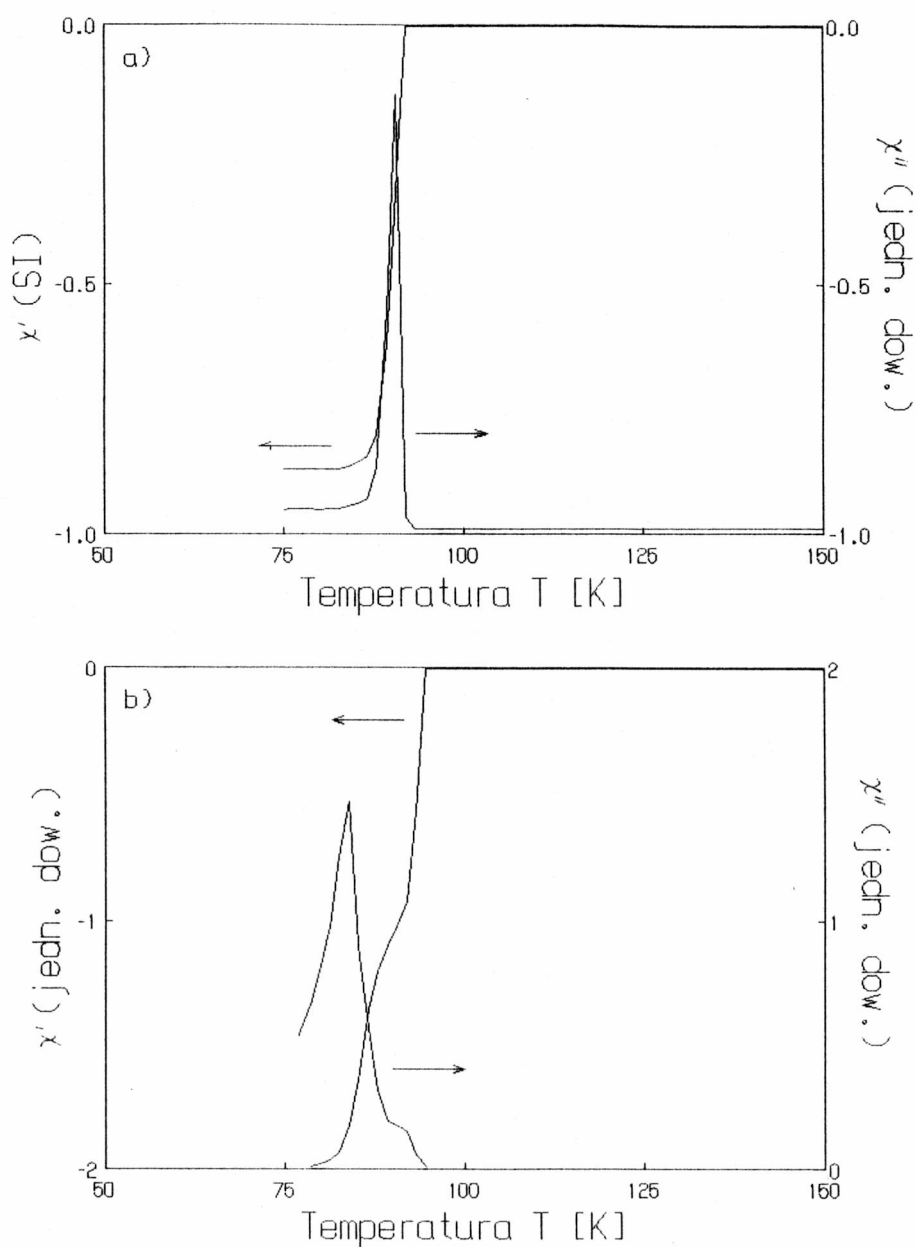
Rys. 28. Zależność χ' od temperatury dla próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nr 6



Rys. 29. Zależność χ' od temperatury dla próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nr 7a

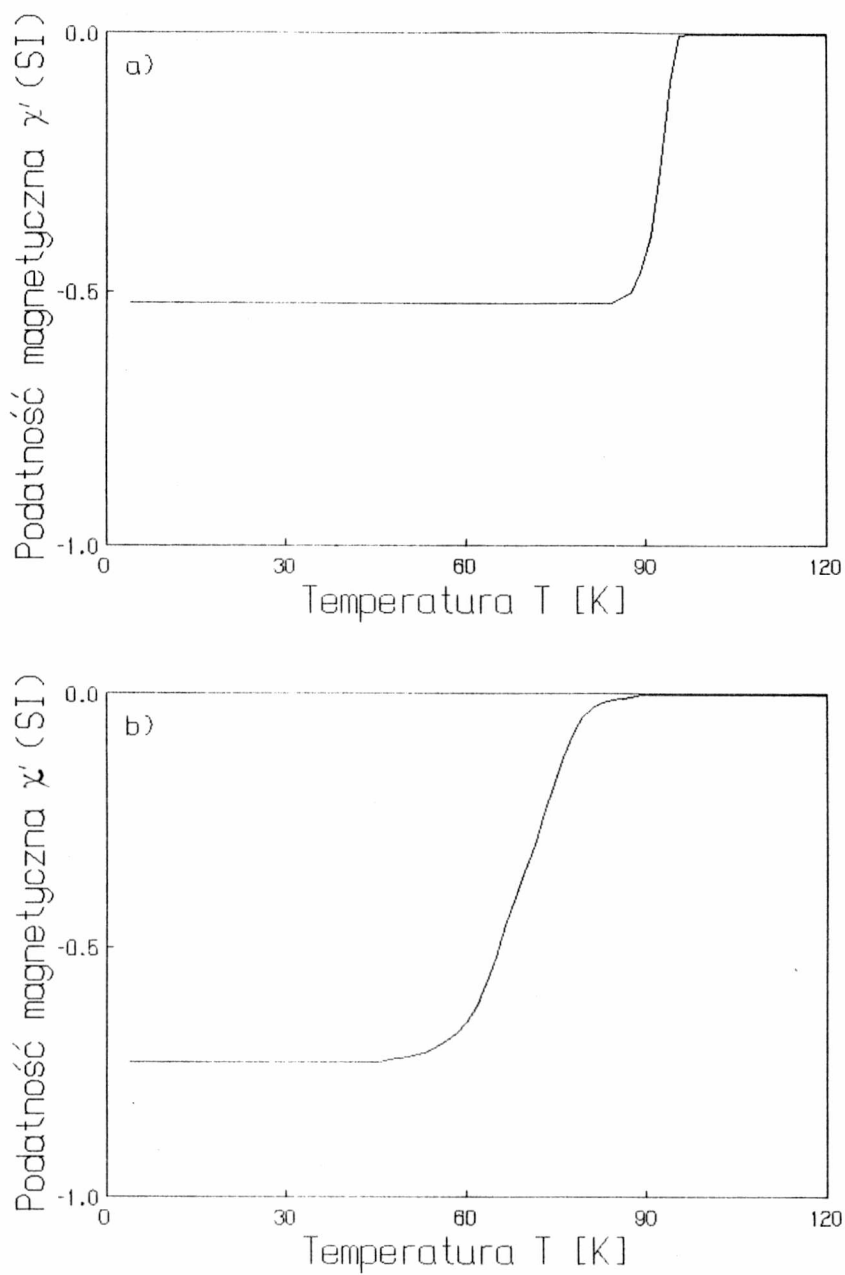
widoczna niż często bardzo nikiłe załamania na krzywej $\chi'(T)$, co znacznie ułatwia identyfikację kolejnych przejść. Szerokość pików związana jest bezpośrednio z szerokością przejścia ΔT_c .

Rysunek 31 prezentuje podatność magnetyczną w funkcji temperatury dla dwóch próbek nadtlenkowych N2 i N4. Widoczne jest ostre pojedyncze przejście o szerokości poniżej 3 K w przypadku próbki



Rys. 30. Zależność χ' i χ'' od temperatury dla węglanowych próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ a) nr 15, b) nr 17

nr N2. Syntezy $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ przy użyciu nadtlenu baru mogą prowadzić do otrzymywania materiałów o wysokim indeksie tlenowym i wysokich temperaturach krytycznych. Jednak w większości przypadków próbki takie są zanieczyszczone dodatkowymi fazami układu Y-Ba-Cu-O. Tak więc metoda ta jest mniej skuteczna od technologii węglanowej.



Rys. 31. Zależność χ' od temperatury dla nadtlenkowych próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ a) nr N2, b) nr N4

W tab. 9 zebrane zostały zmierzone parametry magnetyczne poszczególnych próbek węglanowych i nadtlenkowych wraz z krótkim opisem ich syntezy.

Tabela 9

Rezultaty pomiarów magnetycznych próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. χ' - wartość podatności magnetycznej w temperaturze 4.2 K zmierzona bezpośrednio, χ'_p - wartość z uwzględnieniem porowatości

Nr	T_c	ΔT_c	χ'	χ'_p	Opis syntezy
	[K]	[K]	(SI)	(SI)	
1	2	3	4	5	5
1	94	5.0	-0.60	-0.75	930°C, prasowanie ręczne, spiekanie 930°C przez 1 h, schładzanie w powietrzu 48 h do 440°C, 440°C przez 24 h
5	92	5.0	-0.48	-0.65	930°C, prasowanie ręczne, spiekanie 930°C przez 1 h, schładzanie w powietrzu 48 h do 440°C, 440°C przez 24 h
6	95	2.5	-0.48	-0.68	930°C, prasowanie ręczne, spiekanie 930°C przez 1 h, schładzanie w powietrzu 48 h do 440°C, 440°C przez 24 h
7	95/80	20	-0.59	-----	930°C, prasowanie ręczne, spiekanie 930°C przez 2 h, schładzanie w tlenie 24 h do 440°C, 440°C przez 8 h
7	95/80	20	-0.55	-----	próbka 7a dodatkowo dotleniona przez 24 h w 600-440°C
9	91/70	90	-0.48	-----	930°C, prasowanie 5 kbarów, spiekanie 930°C przez 1 h, schładzanie w tlenie 24 h do 20°C
10	94	90	-0.37	-----	930°C, prasowanie ręczne, spiekanie 930°C przez 5 h, schładzanie w tlenie 24 h do 440°C, 440°C przez 16 h
12	94	90	-0.54	-----	950°C, prasowanie 500 MPa, spiekanie 950°C przez 3 h, schładzanie w tlenie 24 h do 440°C, 440°C przez 24 h
14	91.5	5.0	-0.66	-0.84	950°C, prasowanie 1000 MPa, spiekanie 950°C przez 24 h, schładzanie w tlenie 40 h do 440°C, 440°C przez 4 h
15	91.5	2.0	-0.62	-0.87	950°C, prasowanie 1000 MPa, spiekanie 950°C przez 24 h, schładzanie w tlenie 40 h do 440°C, 440°C przez 4 h
17	94	9.0	-0.60	-0.87	950°C, prasowanie 1500 MPa, spiekanie 950°C przez 8 h, schładzanie w tlenie 16 h do 20°C
18	93	1.0	-0.62	-----	950°C, prasowanie 2000 MPa, spiekanie 950°C przez 24 h, schładzanie w tlenie 24 h do 440°C, 440°C przez 24 h

1	2	3	4	5	5
N1	nienadprzewodząca				Substraty sprasowane bez reakcji wstępnej, wygrzewanie od 400°C do 950°C w powietrzu
N2	96	3.0	-0.52	-0.70	950°C przez 10 h, prasowanie ręczne, spiekanie 950°C przez 24 h, schładzanie w powietrzu przez kilka godzin do 20°C
N3	96	3.0	-0.60	-0.75	Jak próbka N2, spiekanie zakończone nadtopieniem powierzchni
N4	90	20	-0.74	-0.95	950°C przez 10 h, prasowanie 1000 MPa, spiekanie 900°C przez 24h, schładzanie w powietrzu przez kilka godzin do 20°C
N5	94	20	-----	-----	Wstępne wygrzewanie 850°C przez 2 tygodnie, schłodzenie do 400°C, 400°C przez kilka godzin, schłodzenie do 20°C, wszystkie etapy w powietrzu
N6	90	16	-----	-----	Jak próbka N5 lecz od razu schłodzona do 20°C
N7	nienadprzewodząca				900°C przez 10 h, prasowanie 1000 MPa, spiekanie 950°C przez 5 h, schładzanie w powietrzu do 400°C przez 2 h
N7a	nienadprzewodząca				Jak próbka N7, dodatkowe spiekanie 950°C przez 2 h
N7b	80	20	-----	-----	Jak próbka N7b z nieco dłuższym czasem spiekania
N8a	94	--	-----	-----	Jak próbka N7, spiekanie przez 8 h
N8b	87	--	-----	-----	Jak próbka N7, spiekanie przez 4 h

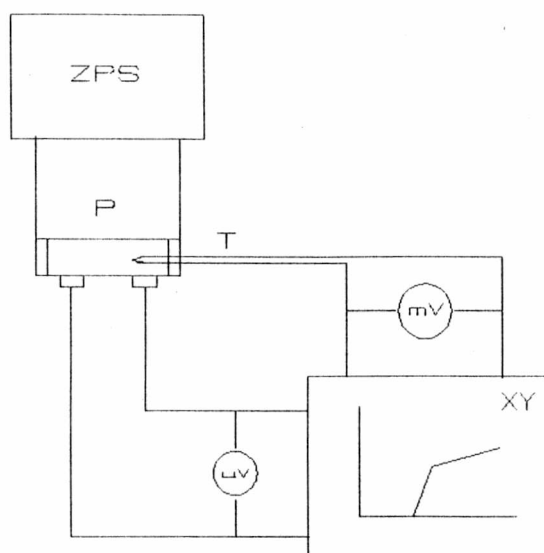
Opisane w tym rozdziale badania wstępne miały na celu opracowanie szybkiej analizy podstawowych właściwości nadprzewodzących preparowanych próbek. Taką metodą okazał się pomiar podatności magnetycznej w funkcji temperatury. Dodatkowo, określony został wstępnie wpływ różnych czynników technologicznych na parametry nadprzewodzące $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{3-x}$ (tab. 8).

4.2. Wyniki badań rezystancyjnych

Badania rezystancji w funkcji temperatury wykonywane były w układzie pomiarowym przedstawionym na rys. 32. Próbkę przyklejano w komorze pomiarowej do grzejnika lub dużego bloku miedzianego. Komorę stanowiła szczelnie zamykana puszka miedziana, którą umieszczano w kriostacie z ciekłym helem lub azotem. Temperatura próbki była mierzona za pomocą termopary miedź-konstantan. Zmiany temperatury próbki realizowano przez ogrzewanie za pomocą grzejnika lub przez umieszczenie sondy ponad powierzchnią cieczy kriogenicznej. W tym drugim przypadku powolny wzrost temperatury zapewniony był przez użycie stabilizującego bloku miedzianego.

Pomiar polegał na rejestrowaniu spadku napięcia na próbce podczas przepływu prądu o stałej wartości. Wykonywany był on metodą czteroelektrodową. Prąd pomiarowy dobierano tak, aby wywołany spadek napięcia był możliwy do zmierzenia, a jednocześnie nie powodował obniżenia temperatury krytycznej. Przeważnie jego wartość wynosiła od 0.6 mA do 2 mA. Źródło prądowe stanowiły baterie połączone szeregowo z rezystorem 10 k Ω , co przy rezystancji próbek zmieniającej się od kilku omów do zera zapewniało pełną stabilność zasilania.

Pomiary rezystancji pierwszych próbek (nr 1-6) zakończyły się niepowodzeniem. Główną tego przyczyną było to, że próbki te stanowiły stosunkowo luźno związane ze sobą zespół ziaren. Wykazywały one w badaniach magnetycznych przejście do stanu nadprzewodnictwa, jednak słabe styki międzyziarnowe nie zapewniały przepływu prądu nadprzewodzącego. Dodatkowo, na skutek słabego sprasowania i spieczenia oraz dotleniania w atmosferze powietrza, na powierzchni

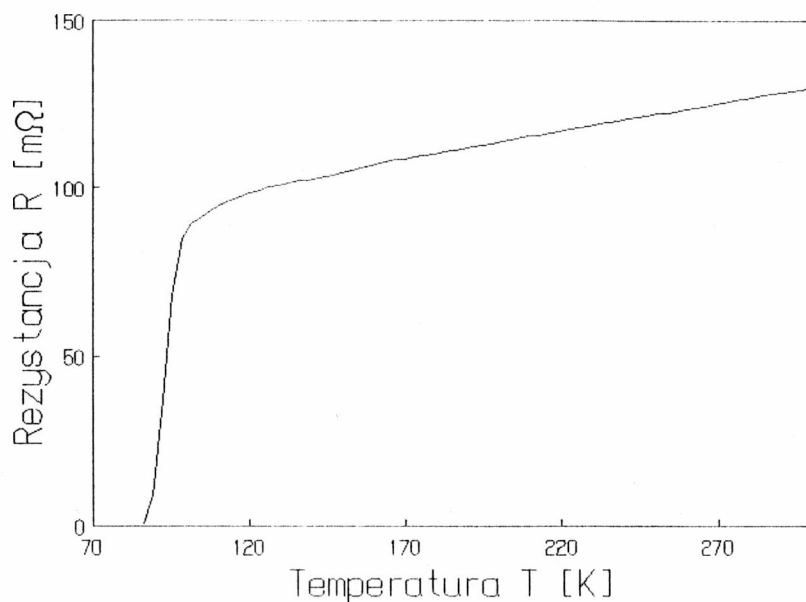


Rys. 32. Schemat układu pomiarowego rezystancji R w funkcji temperatury T . P - próbka, T - termopara, ZPS - zasilacz prądu stałego, XY - rejestrator XY

ziarn mogły wytworzyć się bariery o niewielkiej grubości (nie wykrywane metodami rentgenowskimi) zbudowane z innych związków tlenkowych, odpowiadających za półprzewodnikowy charakter zależności $R(T)$ obserwowany w przypadku niektórych próbek tej grupy. Świadczy o tym także niepełny efekt Meissnera (tab. 8).

Inna przyczyna trudności pomiarowych związana była z otrzymywaniem odpowiednich kontaktów elektrycznych na powierzchni ceramiek wysokotemperaturowych. Ten problem jest szczególnie ważny w przypadku pomiarów wysokoprądowych i będzie omówiony w rozdziale 5. Dla pierwszych pomiarów niskoprądowych skutecznym sposobem okazało się wcieranie w powierzchnię $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ skrawków indu. W tych miejscach można było przylutować przewody prądowe i napięciowe. Wytrzymałość mechaniczna takich elektrod jest jednak bardzo mała.

Do pomiarów elektrycznych kolejne próbki przygotowywane były w postaci cienkich pastylek prasowanych ciśnieniem kilkuset MPa i



Rys. 33. Rezystancja R w funkcji temperatury T dla próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

długotrwale spiekanych. Przykładowy przebieg zależności rezystancji od temperatury pokazany jest na rys. 33. Wyniki pomiarów dla innych próbek zebrane zostały w tab. 10. Jako temperaturę krytyczną T_c przyjęto temperaturę, dla której rezystancja jest równa średniej arytmetycznej wartości 10 % i 90 % rezystancji stanu normalnego tuż powyżej przejścia przy wzroście temperatury. ΔT_c jest różnicą tych wartości.

Nie można oczekiwać zgodności między wartościami temperatury krytycznej mierzonymi metodą magnetyczną i rezystancyjną. W przypadku nadprzewodnika o mikrostrukturze spieku zerowa rezystancja pojawi się już w momencie powstania pierwszej ścieżki nadprzewodzącej, podczas gdy reszta materiału jest jeszcze w stanie normalnym. Pomiar podatności magnetycznej rejestruje natomiast sygnał pochodzący od całej objętości próbki. Tak więc, wartość T_c zmierzona magnetycznie powinna być niższa od wartości mierzonej rezystancyjnie przy stosowaniu dostatecznie niskich prądów pomiarowych.

Tabela 10

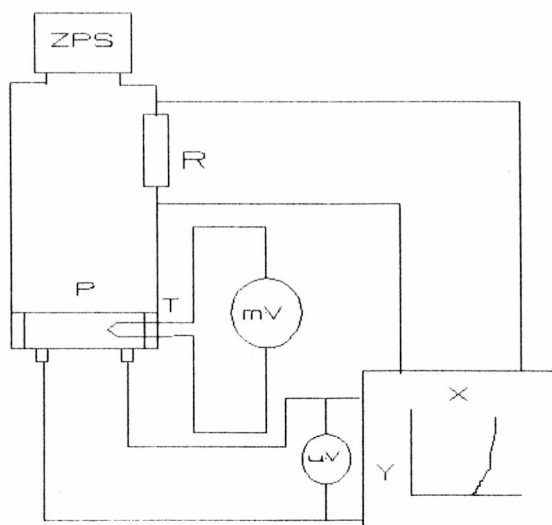
Wartości temperatury krytycznej T_c , szerokości przejścia ΔT_c , i rezystancji R_n w temperaturze 100 K i R_s w stanie nadprzewodnictwa dla próbek $YBa_2Cu_3O_x$

Nr próbki	T_c [K]	ΔT_c [K]	R_n [m Ω]	R_s [m Ω]
14	88	2.5	25	0
15	90	1.5	20	2
17	91	4.0	35	0
N2	92	6.0	80	0
N3	92	6.0	80	0

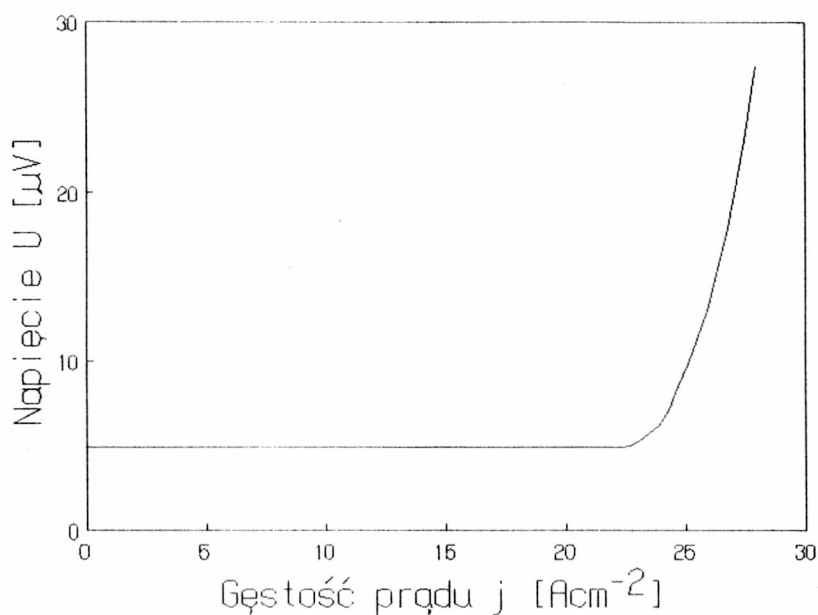
Dla pięciu próbek przedstawionych w tab. 9 i 10 mamy do czynienia z sytuacją odwrotną. Jest to związane z kilkoma przyczynami. Po pierwsze, temperatura krytyczna określana na podstawie badań magnetycznych nie była definiowana jako temperatura środka, lecz początku przejścia od stanu normalnego do nadprzewodzącego. Po drugie, próbki $YBa_2Cu_3O_x$ często różnią się bardzo znacznie nawet w przypadku tej samej serii syntez, a do pomiarów elektrycznych użyte były próbki inne niż do magnetycznych. Najważniejszą przyczyną jest jednak niejednorodność próbek. Ma to swoje odbicie w stosunkowo dużych szerokościach przejść rezystancyjnych, a w jednym przypadku (próbka nr 15) nie jest nawet osiągany stan bezrezystancyjny. Jest to szczególnie widoczne dla próbek nadtlenkowych, o których małej jednorodności fazowej była już mowa wcześniej.

4.3. Wstępne próby pomiarów prądów krytycznych

Próby określenia prądu krytycznego podejmowane były w przypadku niemal każdej z otrzymanych próbek. Pomiary te wykonywane były w układzie przedstawionym na rys. 34. Opisane już trudności związane z uzyskaniem dobrych kontaktów elektrycznych spowodowały liczne niepowodzenia. Kłopoty te udało się na tym etapie prac pokonać jedynie dla dwóch próbek nadtlenkowych [110], co zostało zilustrowane na rys. 35 i w tab. 11. Kontakty wykonano metodą wcierania indu na zimno w miejscach z naniesioną wcześniej pastą srebrną. Niskie wartości gęstości prądu krytycznego jeszcze raz potwierdzają małą jednorodność próbek nadtlenkowych.



Rys. 34. Schemat układu pomiarowego prądu krytycznego j_c w zerowym polu magnetycznym. P - próbka, T - termopara, ZPS - zasilacz prądu stałego, XY - rejestrator XY, R - rezystor wzorcowy



Rys. 35. Charakterystyka $U(j)$ dla próbki nr N2 ($T=77$ K)

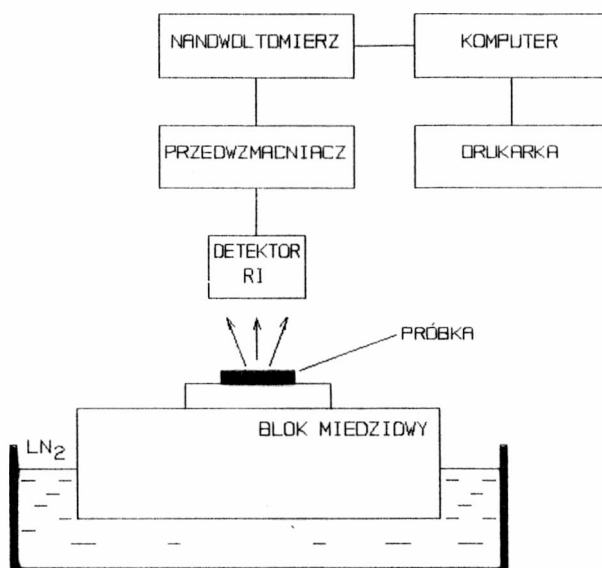
Tabela 11

Gęstości prądów krytycznych dla dwóch nadtlenkowych próbek $YBa_2Cu_3O_x$ w temperaturze 77 K i zerowym polu zewnętrznym

Numer próbki	T_c [K]	j_c [Acm^{-2}]
N2	92	25
N3	92	20

4.4. Obserwacje termograficzne złącza metal-nadprzewodnik

Jednocześnie z pomiarami zależności $R(T)$ wykonano rejestrację map rozkładu temperatury powierzchni wybranych próbek $YBa_2Cu_3O_x$. Badania te przeprowadzone zostały przy użyciu aparatury przedstawionej na rys. 36. Zasada pomiaru oparta jest na wykorzystaniu



Rys. 36. Schemat układu do pomiarów termograficznych

temperaturowej zależności emisyjności powierzchni nadprzewodnika [132]. Sygnał podczerwony emitowany przez niewielką część powierzchni (ok. $0.05 \times 0.05 \text{ mm}^2$) odbierany jest przez detektor HgTeCd i przekształcany na impuls elektryczny. Jednocześnie prowadzone jest skanowanie sygnału z całej powierzchni próbki. Po przetworzeniu komputerowym jako rezultat otrzymuje się mapę rozkładu powierzchniowego sygnału detektora, proporcjonalnego do temperatury. Badania miały na celu obserwacje wzrostu temperatury w pobliżu elektrod prądowych oraz kierunki rozprzysięgu ciepła, dlatego też nieistotna była bezwzględna jej wartość.

Przykład otrzymanej mapy pokazany jest na rys. 37. Widoczny jest wzrost temperatury w pobliżu elektrody doprowadzenia prądowego. Wyniki pomiarów termograficznych omówione zostaną w rozdziale 5.2.10.

YB CuO C.Azot/s

WYMIARY PROBK

x=1 [mm]

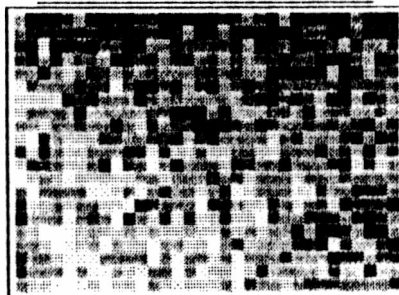
y=1 [mm]

PARAMETR ZASILANIA JEST RÓWNY 900 mA

ZAKRES MIERNIKA WYNOŚI .03 mV

STAŁA CZASOWA MIERNIKA WYNOŚI .3

MAPA TERMICZNA



.0103 .0103 .0104 .0105 .0106 .0106 .0107 .0108 .0108 [mV]

Rys. 37. Mapa termograficzna powierzchni próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.
Elektroda znajduje się w górnej części mapy

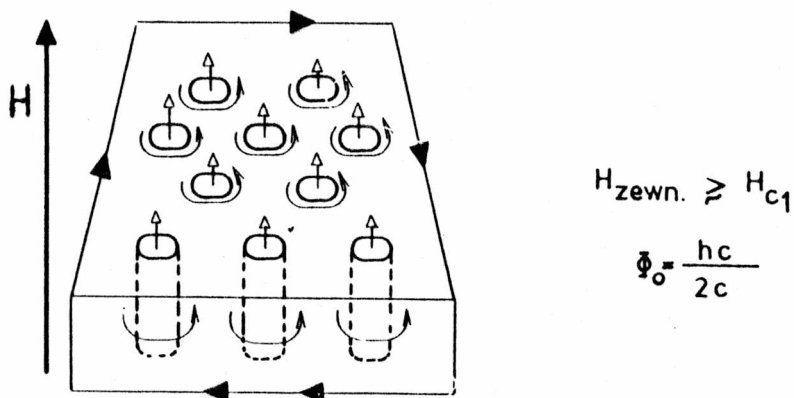
4.5. Pomiary emisji akustycznej z nadprzewodników

Nową i niekonwencjonalną metodę badania ciał stałych stanowią pomiary emisji akustycznej (EA). Wykorzystywana jest ona szeroko w badaniach: przemian fazowych, mikrostruktury materiałów, powstawania w nich pod wpływem naprężeń mikropęknięć i ich propagacji, określania wytrzymałości i stopnia zużycia różnych urządzeń.

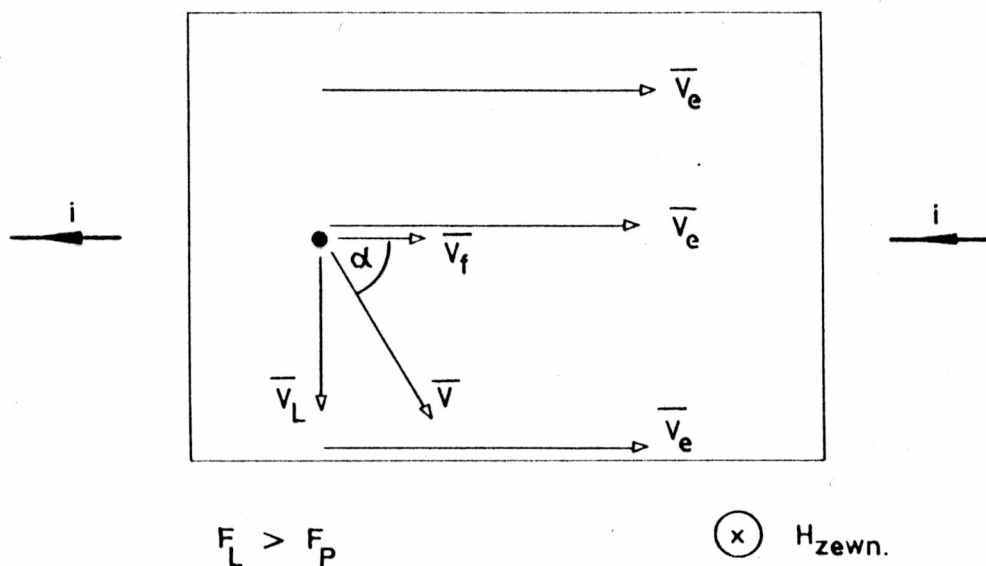
Z techniką emisji akustycznej wiąże się również duże nadzieje w związku z obserwacją procesów dynamicznych w nadprzewodnikach. Sygnały EA zostały stwierdzone podczas wzrostu prądu przepływającego przez elektromagnesy nadprzewodzące [133] oraz pojedyncze odcińki przewodów nadprzewodzących Nb_3Sn [134-135]. Pojawiają się one przed osiągnięciem stanu krytycznego. Związane są z ruchem nici wirowych (fluksoidów) we wnętrzu nadprzewodnika II rodzaju w stanie mieszanym.

Rozpatrzmy nadprzewodnik o temperaturze $T < T_c$ umieszczony w polu zewnętrznym $\mathbf{H}$. Niech przez nadprzewodnik w kierunku prostopadłym do pola $\mathbf{H}$ płynie prąd o takiej gęstości $\mathbf{j}$, że związane z nim pole magnetyczne wraz z polem zewnętrznym powodują pojawienie się stanu mieszanego (rys. 38). W tej sytuacji na jednostkę długości pojedynczego fluksoidu działa siła Lorentza $\mathbf{F}_L$, prostopadła do $\mathbf{H}$ i $\mathbf{j}$, o wartości $F_L = j\Phi_0$. Wynikiem działania tej siły jest ruch całej sieci fluksoidów w kierunku poprzecznym z prędkością $\mathbf{v}_L$. Ponieważ rdzeń nici wirowej ekranowany jest przez elektrony nadprzewodzące, więc powinien on poruszać się w kierunku $\mathbf{j}$ z prędkością $\mathbf{v}_e$ elektronów przenoszących prąd. Siła Lorentza byłaby wówczas zerowa ze względu na zerową prędkość względną między prądem i strumieniem magnetycznym fluksoidów. Ruch fluksoidów hamowany jest jednak przez pewną siłę ośrodka, co powoduje, że wartość składowej podłużnej prędkości $v_f < v_e$. W rezultacie sieć fluksoidów porusza się w poprzek nadprzewodnika pod kątem α zbliżonym do 90° . Zilustrowane jest to na rys. 39.

Przezwyciężenie siły lepkości wymaga wydatku energii układu, mogącej pochodzić głównie od elektronów nadprzewodzących. Powoduje to pojawienie się spadku napięcia wzdłuż próbki, mimo istnienia obszarów nadprzewodzących. W rzeczywistości przejście w stan mieszany nie jest jednoznaczne z utratą stanu bezoporowego. Pojedyncze fluksoidy mogą oddziaływać z defektami mikrostruktury (dyslokacjami, wtrąceniami, porami, granicami ziarn, obszarami w stanie normalnym) o rozciągłości większej niż długość koherencji. Prowadzi to do zjawiska kotwiczenia nici wirowych. Polega ono na unieruchomieniu (zakotwiczeniu) niektórych fluksoidów na defektach, zwanych centrami kotwiczenia, pod wpływem siły kotwiczenia F_p .



Rys. 38. Stan mieszany nadprzewodnika II rodzaju



Rys. 39. Ruch fluksoidów pod wpływem sił Lorentza i unoszenia

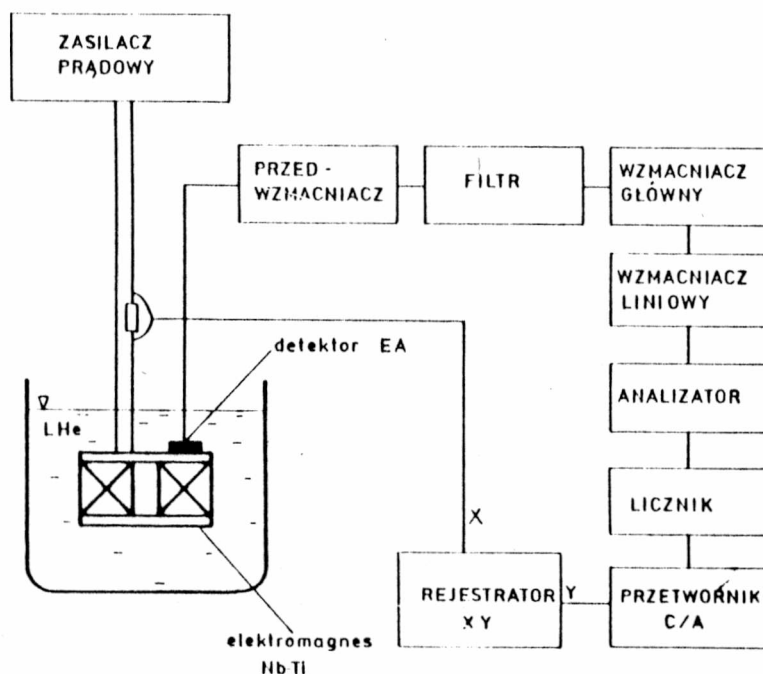
Ponieważ na skutek wzajemnego oddziaływania fluksoidy tworzą dość sztywną regularną sieć, zjawisko to może zapewnić unieruchomienie wszystkich nici wirowych. Staje się wówczas możliwy bezoporowy przepływ prądu, dopóki związana z nim wartość siły Lorentza nie przewyższy siły kotwiczenia.

W momencie wprowadzenia sieci fluksoidów w ruch ($F_L > F_P$) następuje relaksacja naprężeń wewnętrznych sieci krystalicznej będących

rezultatem zjawiska kotwiczenia fluksoidów. Następuje wówczas emisja fal akustycznych. Mogą być one rejestrowane przez detektor umieszczony na powierzchni nadprzewodnika. Pojedyncze lub grupowe przeskoki fluksoidów między kolejnymi położeniami równowagi sił Lorentza i kotwiczenia nie muszą powodować pojawienia się niezerowej rezystancji, będąc jedynie źródłem emisji akustycznej. Badania jej mogą więc dawać cenne informacje o dynamice stanu mieszanego nadprzewodnika, szczególnie w przypadku nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego.

W celu określenia przydatności posiadanej aparatury do badań akustycznych, wstępne próby pomiarów EA wykonane zostały dla nadprzewodników klasycznych [136-137]. Układ pomiarowy pokazano na rys. 40. Do pomiaru użyto niewielkiego elektromagnesu nadprzewodzącego NbTi o prądzie krytycznym 50 A (4.2 K), umieszczonego w kriostacie nad powierzchnią ciekłego helu.

Eksperyment polegał na rejestrowaniu sumy zliczeń impulsów akustycznych w funkcji prądu zasilania. Jednocześnie mierzono spadek napięcia na elektromagnesie. Do detekcji sygnałów EA stosowano przetwornik piezoelektryczny PZT o częstotliwości rezonansowej 200 kHz dociśnięty do elektromagnesu. Sygnał mechaniczny, po przetworzeniu na elektryczny, wzmacniany w przedwzmacniaczu, przechodził przez filtr górnoprzepustowy, był powtórnie wzmacniany we wzmacniaczach głównym i liniowym oraz ponownie filtrowany. Tak uformowane sygnały trafiały do dyskryminatora amplitudy z regulowanym progiem dolnym. Sygnały o amplitudach większych od wartości progu powodowały wyzwalać impulsów szpilkowych zliczanych następnie w liczniku. Wynik, po przetworzeniu na postać analogową, podawano na oś Y rejestratora XY. Oś X sterowana była prądem elektromagnesu.

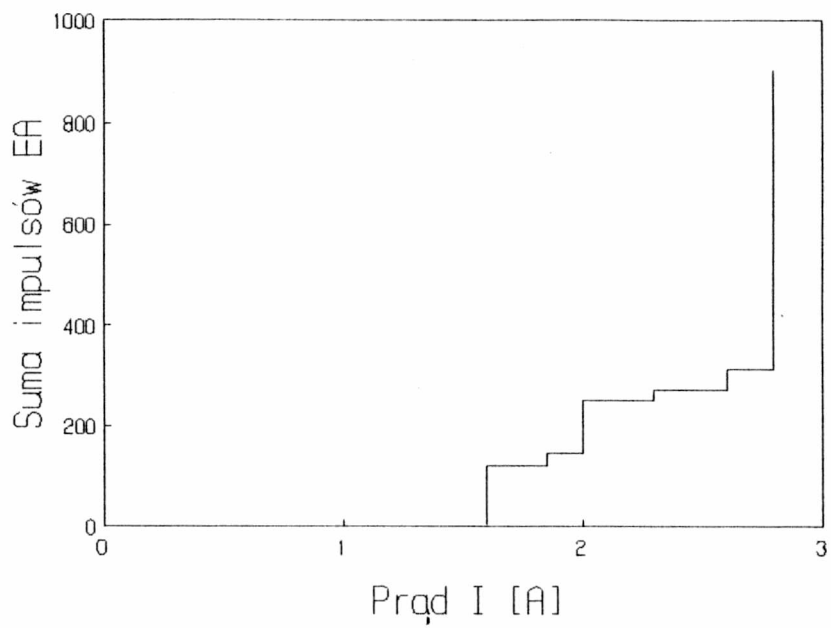


Rys. 40. Układ pomiarowy EA dla nadprzewodników klasycznych

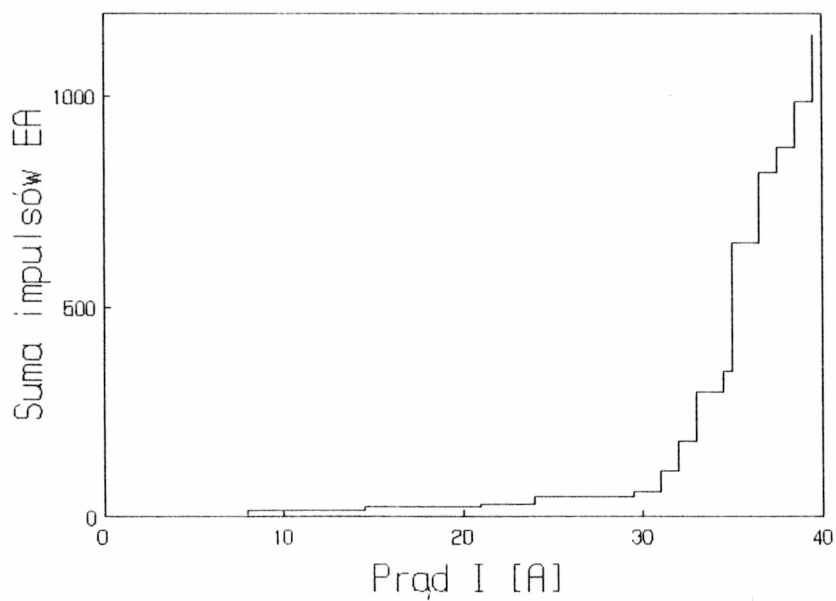
Wynik przeprowadzonego eksperymentu przedstawiono na rys. 41. Ponieważ pomiar wykonany został w temperaturze powyżej 4.2 K, zmierzony prąd krytyczny wynosił około 3 A. Dla tej wartości, w momencie pojawienia się spadku napięcia nastąpił gwałtowny wzrost liczby zliczeń, który poprzedzony był powolnym wzrostem od wartości około 50 % prądu krytycznego.

Taki sam pomiar w temperaturze 4.2 K dał wynik zilustrowany na rys. 42. Do wartości $I=30$ A praktycznie nie ma żadnych sygnałów, powyżej zaczyna się lawinowa emisja trwająca aż do chwili wyłączenia zasilania ($I=50$ A).

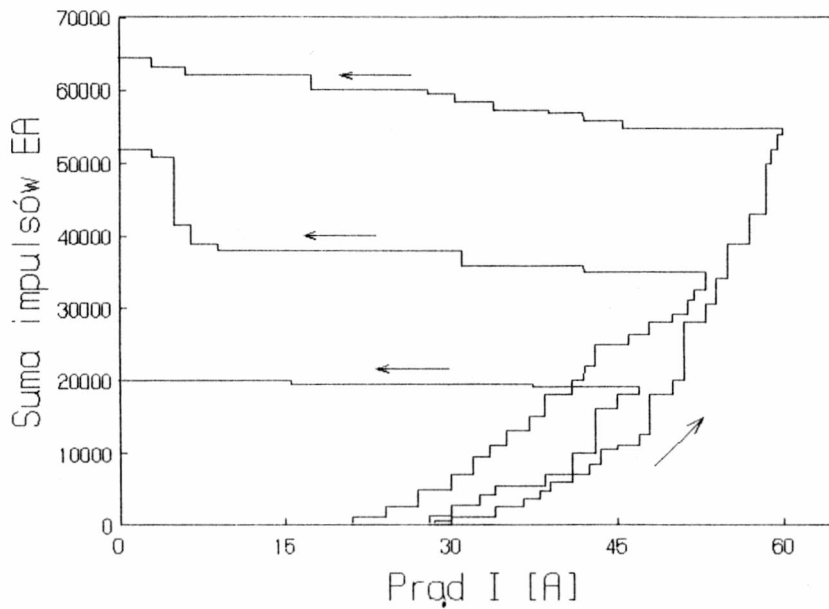
W celu bardziej szczegółowego zbadania zależności sumy zliczeń EA od prądu przeprowadzono dalsze pomiary. Elektromagnes zasilano w trzech cyklach do 50 A, 56 A i 60 A. Kolejne cykle były niezależne od siebie, po każdym elektromagnes ogrzewano powyżej temperatury krytycznej. Wynik przedstawiono na rys. 43. Emisja za-



Rys. 41. Zależność sumy EA od prądu zasilania dla elektromagnesu NbTi ($T > 4.2$ K)



Rys. 42. Zależność sumy EA od prądu zasilania dla elektromagnesu NbTi ($T = 4.2$ K)

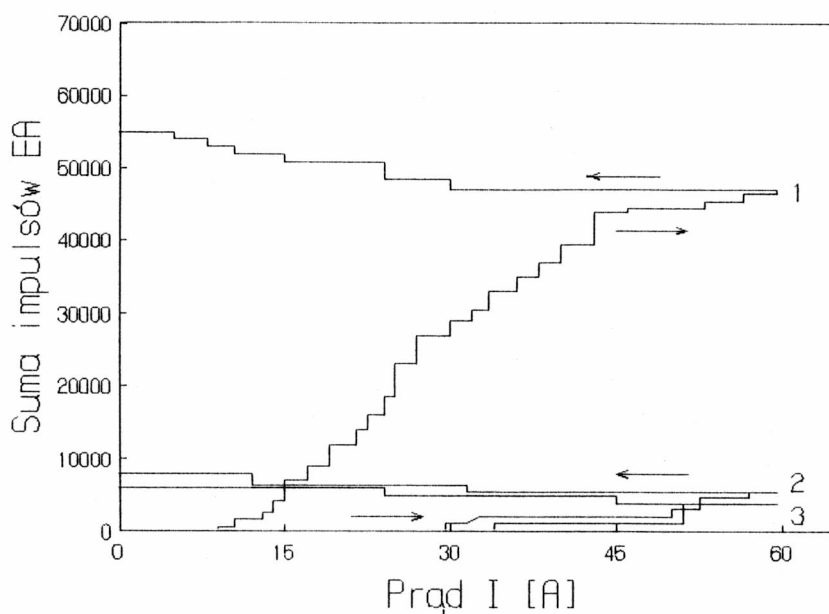


Rys.43. Emisja akustyczna podczas trzech niezależnych cykli zasilania elektromagnesu NbTi ($T=4$ K)

czyna pojawiać się dla prądu około 20-30 A. Widać dużą zgodność między poszczególnymi pomiarami. Największy wzrost liczby impulsów następuje podczas zbliżania się prądu do wartości krytycznej. Dodatkowo rejestrowane były części krzywych sumy impulsów EA uzyskane podczas obniżania prądu.

Aby móc powiązać obserwowaną emisję akustyczną z kotwiczeniem nici wirowych, wykonany został kolejny eksperyment. EA rejestrowano w kilku kolejnych cyklach zwiększania i obniżania prądu bez wyprowadzanie elektromagnesu z nadprzewodnictwa. Rezultat pomiaru pokazano na rys. 44. Wyraźne jest zredukowanie liczby impulsów podczas drugiego i trzeciego cyklu. Wartość sumy EA w punkcie $I=60$ A zmniejszyła się niemal dziesięciokrotnie.

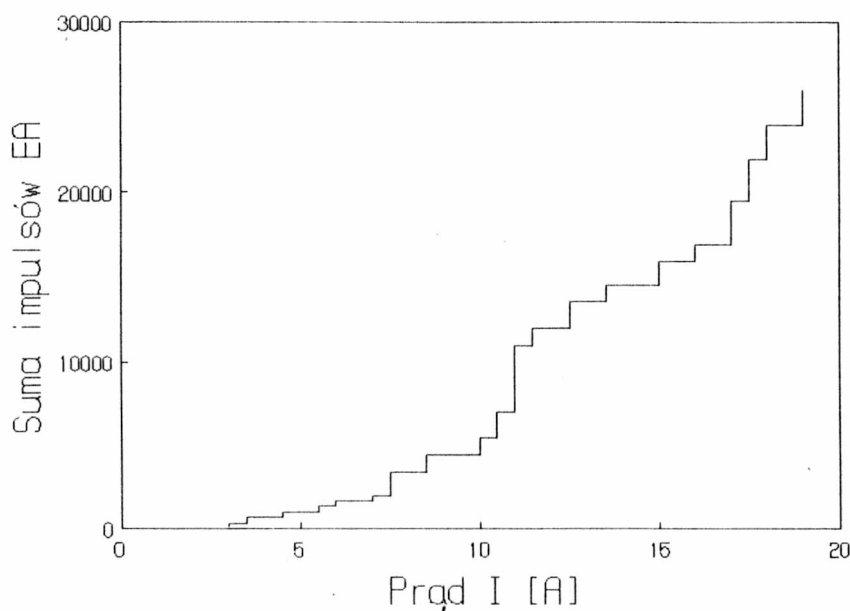
Podobny eksperyment wykonano zastępując elektromagnes krótkim odcinkiem jednożyłowego przewodu NbTi o prądzie krytycznym około



Rys. 44. Emisja akustyczna podczas trzech kolejnych cykli zasilania elektromagnesu NbTi ($T=4$ K)

25 A. Przed pomiarem usunięto osłonę miedzianą drutu z miejsca przylegającego do detektora. Rys. 45 przedstawia zmierzoną zależność EA od prądu przepływającego przez próbkę. Krzywa wznosi się łagodnie od wartości $I=3$ A, wykazując jedynie niewielki skok w punkcie $I=10.5$ A. Gwałtowniejszy wzrost zaczyna się dopiero tuż przed osiągnięciem stanu krytycznego. Podobny przebieg EA obserwowano także dla próbki umieszczonej w nieco wyższej temperaturze.

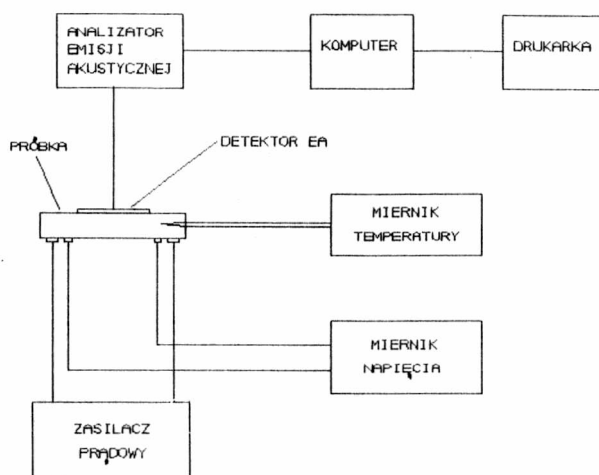
Powyższe rezultaty świadczą jednoznacznie o związku mierzonych sygnałów akustycznych ze zjawiskiem kotwiczenia fluksoidów. Zaobserwowanie EA w pojedynczych przewodach nadprzewodzących pozwala stwierdzić, że nie jest ona spowodowana jedynie przez siły elektromagnetyczne elektromagnesu. Mała liczba impulsów podczas obniżania prądu zasilania elektromagnesu (rys. 43) oraz zmniejszanie się sumy zliczeń EA w kolejnych cyklach pomiarowych (rys. 44) spo-



Rys. 45. Emisja akustyczna podczas wzrostu wartości prądu przepływającego przez przewód Nb_3Sn

wodowane są tą samą przyczyną, co pojawianie się histerezy magnetycznej dla nadprzewodników II rodzaju - zamrażaniem sieci fluksoidów.

W oparciu o badania EA z nadprzewodników klasycznych wykonane zostały pomiary mające na celu zbadanie możliwości rejestracji sygnałów akustycznych z nadprzewodników wysokotemperaturowych. Ze względu na początkowe trudności z uzyskaniem na powierzchni ceramiki nadprzewodzących kontaktów elektrycznych mogących przenosić duże prądy, została zmodyfikowana metoda pomiarowa. Prąd płynący przez próbkę miał stałą wartość 0.6 mA. Przejście nadprzewodnika do stanu normalnego uzyskiwany był przez podwyższanie temperatury, kontrolowanej termoparą miedź-konstantan. Sygnał termopary sterował osią X rejestratora XY. Próbka $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x}$ (nr 18) dociśnięta była do powierzchni detektora za pomocą stalowej sprężyny. Jedno-

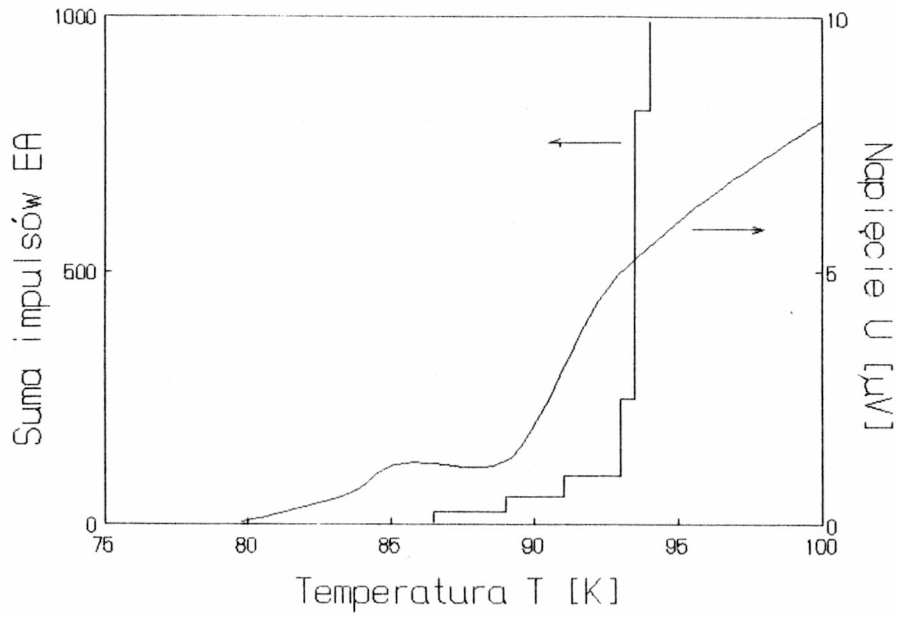


Rys. 46. Układ pomiarowy EA z nadprzewodników $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

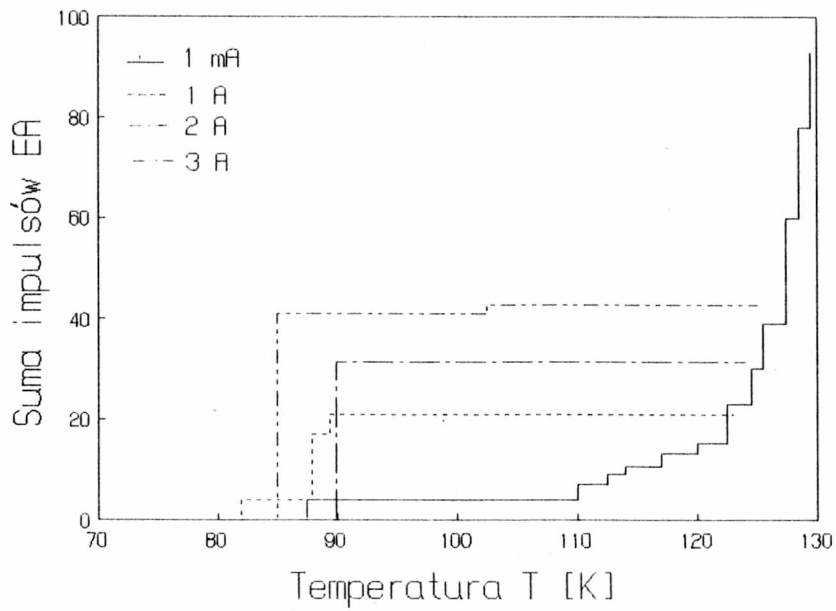
cześnie z pomiarem EA mierzono spadek napięcia na próbce. Rys. 46 przedstawia schemat zastosowanego układu pomiarowego.

Podczas dwukrotnie powtórnego pomiaru zaobserwowano wzrost liczby impulsów w pobliżu temperatury krytycznej (rys. 47). Słaba jakość kontaktów elektrycznych nie pozwoliła na precyzyjny pomiar napięcia. Widoczna jest jednak zgodność między pojawieniem się rezystancji i emisją akustyczną. Dla próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nr 15 przeprowadzono pomiar EA w funkcji temperatury dla kilku wartości prądu (rys. 48). Wyraźne jest obniżanie się temperatury, w której występuje EA, wraz ze wzrostem prądu. Fakt ten wiąże się z jednoczesnym spadkiem temperatury krytycznej.

Wykonane wstępne badania emisji akustycznej stanowiły podstawę dalszych prac dotyczących określenia czynników ograniczających prądy krytyczne nadprzewodników wysokotemperaturowych. EA była badana w przypadku próbek o różnych mikrostrukturach i własnościach nadprzewodzących. Rezultaty przedstawiono w rozdziale 5.7.



Rys. 47. Emisja akustyczna z nadprzewodników $YBa_2Cu_3O_x$ w funkcji temperatury



Rys. 48. Emisja akustyczna z nadprzewodników $YBa_2Cu_3O_x$ w funkcji temperatury dla różnych wartości prądu

5. CZYNNIKI OGRANICZAJĄCE GĘSTOŚĆ PRĄDU KRYTYCZNEGO MASYWNYCH

PRÓBEK $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Problem gęstości prądów krytycznych nadprzewodników wysoko-temperaturowych typu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ stanowi główny cel prowadzonych w świecie badań. Zagadnienie to jest istotne zarówno dla poznania natury fizycznej nadprzewodnictwa w materiałach ceramicznych, jak i dla praktycznego ich wykorzystania. Aby nadprzewodniki wysoko-temperaturowe mogły zastąpić stosowane obecnie nadprzewodniki "he-lowie", głównie Nb_3Sn i NbTi , ich gęstości prądów krytycznych muszą mieć wartość rzędu 10^4 - 10^7 Acm^{-2} w zewnętrznych polach o indukcji magnetycznej 1-20 T [138]. Dotyczy to przede wszystkim materiałów w postaci polikrystalicznych spieków lub przewodów drutowych.

Ograniczenia gęstości prądu krytycznego mogą mieć kilka źródeł. Pierwsze stanowią niejednorodności chemiczne wynikające z użycia niezbyt czystych odczynników lub niedostatecznej homogenizacji podczas syntezy. Powstające obce fazy utrudniają przepływ prądu nadprzewodzącego. Bardzo ważne jest takie dobranie temperatury i czasu syntezy, aby nastąpiła całkowita kalcynacja węglanu baru. Jak negatywny jest wpływ niedostatecznego ujednorodnienia materiałów wyjściowych widać na przykładzie próbek nr 7a i 7 (rozdz. 3). Równie ważne jest dostatecznie silne sprasowanie w celu polepszenia zrostów ziarn podczas spiekania i zabezpieczenie materiału przed wpływami atmosfery, głównie wilgoci i CO_2 .

Drugim czynnikiem ograniczającym są pęknięcia pojawiające się podczas prasowania. Zmniejszają one efektywny przekrój próbek, przez który płynie prąd. Obserwowane są też mikropęknięcia przecinające pojedyncze ziarna [139].

Trzecim czynnikiem, w pewnym stopniu zewnętrznym w stosunku do właściwości materiałowych $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, jest ograniczenie wartości j_c spowodowane przez złącza metal-nadprzewodnik doprowadzeń prądowych. Zbyt duża rezystancja takich styków prowadzi do generowania ciepła podczas przepływu wysokich prądów i wzrostu temperatury nadprzewodnika.

Anizotropia właściwości fizycznych, w tym głównie wartości j_c , spowodowana specyficzną budową krystalochemiczną, stanowi czwarty z czynników. Anizotropia ta obserwowana była wielokrotnie w próbkach monokrystalicznych [140]. W przypadku chaotycznie ułożonych ziaren polikryształu będzie wpływała na prąd krytyczny poprzez ziarna o najbardziej niekorzystnej orientacji krystalograficznej.

Cechą nierozłącznie związaną z materiałami typu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ są liczne płaszczyzny zbliźniaczeń widoczne zarówno w monokrystalach, jak i w ziarnach polikryształów [139]. Powstają one podczas dotleniania w procesie syntezy. Stanowią wewnętrzne bariery dla przepływu prądu, analogicznie jak granice międzyziarnowe.

Te ostatnie są również nie do uniknięcia w przypadku próbek polikrystalicznych. Ich wpływ na prąd krytyczny wiąże się ze zgodnością krystaliczną sąsiednich ziaren oraz z budową chemiczną obszaru styku. Czynniki te zależą od parametrów technologii syntezy próbek i mogą być modyfikowane w szerokim zakresie.

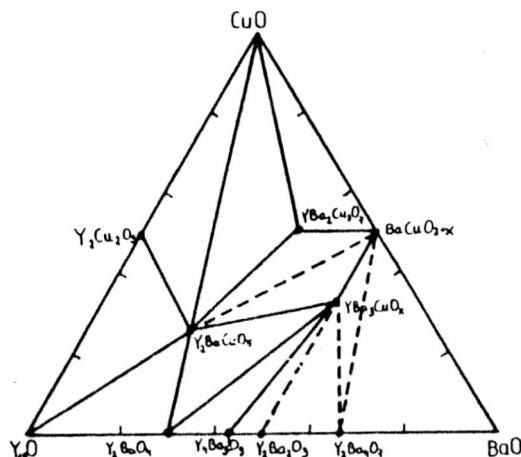
Ostatni czynnik wynika z istoty nadprzewodnictwa II rodzaju. Pomimo silnego zdefektowania materiałów typu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, ilość efektywnych centrów kotwiczenia może nie być wystarczająca. Także termiczna aktywacja sieci fluksów odgrywa niebagatelną rolę w zbyt wczesnym pojawianiu się rezystancji podczas przepływu prądu w tem-

peraturach zbliżonych do azotowych. Ta cecha materiału również wiąże się z technologią syntezy i poprzez nią z mikrostrukturą próbek.

Każdy z wymienionych czynników ma udział w ograniczaniu gęstości prądów krytycznych. Wpływ większości z nich może być zminimalizowany. W celu wykazania najbardziej istotnej przyczyny, dla której mierzone wartości j_c są mniejsze od spodziewanych, wykonano szereg eksperymentów, których przebieg i rezultaty omówiono kolejno w rozdziałach 5.1.-5.7.

5.1. Niejednorodności chemiczne

Nadprzewodząca faza $YBa_2Cu_3O_x$ na diagramie fazowym Y-Ba-Cu-O zajmuje obszar będący praktycznie punktem (rys. 49) [141]. Dlatego najmniejsza zmiana stechiometrii 1:2:3 powoduje pojawienie się dodatkowych nienadprzewodzących związków. Często jest to tzw. faza zielona Y_2BaCuO_5 , której obecność może świadczyć także o niejednorodnym wymieszaniu materiałów wyjściowych.



Rys. 49. Układ fazowy $YBa_2Cu_3O_x$

5.2. Badania kontaktów metal-nadprzewodnik ceramiczny

Ponieważ nadprzewodniki wysokotemperaturowe są materiałami ceramicznymi, otrzymywanie na ich powierzchni elektrod metalicznych o odpowiednich właściwościach napotyka na duże trudności. Jednocześnie problem ten stanowi podstawową przeszkodę w badaniach wysokoprądowych. Złącza metal-nadprzewodnik ceramiczny powinny charakteryzować się następującymi właściwościami:

- łatwością wykonania,
- proces nanoszenia nie powinien zmieniać parametrów nadprzewodnika, np. obniżyć temperaturę krytyczną w wyniku utraty tlenu,
- niską rezystancją,
- odpornością na zmiany temperatury,
- odpornością na wpływ otaczającej atmosfery,
- dużą wytrzymałością mechaniczną,
- możliwością formowania na powierzchniach o dowolnych kształtach,
- dobrą powtarzalnością właściwości.

Znane z literatury sposoby otrzymywania elektrod dają zadowalające wyniki, jednak większość z nich wymaga powtórnego formowania fazy nadprzewodzącej lub też są kłopotliwe przy częstym stosowaniu. Ze względu na wymóg odporności chemicznej, elektrody są wykonywane najczęściej z metali szlachetnych. Krótki przegląd osiągnięć w omawianym zakresie przedstawiono w tab. 12.

Ze względu na wagę omawianego problemu wykonane zostały badania właściwości poszczególnych rodzajów złącz metal- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Szczególną uwagę poświęcono pomiarom rezystancji powierzchniowej styków $\rho_{\square}$. Elektrody nanoszone były przez zastosowanie kilku konwencjonalnych technologii [152-155].

Tabela 12

Przegląd metod formowania elektrod metal-YBa₂Cu₃O_x. $\rho_{\square}$ - rezystancja powierzchniowa elektrody, T_p - temperatura pomiaru

Metoda otrzymywania	$\rho_{\square}$ [Ωcm^2]	T_p [K]
Wygrzewana pasta Ag [142]	3×10^{-7}	4.2
Wprasowane walce Ag [143]	4×10^{-7}	4.2
Au spawane iskrowo do monokryształu [144]	1×10^{-4}	77
Wtapiana w powierzchnię folia Au [40]	5×10^{-7}	77
Kontakty ze stopu In-2% Ag [145]	3×10^{-2}	77
Ag rozpylane katodowo w argonie [145]	2×10^{-9}	77
Au rozpylane katodowo w argonie [145]	4×10^{-9}	77
Naparowywane próżniowo warstwy Pt [146]	3×10^{-4}	80
Naparowywane próżniowo warstwy Au [146]	2×10^{-5}	80
Wygrzewana żywiczna pasta Ag [147]	1×10^{-7}	77
Naparowywane Au (na ErBa ₂ Cu ₃ O _x) [148]	7×10^{-8}	77
Naparowywane warstwy Au (100°C) [149]	6×10^{-6}	77
Naparowywane warstwy Au (500°C) [149]	4×10^{-8}	77
Wtapiane w powierzchnię skrawki Ag [150]	1×10^{-8}	77
Naparowywane próżniowo warstwy Au [151]	7×10^{-8}	4.2

Do pomiarów użyto próbek YBa₂Cu₃O_x otrzymanych standardową metodą węglanową. Spiekanie przeprowadzono w temperaturze 950°C, a dotlenianie w atmosferze powietrza. Parametry sieciowe wynosiły: $a=3.823 \text{ \AA}$, $b=3.888 \text{ \AA}$, $c=11.705 \text{ \AA}$, indeks tlenowy $x \approx 6.9$, początek przejścia magnetycznego w $T_c=94 \text{ K}$, szerokość przejścia $\Delta T_c=3 \text{ K}$, podatność magnetyczna w stanie pełnego nadprzewodnictwa $\chi'=-0.89$.

Charakterystyki prądowo-napięciowe mierzono w ziemskim polu magnetycznym i temperaturze 77 K.

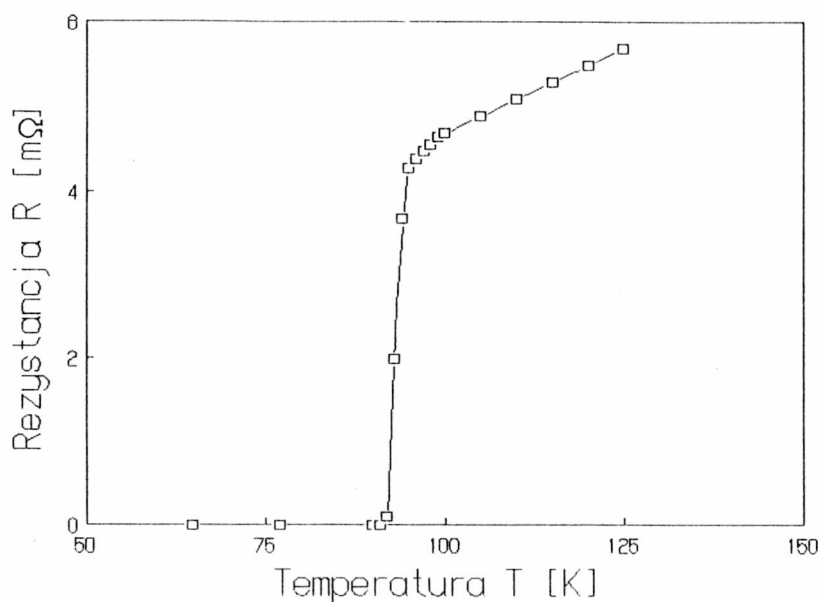
5.2.1. Elektrody indowe

Elektrody te otrzymywano przez wcieranie skrawków metalicznego indu w porowatą powierzchnię próbki. Zależność rezystancji próbki od temperatury w przypadku pomiaru czteroelektrodowego pokazano na rys. 50. Zgodnie z nią rezystancyjne parametry krytyczne mają następujące wartości: $T_c=94$ K, $\Delta T_c=2$ K, rezystancja w stanie normalnym tuż powyżej przejścia $R_n=5$ m Ω . Widać więc dobrą zgodność z parametrami magnetycznymi. Metoda ta nie zmienia stanu nadprzewodnika i jest bardzo prosta.

Dwupunktowy pomiar rezystancji wykazał, że rezystancja pojedynczego zestyku indowego w 77 K wynosi 4 Ω i maleje ze wzrostem temperatury. Przyczyną tego jest powstawanie warstwy półprzewodnikowego tlenku In_2O_3 . Dlatego elektrody te nie mogą być używane do badań wysokoprądowych. Wadami są też duże rozmiary nanoszonych elektrod, brak możliwości kontrolowania i powtarzalności ich parametrów. Można je stosować jedynie do szybkich orientacyjnych pomiarów niskoprądowych. Obserwowane w rzeczywistości prądy krytyczne były rzędu kilku miliamperów.

5.2.2. Elektrody miedziane

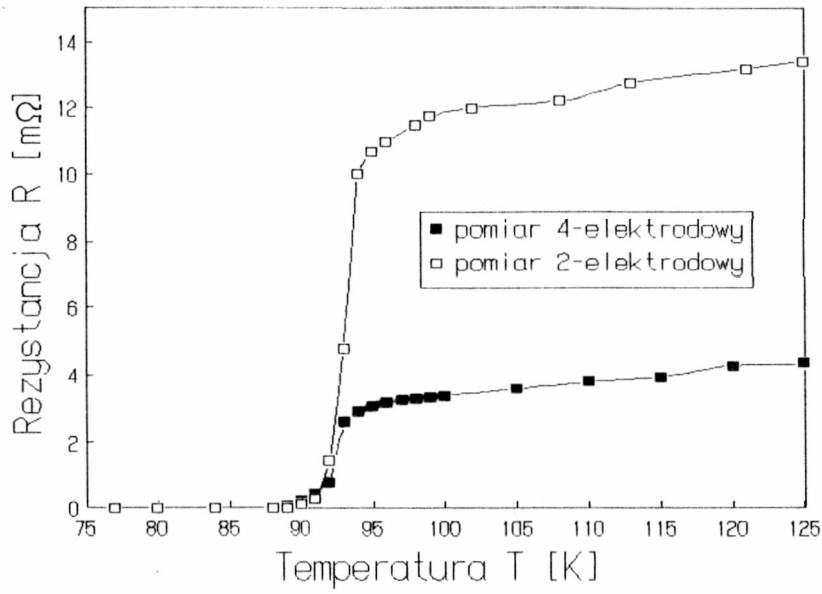
Elektrody te naniesiono przez parowanie próżniowe, a następnie zabezpieczono przed wpływami atmosfery. Doprowadzenia prądowe lutowano tuż przed pomiarami za pomocą zwykłego stopu Sn-Pb. Zachowanie odpowiedniej czystości procesu parowania pozwoliło otrzymać w miarę trwałe elektrody.



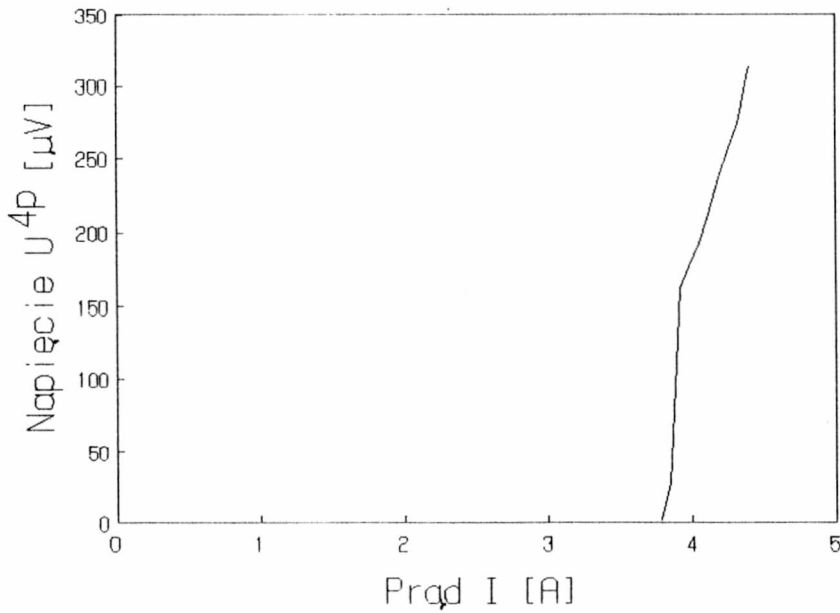
Rys. 50. Zależność rezystancji R zmierzonej czteropunktowo od temperatury T dla próbki z elektrodami indowymi

Rysunek 51 przedstawia zależność rezystancji od temperatury dla pomiaru dwu- i czteroelektrodowego. Prąd pomiarowy miał w tym przypadku wartość 1 mA. Temperatura krytyczna zmierzona czteropunktowo wynosi $T_c^{4p}=92$ K, rezystancja stanu normalnego tuż powyżej przejścia $R_n(T=94 \text{ K})=3 \text{ m}\Omega$. Wyniki te świadczą o braku zmian właściwości nadprzewodzących materiału podczas procesu naparowywania. Rezystancja pojedynczej elektrody jest dosyć duża, $R_c=4.2 \text{ m}\Omega$. Rezystancja powierzchniowa styku elektroda-nadprzewodnik, oszacowana na podstawie pomiarów dwu- i czteropunktowego, w temperaturze zbliżonej do T_c wynosi $\rho_{\square}=5.3 \times 10^{-4} \text{ }\Omega\text{cm}^2$.

Charakterystykę $U(I)$ zmierzoną czteroelektrodowo przedstawia rys. 52. Określony na jej podstawie prąd krytyczny wynosił 3.4 A, co daje gęstość prądu krytycznego $j_c=16 \text{ Acm}^{-2}$. Można zauważyć bardzo gwałtowny wzrost spadku napięcia dla $I>3.6 \text{ A}$. Dodatkowe pomiary wykazały, że niemal w momencie pojawienia się niezerowej rezystancji osiąga ona wartość stanu normalnego. Jest to zgodne z po-



Rys. 51. Zależność rezystancji R od temperatury T dla próbki z elektrodami miedzianymi



Rys. 52. Charakterystyka $U(I)$ zmierzona czteropunktowo dla próbki z elektrodami miedzianymi ($T=77$ K)

miarem dwupunktowym zależności $U(I)$, która jest linią prostą w całym mierzonym przedziale wartości prądu, także poniżej I_c .

Powyższe rezultaty świadczą o małej przydatności elektrod naporowywanych z miedzi dla pomiarów wysokoprądowych. Nagły skok re-

zystancji podczas wzrostu prądu i przejście próbki w całej objętości w stan normalny spowodowany jest wzrostem temperatury powyżej krytycznej na skutek generacji w elektrodach dużej ilości ciepła, które nie może być odebrane całkowicie przez otaczający ciekły azot. Rezystancja warstwy miedzi prawdopodobnie nie jest skutkiem utleniania się jej, lecz powstawania dodatkowej warstwy pośredniej pomiędzy elektrodą i nadprzewodnikiem w wyniku odebrania tlenu z obszaru styku $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ z miedzią podczas procesu naparowywania.

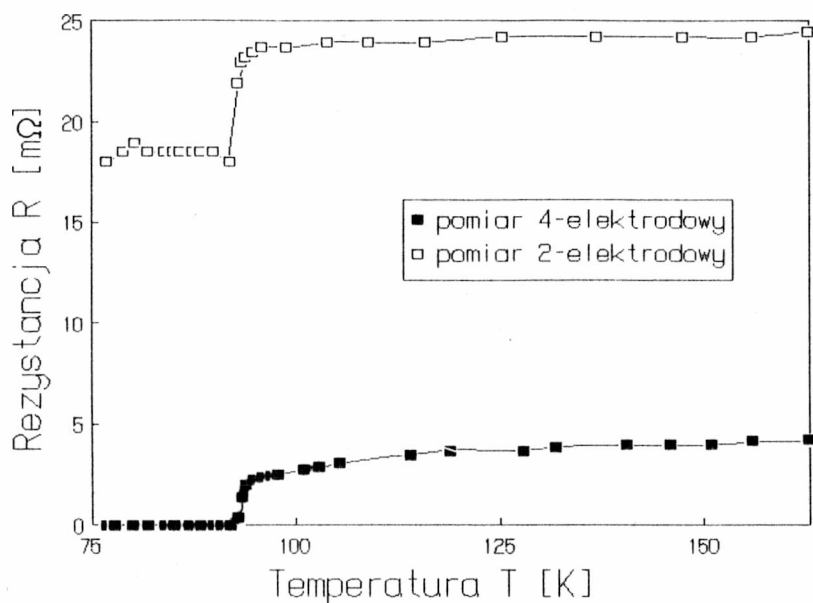
5.2.3. Elektrody naparowywane z niklu

Proces parowania próżniowego został wykorzystany także do otrzymywania elektrod niklowych. Próba ta nie dała jednak żadnego pozytywnego rezultatu. Warstwa niklu przylegała do powierzchni $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bardzo słabo. Dodatkowe trudności wiązały się z lutowaniem do niej doprowadzeń prądowych.

5.2.4. Elektrody platynowe

Elektrody te nanoszone były przy użyciu techniki platerowania jonowego. Ze względu na wysoką temperaturę próbki podczas tego procesu, konieczne stało się dodatkowe wygrzanie i dotlenienie w celu przywrócenia właściwości nadprzewodzących. Należało się przy tym spodziewać, że w obszarze styku platyny z $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ może powstać nowa faza z układu Y-Ba-Cu-Pt-O i temperaturze krytycznej około 90 K [91-92], np. związek $\text{Y}_2\text{Ba}_3(\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{O}_9$ [156].

Wyniki pomiarów rezystancji w funkcji temperatury $R^{2p}(T)$ i $R^{4p}(T)$ przedstawione są na rys. 53. W przypadku pomiaru czteropun-

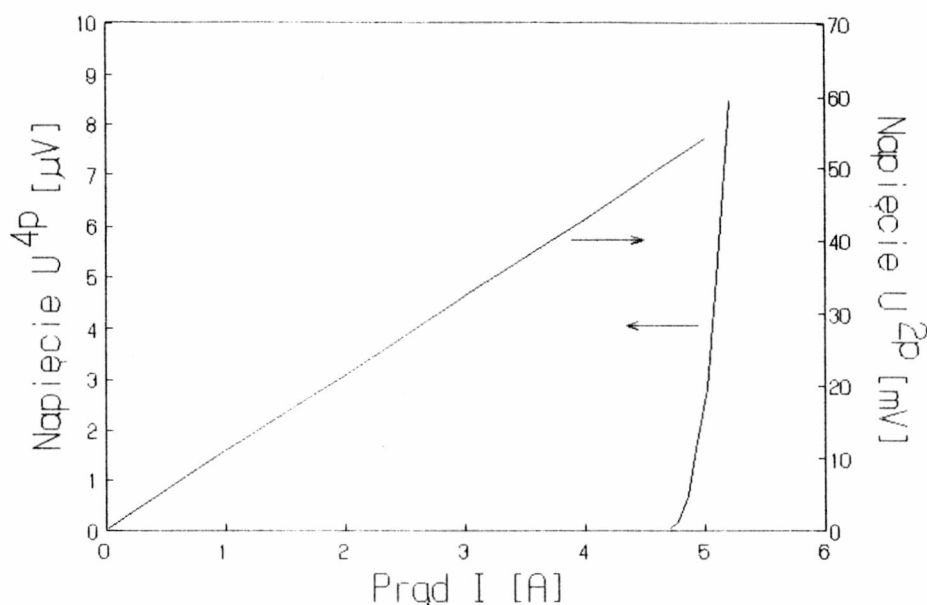


Rys. 53. Zależność rezystancji R od temperatury T dla próbki z elektrodami platynowymi

ktowego temperatura krytyczna wynosi $T_C^{4p}=93.5$ K, szerokość przejścia $\Delta T_C^{4p}=2.5$ K. W stanie normalnym rezystancja zmierzona czteropunktowo rośnie liniowo z temperaturą, nachylenie jej jest równe $0.1 \text{ m}\Omega\text{K}^{-1}$. Rezystancja zmierzona dwupunktowo wykazuje gwałtowny skok w temperaturze $T_C^{2p}=92.5$ K i przyjmuje stałą wartość $18.5 \text{ m}\Omega$ poniżej 92 K i $24 \text{ m}\Omega$ powyżej 100 K. Szerokość przejścia w przypadku pomiaru dwupunktowego wynosi $\Delta T_C^{2p}=3$ K.

Charakterystyki $U(I)$ zmierzone dwu- i czteropunktowo pokazane są na rys. 54. Prąd krytyczny I_C wynosi 4.8 A, co daje krytyczną gęstość prądu $j_C=120 \text{ Acm}^{-2}$. Wartość ta nie może być jednak porównywana z wynikami pomiarów j_C dla pozostałych rodzajów elektrod, ponieważ próbka $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ była przygotowywana w tym przypadku w postaci cienkiej bardzo silnie sprasowanej pastylki. Dwupunktowa zależność $U(I)$ jest linią prostą, nawet w zakresie prądów $I < I_C$.

Oszacowana na podstawie powyższych pomiarów rezystancja elektrody platynowej wynosi około $5 \text{ m}\Omega$. Daje to rezystancję powierzch-

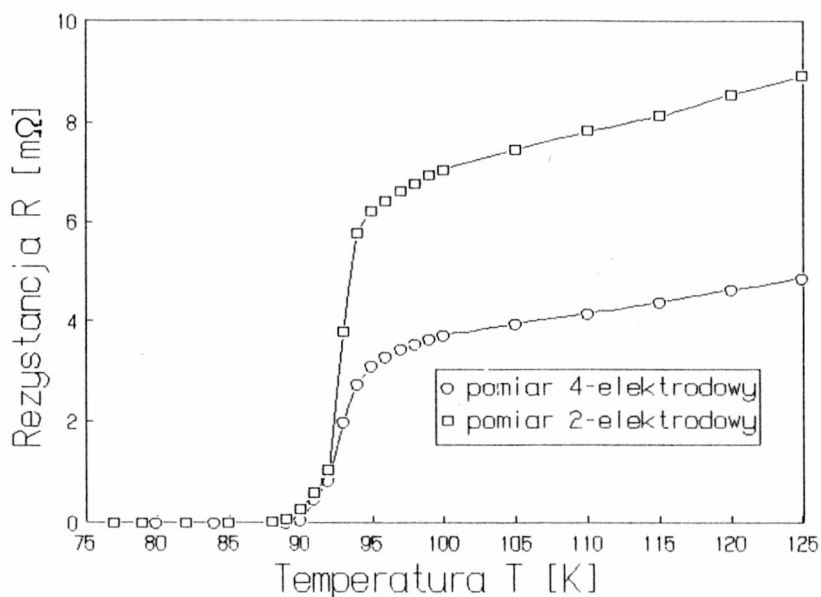


Rys. 54. Charakterystyki $U(I)$ zmierzone cztero- i dwupunktowo dla próbki z elektrodami platynowymi ($T=77$ K)

niową $\rho_{\square}=10^{-4} \Omega\text{cm}^2$. Jest to więc wartość porównywalna z rezystancją elektrod złotych. W przypadku platyny adhezja elektrody do powierzchni próbki była o wiele większa. Powodem tego jest prawdopodobnie wspomniana wcześniej reakcja między $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ i platyną, prowadząca do powstania warstwy pośredniej. Warstwa ta działa też w sposób niekorzystny, zwiększając rezystancję styku. Oszacowany wzrost temperatury na skutek wydzielania ciepła Joule'a (tab. 14, $\Delta T > 10$ K) wskazuje, że przy przepływie prądu krytycznego następuje zmiana charakteru wrzenia z pęcherzykowego na powierzchniowy, a więc warunki chłodzenia pogarszają się zdecydowanie.

5.2.5. Elektrody złote naparowywane próżniowo

Kolejne elektrody wykonane zostały techniką naparowywania ze złota. W tym przypadku wystąpiły pewne trudności z lutowaniem przewodów elektrycznych. Ogólnie stosowany stop Sn-Pb nie jest

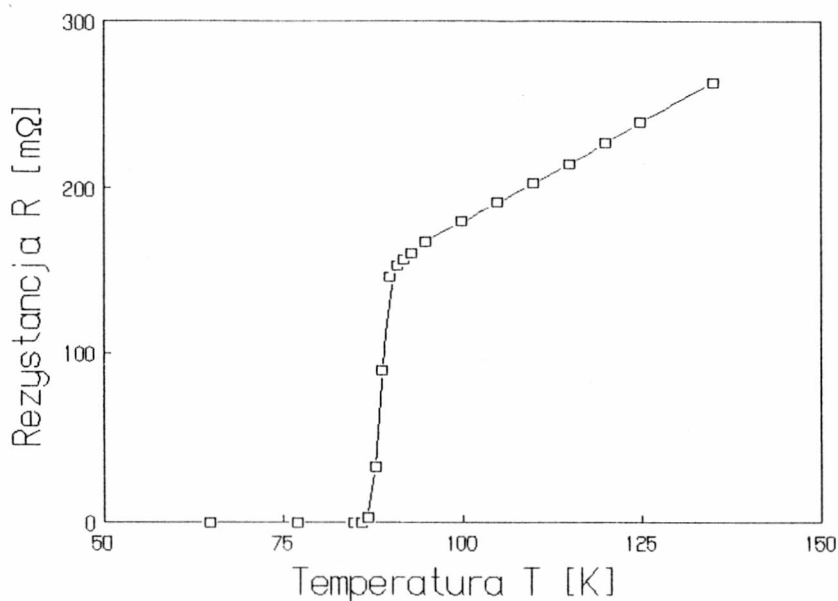


Rys. 55. Zależność rezystancji R od temperatury T dla próbki z elektrodami złotymi

właściwy ze względu na to, że łatwo rozpuszcza w sobie złoto. Dlatego należy użyć lutu z dodatkiem kilku procent Au lub pokryć powierzchnię elektrody warstwą srebra.

Zależności rezystancji mierzonych dwu- i czteropunktowo od temperatury przedstawione są na rys. 55. Pomiar czteropunktowy dał wynik identyczny jak w przypadku parowanej miedzi, jedynie szerokość przejścia jest nieco większa. Rezystancja wyznaczona dwupunktowo jest wyraźnie niższa niż w przypadku elektrod miedzianych. Oszacowana stąd rezystancja pojedynczej elektrody wynosi 2.5 mΩ, jej rezystancja powierzchniowa $\rho_{\square} = 3.3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}^2$, co jest wartością o rząd niższą w porównaniu z elektrodami miedzianymi.

Elektrody te sprawiają wiele kłopotów ze względu na ich słabą adhezję do powierzchni $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Stosunkowo niska ich rezystancja spowodowana jest brakiem warstwy pośredniej między złotem i nadprzewodnikiem, która mogłaby być utworzona na skutek reakcji chemicznej podczas procesu parowania, jak w przypadku styku miedzianego. Jednocześnie zmniejsza to przyczepność warstwy.



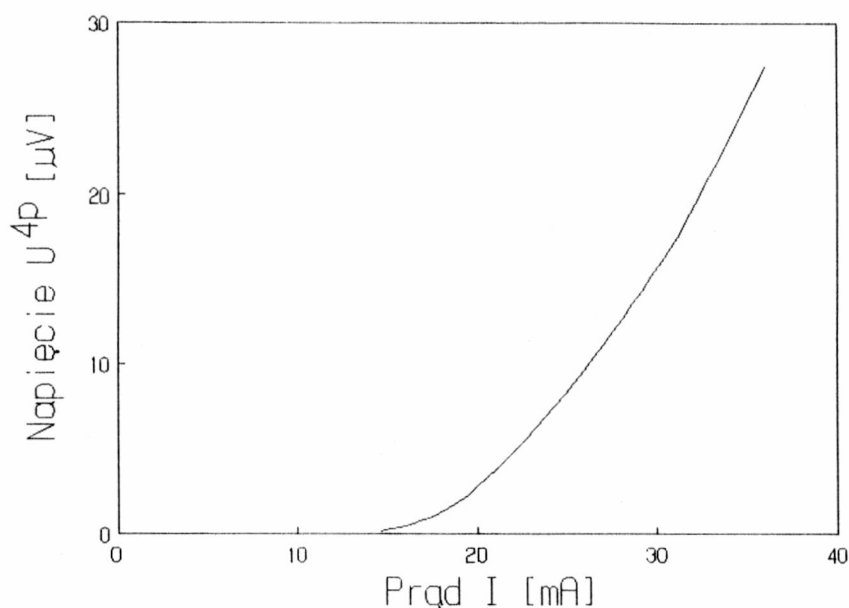
Rys. 56. Zależność rezystancji R zmierzonej czteropunktowo od temperatury T dla próbki z parowanymi elektrodami srebrowymi

5.2.6. Elektrody srebrne naparowywane próżniowo przy użyciu działła elektronowego

Rezystancję zmierzoną czteropunktowo w funkcji temperatury przedstawiono na rys. 56. Widoczne jest wyraźne obniżenie temperatury krytycznej ($T_c = 89$ K) i wzrost rezystancji stanu normalnego ($R_n = 150$ mΩ). Ta ostatnia wartość jest o dwa rzędy wyższa niż w przypadku innych elektrod.

Rysunek 57 przedstawia zależność $U(I)$ dla pomiaru czteropunktowego. Prąd krytyczny I_c wynosi $15.5 \mu A$ a gęstość prądu krytycznego $j_c = 0.26$ Acm⁻². Dla wartości prądu większych od I_c zależność $U(I)$ wznosi się łagodnie bez jakiegokolwiek gwałtownego skoku.

Degradacja właściwości nadprzewodzących jest rezultatem zmian w strukturze $YBa_2Cu_3O_x$, które zaszły w wyniku ogrzewania próbki przez rozproszoną wiązkę elektronów. Spowodowało to częściową



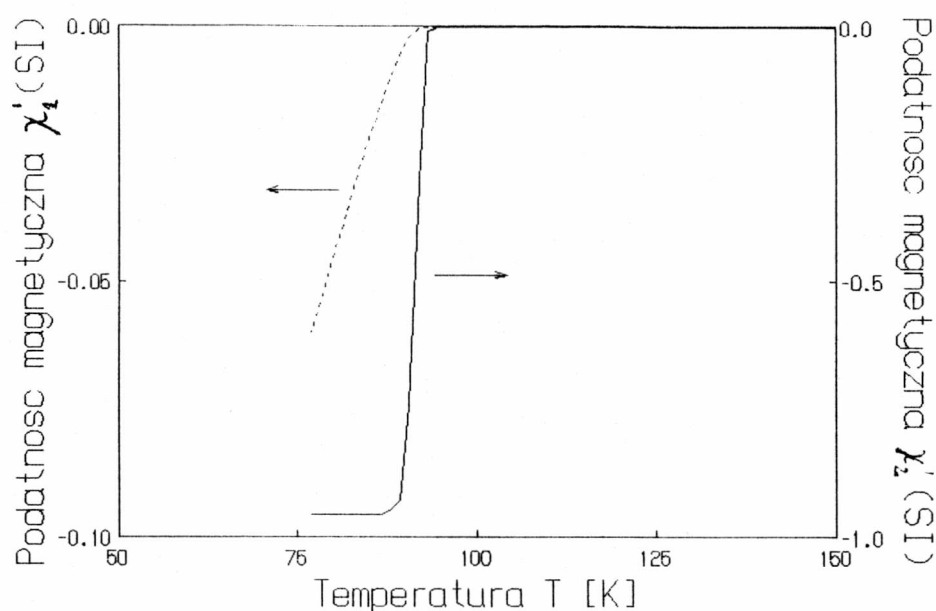
Rys. 57. Charakterystyka $U(I)$ zmierzona czteropunktowo dla próbki z parowanymi elektrodami srebrowymi ($T=77$ K)

ucieczkę tlenu i powstanie lokalnych barier, co z kolei znalazło odbicie we wzroście rezystancji i poszerzeniu przejścia prądowego.

Dla uniknięcia tego zjawiska podczas kolejnych parowań próbki były schładzane do temperatury ciekłego azotu. Jednak w ten sposób otrzymywane elektrody wykazywały bardzo słabą przyczepność do podłoża i odpadały w trakcie pomiarów rezystancji.

5.2.7. Elektrody srebrno-palladowe nanoszone techniką sitodruku

Elektrody nanoszone były z pasty Ag+Pd z 5 % dodatkiem szkliwa (60 % PbO, 30 % SiO₂, 10 % B₂O₃), zwiększającego spójność między elektrodą i podłożem. Jego obecność wymaga wygrzewania naniesionych warstw w około 600°C przez 10-20 min. Powoduje to utratę właściwości nadprzewodzących próbki YBa₂Cu₃O_x na skutek obniżenia indeksu tlenowego. Pomiarы magnetyczne wykazały istnienie jedynie

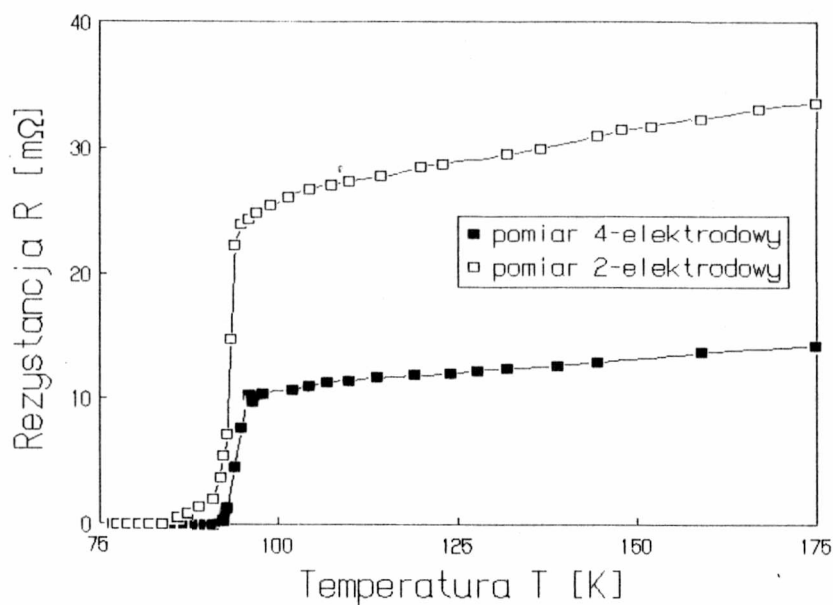


Rys. 58. Zależność podatności magnetycznej od temperatury dla próbki z elektrodami Ag (sitodruk) przed dodatkowym wygrzaniem (χ_1') i po wygrzaniu (χ_2')

4 % fazy nadprzewodzącej w temperaturze 77 K i niewielkie obniżenie temperatury początku przejścia. Dodatkowe dotlenienie przywróciło pierwotne właściwości, co zostało zilustrowane na rys. 58.

Rysunek 59 przedstawia zależności rezystancji od temperatury zmierzone dwu- i czteropunktowo. W temperaturze pokojowej rezystancja zmierzona dwupunktowo $R_{RT}^{2p} = 47 \text{ m}\Omega$, a rezystancja czteropunktowa $R_{RT}^{4p} = 17.4 \text{ m}\Omega$, czyli rezystancja elektrody $R_c = 14.8 \text{ m}\Omega$. W przypadku pomiaru czteropunktowego przejście rozpoczyna się w temperaturze 96 K, temperatura środka przejścia $T_c = 94 \text{ K}$, szerokość przejścia $\Delta T_c = 2 \text{ K}$. Zero rezystancji osiągane jest w temperaturze $T_{c,o} = 91 \text{ K}$. W zakresie od 100 K do 175 K wartość R^{4p} rośnie liniowo z nachyleniem równym $0.05 \text{ m}\Omega\text{K}^{-1}$.

Podobny przebieg ma zależność $R^{2p}(T)$. Nachylenie w stanie normalnym jest większe (około $0.1 \text{ m}\Omega\text{K}^{-1}$). Widoczne jest niewielkie obniżenie temperatury krytycznej $T_c^{2p} = 93.5 \text{ K}$ i wzrost szerokości

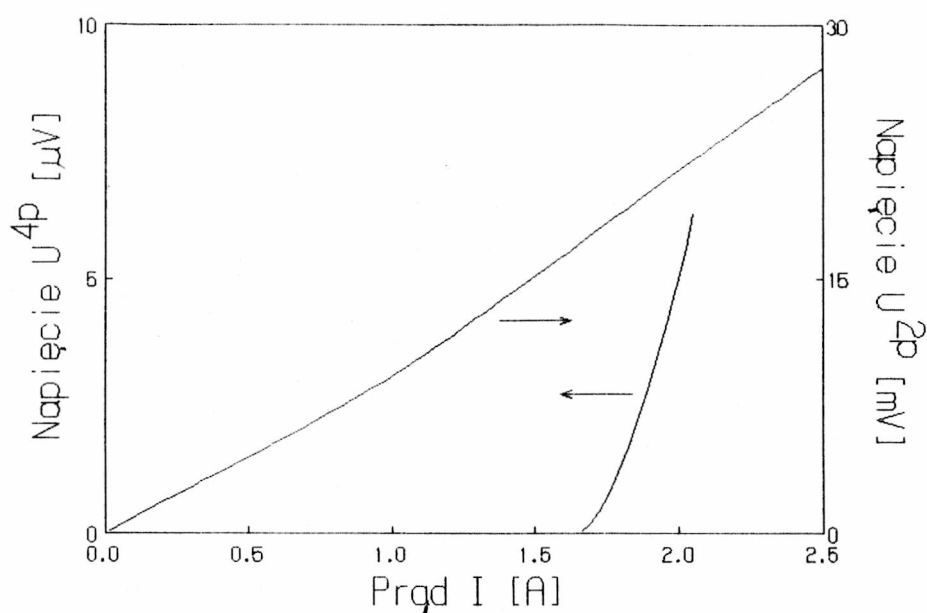


Rys. 59. Zależność rezystancji R zmierzonej dwu- i czteropunktowo od temperatury T dla próbki z parowanymi elektrodami Ag (sitodruk)

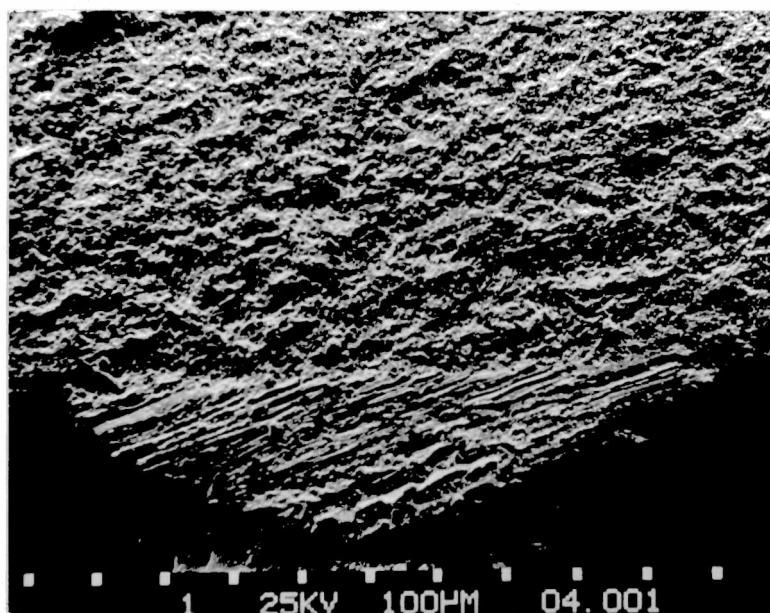
przejścia $\Delta T_C^{2p} = 3$ K. W zakresie 84-89 K wartość R^{2p} zmienia się liniowo, co spowodowane jest przez materiał elektrod. Powyższe rezultaty wskazują na to, że w obszarze styku nie tworzy się faza pośrednia.

Charakterystyki prądowo-napięciowe zmierzone dwu- i czteropunktowo pokazano na rys. 60. Charakterystyka zmierzona dwupunktowo wykazuje niewielkie odchylenie od liniowości dla wartości prądu mniejszych od krytycznej. Oznacza to, że główny wkład do rezystancji pochodzi od materiału elektrody. Prąd krytyczny jest równy 1.8 A, co daje gęstość prądu krytycznego $j_c = 54 \text{ Acm}^{-2}$. W zakresie $I < I_c$ rezystancja różniczkowa dwupunktowa jest rzędu 10 mΩ.

Rezystancja powierzchniowa $\rho_{\square}$ elektrody w temperaturze przejścia ma wartość $1.64 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \text{cm}^2$. Jest ona niższa od dotychczas badanych, jednak i w tym przypadku nie można wykluczyć wzrostu temperatury nadprzewodnika podczas przepływu większych prądów.



Rys. 60. Charakterystyki $U(I)$ zmierzone dwu- i czteropunktowo dla próbki z elektrodami Ag (sitodruk)



Rys. 61. Zdjęcie styku elektrody srebra- $YBa_2Cu_3O_x$

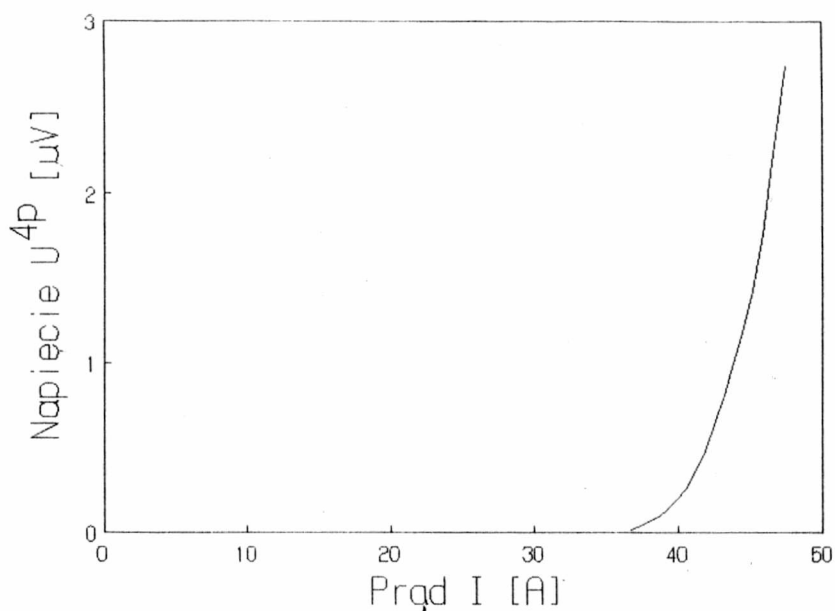
Obserwacje mikroskopowe obszaru styku elektrody z nadprzewodnikiem pokazały, że jest ona utworzona z dobrze przylegającej warstwy o ziarnistej mikrostrukturze (rys. 61). Mikroanaliza nie wykazała dyfuzji srebra w głąb nadprzewodnika. Mimo to wytrzymałość mechaniczna styku jest bardzo dobra.

Elektrody otrzymywane przy użyciu sitodruku okazały się bardzo przydatne do pomiarów elektrycznych właściwości nadprzewodników ceramicznych. Niestety, nakładane mogą być jedynie na płaskie powierzchnie. Konieczne jest również dodatkowe dotlenianie próbek. Niewątpliwie technologia ta będzie użyteczna dla zastosowań nadprzewodników wysokotemperaturowych w układach elektronicznych.

5.2.8. Elektrody z pasty srebrnej niewygrzewane

Pastę stanowiła koloidalna zawiesina drobin srebra w ośrodku organicznym z dodatkiem rozpuszczalnika (toluenu). Pierwsza próba polegała na naniesieniu jej pędzelkiem na powierzchnię $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ i doklejeniu przewodów elektrycznych. Doprowadzenia prądowe wzmocniono przez nawinięcie ich wokół próbki. Tak przygotowane elektrody suszono przez 24 h w temperaturze pokojowej.

Na podstawie czteropunktowych pomiarów rezystancji otrzymano następujące wartości parametrów krytycznych: $T_c = 94$ K, $\Delta T_c = 3$ K, $R_n = 30$ m Ω . Są one zgodne z pomiarami magnetycznymi. Charakterystyka $U(I)$ zmierzona czteropunktowo przedstawiona jest na rys. 62. Gęstość prądu krytycznego wynosi około 0.5 A cm^{-2} . Dla wartości prądów większych od 45 mA nastąpił gwałtowny wzrost napięcia, co oznacza pojawienie się stanu normalnego w całej objętości nadprzewodnika na skutek wzrostu temperatury, spowodowanego generacją ciepła w elektrodach prądowych. Odporność takich elektrod na zmiany temperatury jest bardzo mała. Po kilku cyklach schładzania do 77 K odpadały od powierzchni nadprzewodnika.

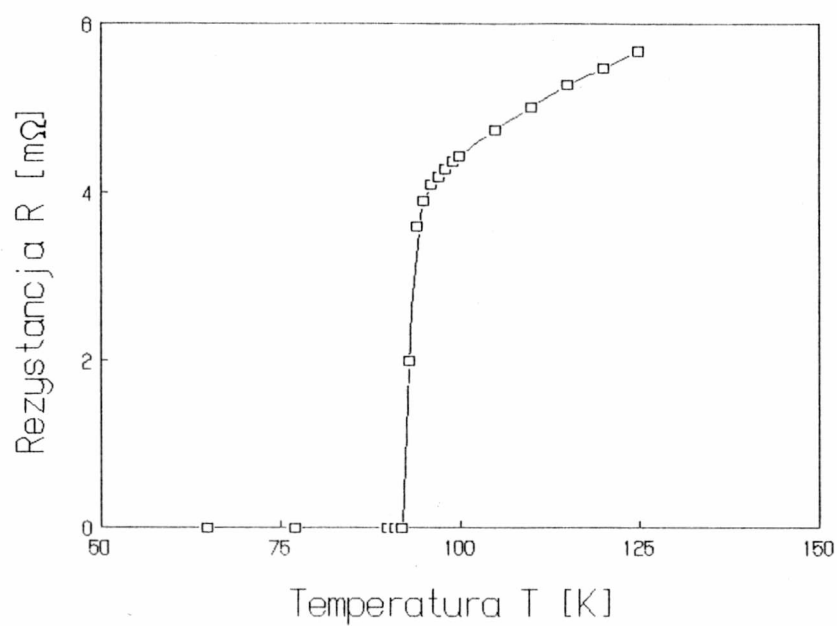


Rys. 62. Charakterystyka $U(I)$ zmierzona czteropunktowo dla próbki z elektrodami Ag (pasta niewygrzewana)

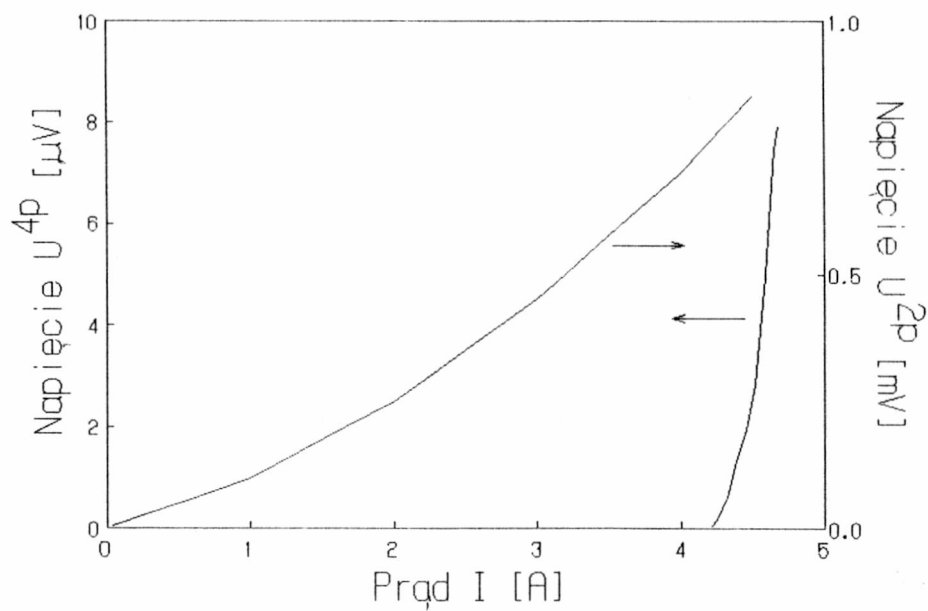
5.2.9. Elektrody z pasty srebrnej wygrzewane

Próbki z elektrodami naniesionymi z tej samej pasty poddane zostały wygrzewaniu w temperaturze 800°C i dodatkowemu dotlenianiu. Na rys. 63 przedstawiono rezystancję zmierzoną czteropunktowo w funkcji temperatury. Parametry krytyczne są zgodne z otrzymanymi z badań magnetycznych: $T_c = 93\text{ K}$, $\Delta T_c = 1\text{ K}$, $R_n = 4\text{ m}\Omega$. Wygrzewanie poprawiło zdecydowanie wytrzymałość mechaniczną elektrod.

Charakterystyki prądowo-napięciowe zmierzone dwu- i czteropunktowo pokazane są na rys. 64. Gęstość prądu krytycznego wynosi 93 Acm^{-2} , co pomijając wynik dla elektrod platynowych, jest najwyższą uzyskaną wartością w przypadku wszystkich zbadanych rodzajów elektrod. Rezystancja powierzchniowa zestyku $\rho_{\square}$ ma wartość $8 \times 10^{-6}\text{ }\Omega\text{cm}^2$ [157]. Jest ona dostatecznie niska dla przepływu dużych prądów. Niedogodność dodatkowego wygrzewania można ominąć nakładając elektrody na próbkę przed dotlenianiem.



Rys. 63. Zależność rezystancji R zmierzonej czteropunktowo od temperatury T dla próbki z elektrodami Ag (pasta wygrzewana)



Rys. 64. Charakterystyki $U(I)$ zmierzone dwu- i czteropunktowo dla próbki z elektrodami Ag (pasta wygrzewana)

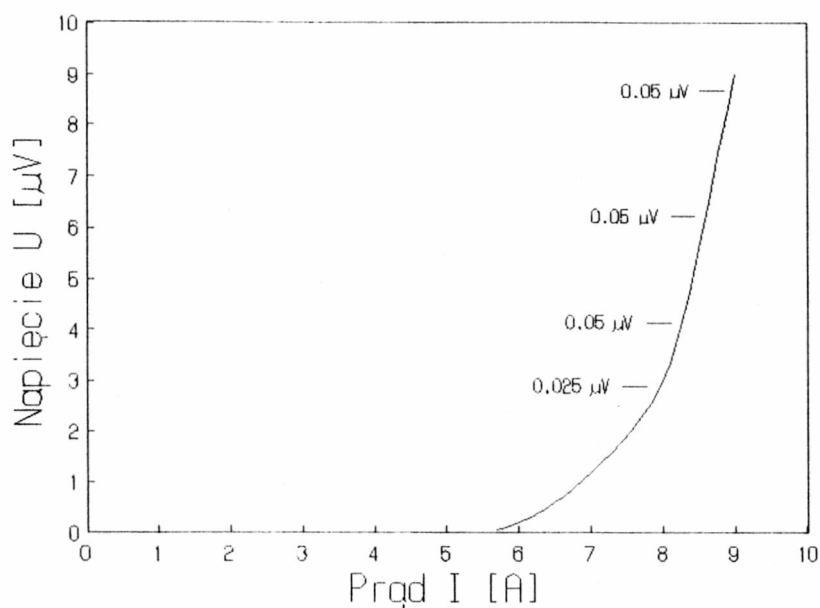
5.2.10. Pomiary temperatury elektrody przy przepływie prądu

Dla elektrod z pasty srebrnej wykonano eksperyment mający na celu stwierdzenie możliwości wzrostu temperatury obszaru przykontaktowego na skutek przepływu prądu. Jeden z końców termopary miedź-konstantan przyklejono do powierzchni kontaktu, drugi umieszczono w ciekłym azocie. Przez schłodzoną do 77 K próbkę przepuszczano prąd o rosnącej wartości. Prąd krytyczny wynosił 4.8 A. Na rys. 65. przedstawiono zależność $U(I)$ z zaznaczonymi różnicami napięcia obu końców termopary ΔU_T . Błąd odczytu napięcia termopary wynosił około $0.2 \mu V$, co odpowiada różnicy temperatur $0.01 K$. Mierzone wartości ΔU_T mieszczą się w granicach błędów, także dla $I > I_c$.

Jakościowe obserwacje promieniowania podczerwonego z powierzchni $YBa_2Cu_3O_x$ w stanie nadprzewodnictwa wykazały, że w obszarze styków prądowych generuje się ciepło, unoszone do wnętrza nadprzewodnika (rys. 66) [36]. Z pomiarów bezpośrednich widać, że wartość tego ciepła jest zbyt mała, aby podwyższyć temperaturę próbki.

Dodatkowo wykonano pomiary ΔU_T w funkcji czasu dla ustalonego prądu o wartości zbliżonej do krytycznej oraz nieco ją przekraczającej. Nie zanotowano wzrostu temperatury elektrod nawet po 10 minutach. Nie zaobserwowano też zmian spadku napięcia na próbce przy przepływie prądu $I = 1.5 I_c$. Świadczy to o pełnej równowadze termicznej próbki z otaczającym ją ciekłym azotem.

Kolejny eksperyment polegał na rejestrowaniu charakterystyk $U(I)$ w temperaturze 77 K dla różnych prędkości wzrostu prądu r . Uzyskane rezultaty zebrane zostały w tab. 13. Dla wszystkich ośmiu wykonanych pomiarów krzywe $U(I)$ są takie same. Szybkość zmian prądu nie ma wpływu na mierzoną wartość prądu krytycznego.

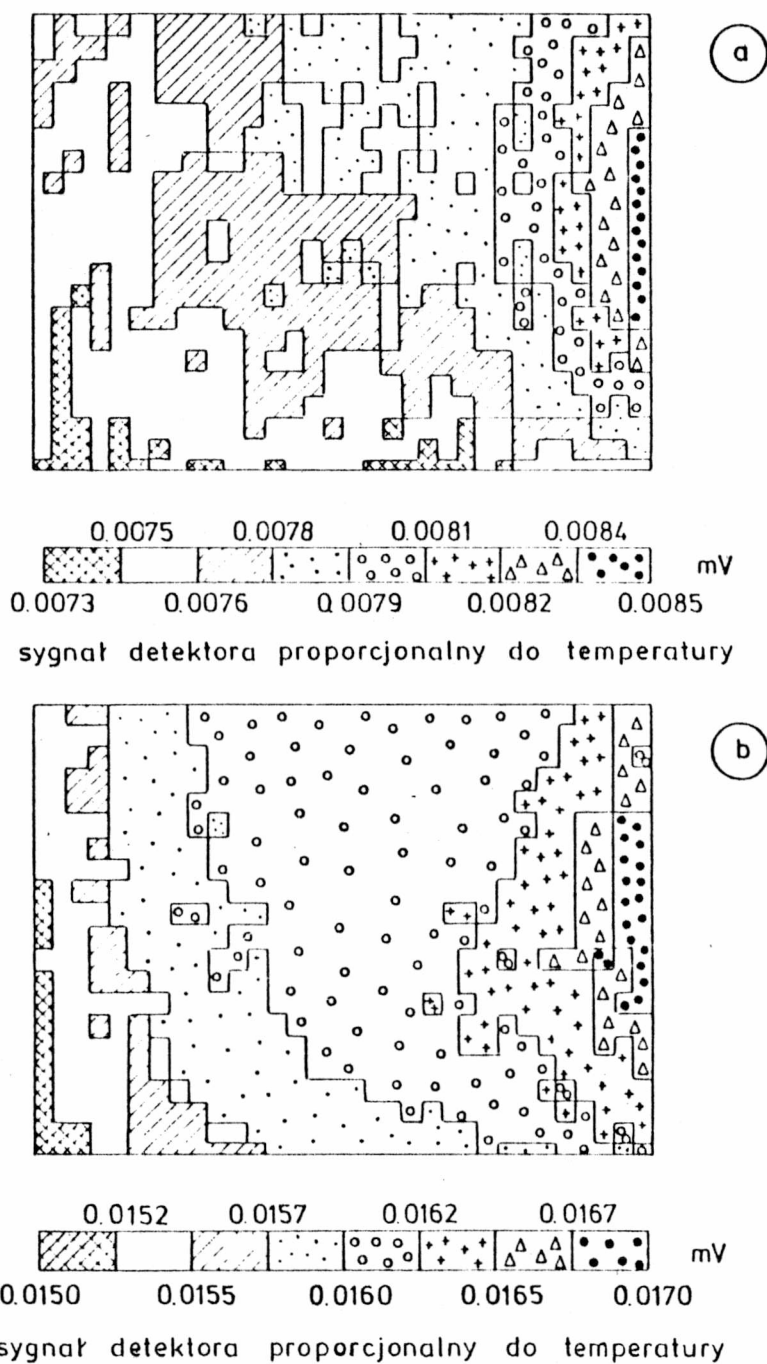


Rys. 65. Charakterystyka $U(I)$ w temperaturze 77 K z zaznaczonymi wskazaniem termopary umieszczonej na elektrodzie Ag (napięcie odniesione do ciekłego azotu)

Tabela 13

Wyniki pomiarów zależności charakterystyk $U(I)$ od szybkości wzrostu prądu r dla próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ z elektrodami z pasty srebrnej

Numer pomiaru	Szybkość wzrostu prądu r [As^{-1}]	Prąd krytyczny I_c [A]	$U(I=10 \text{ A})$ [μV]
1	0.3	7.5	26
2	0.5	7.3	28
3	0.8	7.4	26
4	1.0	7.2	27
5	2.5	7.5	26
6	3.5	7.5	25
7	4.5	7.6	27
8	8.0	7.4	26



Rys. 66. Mapa termograficzna obszaru w pobliżu elektrody przy przepływie prądu: a) $I=0$, b) $I=0.8$ A. Elektroda znajduje się w prawej części rysunku

Ogrzewanie się styku elektrod z $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ powinno powodować różnicę między krzywymi $U(I)$ dla prądu wzrastającego i malejącego. Wykonano cztery pomiary charakterystyk $U(I)$ w temperaturze 77 K dla próbki z elektrodami srebrnymi ($I_c=7.4$ A). Szybkości zmian prądu r były równe kolejno 0.8, 1.0, 1.8 i 3.5 As^{-1} . Maksymalny prąd wynosił 10 A. We wszystkich przypadkach obie gałęzie krzywych $U(I)$ pokrywają się niemal dokładnie. Pewne rozszczępienie spowodowane jest bezwładnością układu pomiarowego i rejestrującego. Na rys. 67 pokazano przykładowy wynik dla $r=3.5$ As^{-1} .

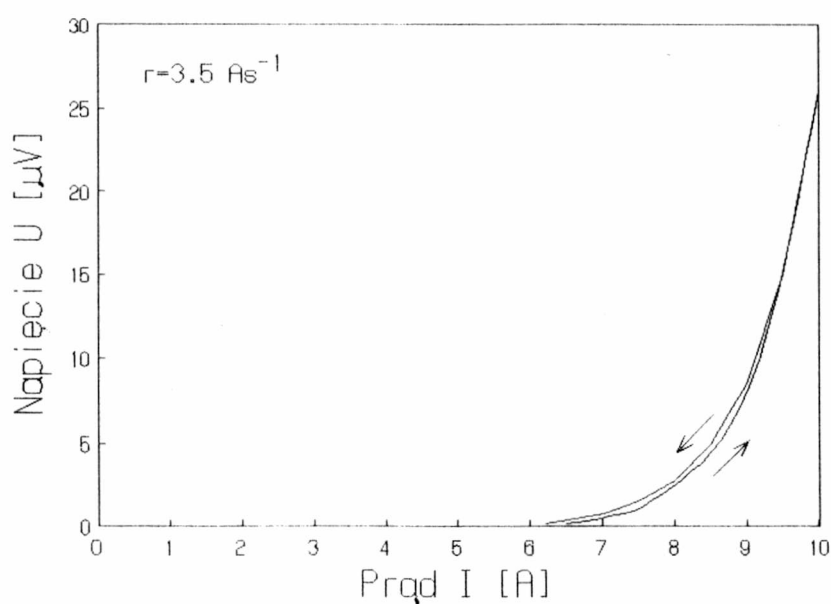
Przedstawione rezultaty świadczą o tym, że elektrody o dostatecznie niskiej rezystancji ($\rho_{\square}=10^{-5}$ Ωcm^{-2}) nie powodują ograniczenia krytycznej gęstości prądu nadprzewodników ceramicznych. W praktyce dla elektrod o powierzchni 10 mm^2 wystarczająca jest rezystancja rzędu 10^{-3} Ωcm^2 . Powierzchniowa gęstość wydzielanej mocy przy przepływie prądu 10 A wynosi wówczas $q=10$ Wcm^{-2} . Zgodnie z krzywą zależności zmiany charakteru wrzenia ciekłego azotu od przyrostu temperatury chłodzonego materiału [158-160], różnica temperatury między powierzchnią elektrody i cieczą nie przekracza wtedy 10 K, a wrzenie azotu jest wrzeniem pęcherzykowym. Wymiana ciepła odbywa się poprzez swobodną konwekcję. Powstające pęcherzyki pary unoszą ze sobą nadmiar ciepła, co chroni próbkę przed wzrostem temperatury ponad wartość krytyczną. Niebezpieczeństwo braku stabilności termicznej pojawia się dopiero w obszarze wrzenia powierzchniowego. Stan ten może być osiągnięty dla wyższych wartości prądu lub większej rezystancji elektrod.

W tabeli 14 zebrane zostały parametry badanych złącz metal- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ z uwzględnieniem przewidywanych wartości wydzielanego ciepła i spowodowanego tym wzrostu temperatury.

Tabela 14

Niektóre parametry otrzymanych na powierzchni $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ elektrod (temperatura pomiaru 77 K). $\rho_{\square}$ - rezystancja powierzchniowa, j_c - krytyczna gęstość prądu, q - gęstość wydzielanej mocy przy prądzie krytycznym, ΔT - przyrost temperatury

Elektroda	$\rho_{\square} [\Omega\text{cm}^2]$	$j_c [\text{Acm}^{-2}]$	$q [\text{Wcm}^{-2}]$	$\Delta T [\text{K}]$
In na zimno	10^{-1}	charakter półprzewodnikowy		
Ag parowane	10^{-2}	0.26	słaba adhezja	
działem el.				
Ag sitodruk	10^{-4}	54	0.3	<1
Ag pasta nie- wygrzewana	10^{-2}	0.5	słaba adhezja	
Ag pasta wy- grzewana	10^{-5}	94	0.1	«1
Cu parowana	10^{-3}	16	kontakty nietrwałe	
Au parowane	10^{-4}	---	słaba adhezja	
Pt platerowa- na jonowo	10^{-4}	120	1.4	>10
Ni parowany	kontakty nietrwałe, kłopotliwe do stosowania			



Rys. 67. Histereza charakterystyki $U(I)$ ($T=77 \text{ K}$)

5.2.11. Podsumowanie badań złącz metal-nadprzewodnik wysoko-temperaturowy

Przedstawione badania dotyczyły określenia przydatności różnych technologii otrzymywania metalicznych elektrod na powierzchni ceramiki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Dla uzyskania dobrej adhezji konieczne jest dodatkowe wygrzewanie, dlatego materiałami elektrod powinny być metale szlachetne. Z pośród nich nieprzydatna okazała się platyna, ze względu na jej reakcję z $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ i zwiększenie przez to rezystancji styku.

Nanoszenie metali przez parowanie (oporowe i działem elektro-nowym) daje słabo przylegające warstwy o dość dużej rezystancji. Najlepsze rezultaty otrzymane zostały w przypadku elektrod srebrnych nakładanych jako warstwy grube technologią sitodruku lub przez ręczne nanoszenie pasty srebrnej. Po wygrzaniu charakteryzowały się bardzo dobrą przyczepnością do podłoża i małą rezystancją powierzchniową $\rho_{\square}$ (10^{-4} - $10^{-5} \Omega\text{cm}^2$). Otrzymywanie ich nie wymaga skomplikowanej aparatury, a w przypadku pasty srebrnej kontakty mogą być nanoszone na powierzchnie o dowolnych kształtach.

Bezpośrednie pomiary temperatury obszaru styku, pomiary histerezy $U(I)$ oraz zależność przebiegu charakterystyk $U(I)$ od szybkości wzrostu prądu wykazały brak wzrostu temperatury elektrod nawet podczas przepływu prądu o wartości większej od krytycznej. Należy więc wnioskować, że główne ograniczanie krytycznej gęstości prądu ceramiek nadprzewodzących nie jest związane ze zbyt dużą rezystancją elektrod prądowych.

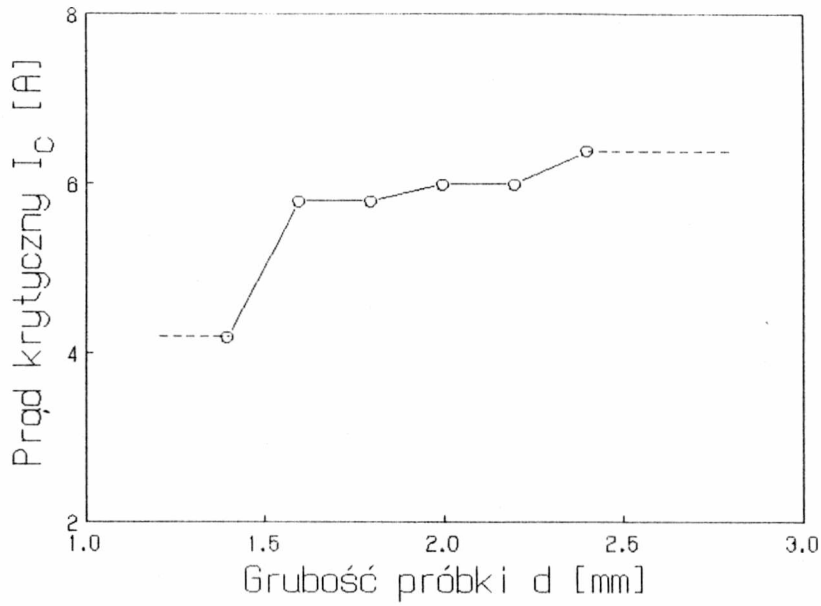
5.3. Mikropęknięcia w masywnych próbkach $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{3-x}$

Podczas pomiarów prądów krytycznych nadprzewodników ceramicznych zaobserwowano niezgodność między wartościami j_c próbek różniących się wielkością elektrod. Na tej podstawie wykonano trzy eksperymenty opisane poniżej [161].

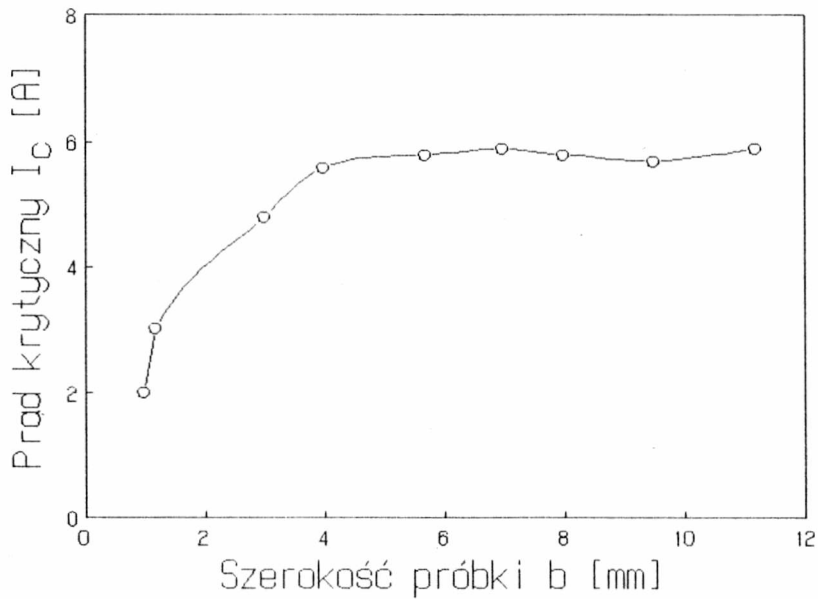
W pierwszym mierzono prądy krytyczne w funkcji grubości d próbki w temperaturze 77 K. Grubość próbki zmniejszana była przez ścieranie jej dolnej powierzchni bez naruszania elektrod naniesionych z pasty srebrnej na przeciwległej stronie. Rezultaty przedstawiono na rys. 68. Wymiary poprzeczne próbki w każdym przypadku były znacznie większe od pola powierzchni elektrody 5 mm^2 (szerokość próbki 20 mm), a więc prąd krytyczny w kolejnych pomiarach powinien być taki sam. Tymczasem wyraźnie maleje wraz ze zmniejszaniem grubości próbki, a zależność ta ma charakter schodkowy.

Drugi eksperyment wykonano mierząc prądy krytyczne próbki w funkcji szerokości b , która była zmniejszana przez przecinanie w środkowej części. Grubość próbki wynosiła około 1.5 mm. Wynik pomiarów pokazany jest na rys. 69. Poniżej wartości $b=3.5 \text{ mm}$ prąd krytyczny zależy liniowo od szerokości. Dla $b>4 \text{ mm}$ I_c przyjmuje stałą wartość około 6 A, jest więc ograniczany przez powierzchnię elektrody.

Trzecia seria pomiarów dotyczyła zależności prądu krytycznego od pola powierzchni kontaktu s . Na powierzchnię $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{3-x}$ naniesiono z pasty srebrnej kilka par elektrod o różnych rozmiarach. Rezultaty pomiarów przedstawiono na rys. 70. Zwiększanie pola powierzchni elektrod prądowych spowodowało wzrost prądu krytycznego jedynie w zakresie od 0.8 do 2.4 mm^2 . Powyżej tego zakresu prąd



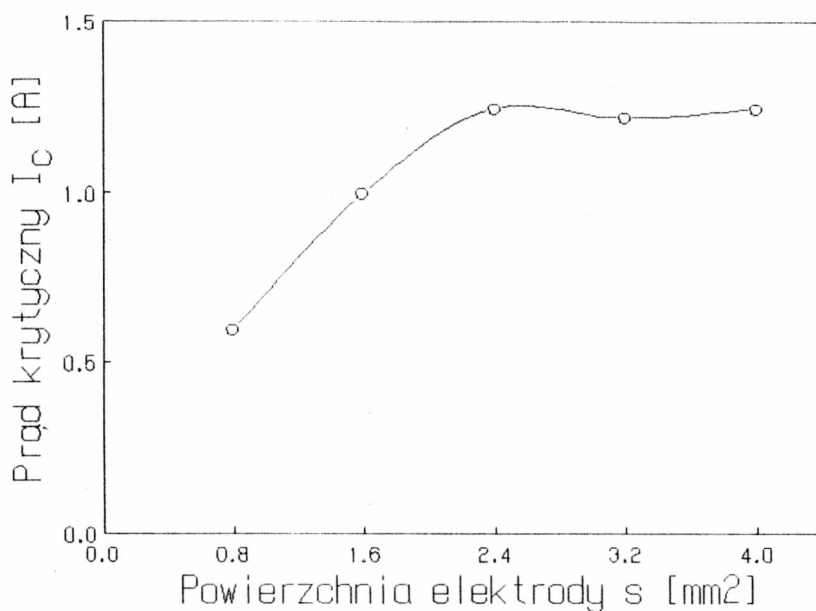
Rys. 68. Zależność j_c od grubości próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$



Rys. 69. Zależność j_c od szerokości próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

krytyczny osiąga stałą wartość około 1.3 A (niższą od I_c dla dwóch poprzednich pomiarów ze względu na użycie próbki z innej serii syntezy). Wskazuje to na ograniczanie I_c we wnętrzu próbki.

Na podstawie rezultatów opisanych powyżej eksperymentów można sformułować kilka ważnych wniosków. Redukowanie grubości próbki w



Rys. 70. Zależność j_c od powierzchni elektrody

kierunku prostopadłym do kierunku prasowania pastylki powoduje skokowe zmniejszanie prądu krytycznego. Jednocześnie zmniejszanie szerokości nie wpływa na I_c dopóki wymiar poprzeczny jest większy od powierzchni kontaktu prądowego. Poniżej tej wartości granicznej prąd krytyczny maleje liniowo wraz ze zmniejszaniem b , a więc jest to zachowanie zgodne z przewidywanym.

Oba wyniki zależności I_c od wymiarów poprzecznych świadczą o istnieniu we wnętrzu próbki naprzemianległych obszarów nadprzewodzących i nie przenoszących prądu nadprzewodnictwa. W tym drugim przypadku nie są to obce fazy, o czym świadczą rezultaty badań krystalograficznych i podatności magnetycznej. Stanowią je regiony materiału nadprzewodzącego, ograniczone przez mikropęknięcia powstające podczas prasowania proszku. Granice te rozciągają się w kierunku prostopadłym do kierunku prasowania i mają kształt miseczek o brzegach uniesionych ku górze. W skrajnych przypadkach są one wyraźnie widoczne na poprzecznym przełomie pastylek. Powstają one w wyniku zaprasowywania powietrza. Stanowią bardzo silne ba-

riery dla przepływu prądu nadprzewodzącego, zwłaszcza ze względu na niewielką długość koherencji nadprzewodników wysokotemperaturowych. W efekcie prąd płynie nie przez całą objętość próbki, lecz wąskimi "plasterkami". Stąd wynika schodkowy charakter wykresu na rys. 68.

Ta sama przyczyna odpowiada za przebieg zależności prądu krytycznego od powierzchni kontaktu prądowego (rys. 70). Wartość I_c wzrasta ze wzrostem wartości s do momentu, aż powierzchnia kontaktu zrówna się z efektywną powierzchnią przekroju poprzecznego, będącego wynikiem ograniczeń opisanych powyżej.

Wysoka gęstość prądu krytycznego, uzyskana dla elektrod platynowych, spowodowana jest zarówno dokładnością pokrycia powierzchni $YBa_2Cu_3O_x$ przez nanoszony materiał jak i innym charakterem pęknięć. W tym przypadku zostały użyte próbki z innej serii syntezy, prasowane w postaci pastylek o małej (10 mm) średnicy. Pozwoliło to na dokładniejsze zagęszczenie materiału.

Tak więc, pomiar krytycznych gęstości prądu nadprzewodników wysokotemperaturowych napotyka na dodatkowe trudności. Rzeczywiste wartości j_c są większe od mierzonych. Aby je otrzymać, należałoby odnieść prąd krytyczny do efektywnego przekroju, który nie jest możliwy do określenia. Dla optymalizacji j_c konieczne jest stosowanie do badań próbek wolnych od spękań.

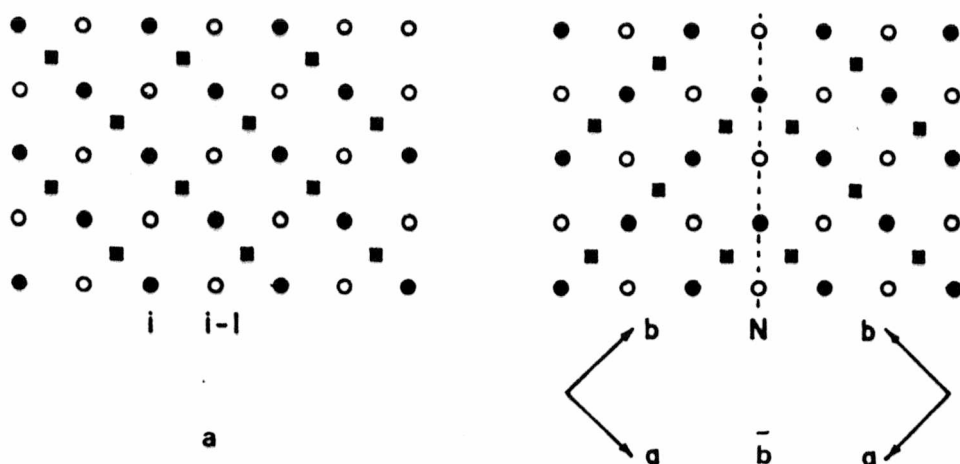
5.4. Płaszczyzny zbliźniaczeń

W temperaturze syntezy związków typu $YBa_2Cu_3O_x$ (powyżej 900°C) tworzy się odmiana tetragonalna - stałe sieciowe a i b są równe. Podczas etapu dotleniania następuje wbudowywanie dodatko-

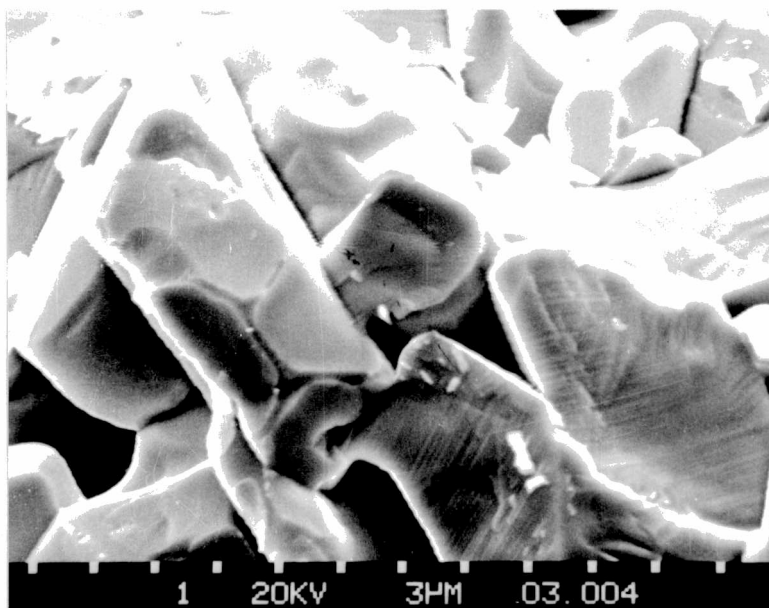
wych atomów tlenu, "rozpychających" sieć krystaliczną w jednym kierunku, przyjętym jako kierunek stałej b . W ten sposób w zakresie temperatury 600-700°C formują się łańcuchy tlenowo-miedziowe, czemu towarzyszy strukturalne przejście fazowe z układu tetragonalnego do ortorombowego. Naprężenia wewnętrzne związane z dystorsją ortorombową powodują podział objętości materiału na obszary o kolejno zmieniających się osiach a i b . W ten sposób w płaszczyznach krystalograficznych $[110]$ powstają płaszczyzny zbliźniaczeń. Zostało to zilustrowane na rys. 71 [162].

Istnienie zbliźniaczeń w monokryształach i spiekach związków $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x}$ potwierdzają często bezpośrednie obserwacje mikroskopowe [51, 140, 163-166]. Co więcej, materiał jest bardzo gęsto poprzercinany tego rodzaju defektami (rys. 72). Odległość między nimi waha się od około 200 Å do 1500 Å w zależności od warunków syntezy.

Płaszczyzny zbliźniaczeń zostały stwierdzone także w nadprzewodnikach klasycznych, np. w cynie, niobie, renie i talu. Powstają w procesie preparatyki, jeżeli granica między sąsiednimi krystalitami jest płaszczyzną krystalograficzną. Ich obecność powoduje niewielki wzrost temperatury krytycznej w przyległym obszarze. Dla cyny wzrost ten wynosi 0.04 K, dla niobu - 0.11 K [6]. Zjawisko to może być wyjaśnione przez założenie powstawania dodatkowych drgań sieci w sąsiedztwie płaszczyzny zbliźniaczenia. Wymiana oddziaływania poprzez te fonony może wzmacniać przyciąganie między elektronami przez co, zgodnie z teorią BCS, wzrasta T_c . Innym możliwym mechanizmem jest osłabienie odpychania Coulombowskiego elektronów par Coopera w pobliżu zbliźniaczenia. Prowadzi to do powstania nowych stanów elektronowych, mogących odpowiadać za nadprzewodnictwo.



Rys. 71. Powstawanie płaszczyzn zbliźniaczeń [162]: a) faza tetragonalna, b) faza ortorombowa



Rys. 72. Zdjęcie płaszczyzn zbliźniaczeń

Obserwacje zbliźniaczeń podczas schładzania polikrystalicznych próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ pokazały, że nie są one nieruchome [139]. W temperaturze pokojowej tworzą one chaotyczną strukturę o różnych odstępach między nimi. Obniżanie temperatury do 77 K powoduje porządkowanie się ich w regularny układ, który jest niszczone po ogrzaniu do temperatury pokojowej. Obliczenia teoretyczne wykazały,

że ma to odbicie w modyfikacji struktury elektronowej. Jeśli parowanie elektronów odbywa się przez plazmony, temperatura krytyczna powinna wynosić około 240 K. Układ taki jest niestabilny. Może to wyjaśniać obserwowane niekiedy wysokie wartości T_c [96-97].

Płaszczyzny zbliźniaczeń mogą również mieć duży wpływ na prąd krytyczny. Stanowią one bardzo efektywne centra kotwiczenia pod warunkiem, że są równoległe do linii fluksoidów. Ponieważ taka geometria związana jest z przepływem prądu w płaszczyźnie a-b, więc wzrost wartości j_c będzie spowodowany zarówno wzrostem siły kotwiczenia na płaszczyznach zbliźniaczeń, jak i skutkiem anizotropii materiału. Pomiary siły kotwiczenia dla monokryształów $YBa_2Cu_3O_x$ wykazały jej wzrost, gdy kierunek granic zbliźniaczeń pokrywa się z kierunkiem fluksoidów [167].

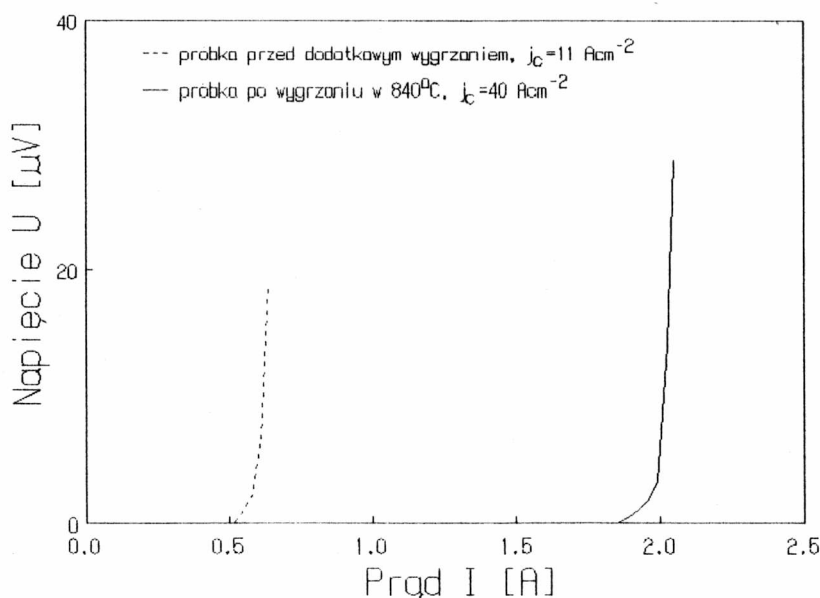
Jednocześnie granice te tworzą bariery utrudniające przepływ prądu nadprzewodzącego. Jest to szczególnie istotne w przypadku nadprzewodników $YBa_2Cu_3O_x$, ponieważ ich długość koherencji ma wartość od kilku do kilkudziesięciu Å [140]. W tej sytuacji defekty o rozmiarach kilku stałych sieciowych mogą stanowić bariery, przez które nie będą tunelować pary Coopera.

Z badań wpływu zbliźniaczeń na gęstości prądów krytycznych wynika, że obserwowane są nieco wyższe wartości j_c dla monokrystalicznych próbek bez tych defektów [168]. Jednocześnie, porównanie wartości j_c otrzymanych na podstawie modelu Beana dla $YBa_2Cu_3O_x$ i dla nadprzewodników $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, które ze względu na brak dystryksji ortorombowej pozbawione są zbliźniaczeń, wykazało wyższe gęstości prądów krytycznych tych pierwszych materiałów [169].

Tak więc obecność płaszczyzn zbliźniaczeń nie wydaje się mieć większego znaczenia dla wartości prądu krytycznego. Dodatkowo, ich

rola jako centrów pinningu jest znikoma w przypadku próbek polikrystalicznych. W celu określenia, czy brak barier tworzonych przez płaszczyzny zbliźniaczeń powoduje wzrost j_c nadprzewodników ceramicznych, przygotowano próbkę z układu (Bi,Pb,Sb)-Sr-Ca-Cu-O [155]. Elektrody wykonano metodą sitodrukową z pasty srebrnej wygrzanej w 960°C przez 5 min. Próbka wykazała zerową rezystancję w temperaturze powyżej 100 K. Na podstawie charakterystyki $U(I)$ zmierzonej czteropunktowo w 77 K i ziemskim polu magnetycznym, otrzymano gęstość prądu krytycznego równą 11 Acm^{-2} . Dodatkowe wygrzanie w temperaturze około 830°C spowodowało wzrost T_c o kilka kelwinów i j_c do 40 Acm^{-2} . Zilustrowano to na rys. 73 [155].

Otrzymane wyniki są tego samego rzędu jak dla polikrystalicznych próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Dla nadprzewodników bizmutowych wartość indeksu tlenowego nie ma takiego znaczenia jak dla itrowych. Nie jest konieczne dodatkowe dotlenianie, z którym związane jest powstawanie zbliźniaczeń. Wynika stąd minimalne znaczenie tego typu defektów dla mierzonych wartości j_c .



Rys.73. Zależności $U(I)$ dla próbki Bi-Sr-Ca-Cu-O ($T=77 \text{ K}$)

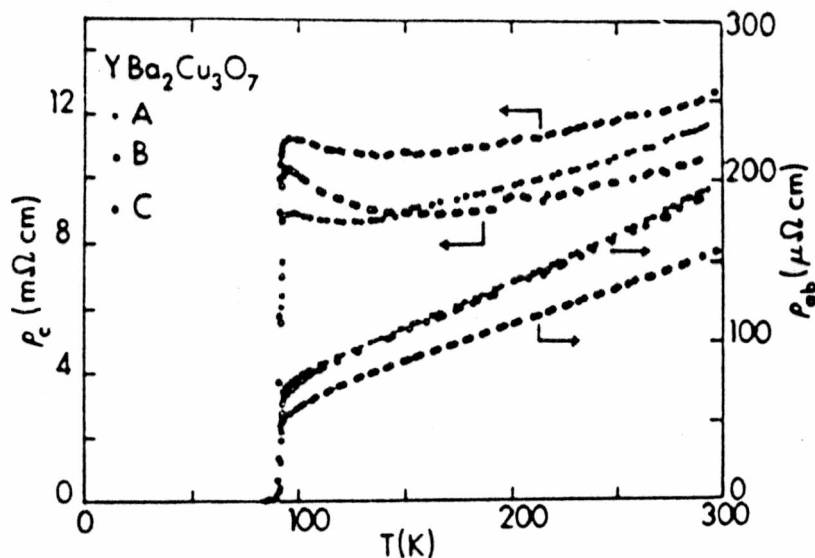
5.5. Anizotropia właściwości fizycznych

Monokrystaliczne próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ wykazują bardzo wyraźną zależność właściwości fizycznych od kierunku krystalograficznego. Dotyczy to przede wszystkim rezystancji stanu normalnego ρ_n , gęstości prądu krytycznego j_c , magnetyzacji w funkcji pola zewnętrznego $M(H)$, obu pól krytycznych H_{c1} i H_{c2} , długości koherencji ξ i głębokości wnikania λ [56, 140, 170-173]. Różnice te szczególnie widoczne są w przypadku porównania odpowiednich wielkości dla osi c i płaszczyzny ab . Natomiast, zwłaszcza ze względu na liczne zbliżenia, osie a i b są równoważne.

Rysunek 74 przedstawia przykładowe różnice rezystancji w funkcji temperatury dla dwóch kierunków monokryształu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [173]. Oprócz typowych dla różnych próbek zmian wartości ρ widać wyraźnie wzrost rezystancji w kierunku c . Jeszcze bardziej widoczna jest przedstawiona w rozdz. 2 anizotropia gęstości prądu krytycznego (tab. 5). Wartości j_c w kierunku c są o jeden lub dwa rzędy niższe niż w płaszczyźnie ab , zarówno dla pomiarów magnetycznych jak i transportowych [65-67].

W przypadku materiałów polikrystalicznych wartość j_c jest ograniczana przez gęstość prądu krytycznego ziaren zorientowanych w sposób najmniej korzystny (oś c równoległa do kierunku przepływu prądu). Dodatkową przeszkodą są też czysto geometryczne granice między sąsiednimi ziarnami, które w ogólnym przypadku nie są zgodne krystalograficznie, a więc mogą także stanowić barierę dla tunelowania par Coopera.

Bardzo często w próbkach polikrystalicznych obserwowane jest pewne zorientowanie poszczególnych krystalitów. Fakt ten można



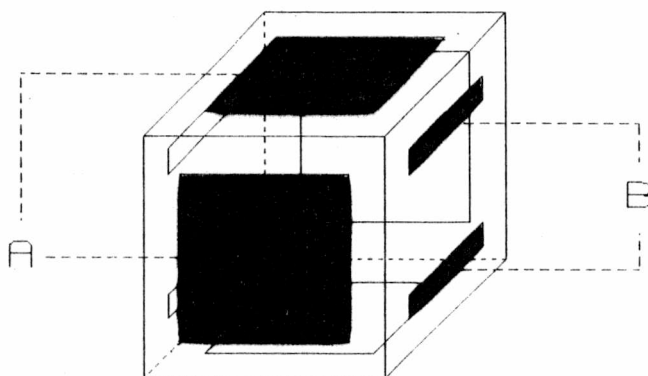
Rys. 74. Anizotropia rezystywności ρ dla trzech próbek (A, B i C) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [173]

wiązać z procesem prasowania [55]. Niezależnie od tego możliwe jest kontrolowane w pewnym stopniu ułożenie ziaren, np. przez podanie zawiesiny proszku $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ w toluenie działaniu silnego pola magnetycznego w temperaturze pokojowej, odparowanie rozpuszczalnika i sprasowanie osadzonego materiału [165].

Powyższe rozważania były podstawą dla kolejnego eksperymentu, polegającego na zbadaniu zależności gęstości prądu krytycznego od kierunku prasowania próbek oraz kierunku i wartości zewnętrznego pola magnetycznego [174].

Próbki przygotowywane były w sposób standardowy. Otrzymany proszek sprasowano w walce o średnicy 12 mm i wysokości 12 mm ciśnieniem 500 MPa i spieczono w temperaturach 940, 960 i 980°C w czasie 4 h. Dla pierwszej temperatury zastosowano dodatkowo dwa czasy spiekania: 10 i 38 h.

Na spieki, po nadaniu im kształtu prostopadłościanu, nakładano elektrody z pasty srebrnej. Sposób ich rozmieszczenia pokazano na rys. 75. Ostatnim etapem preparatyki było dotlenianie.



A - elektrody prądowe

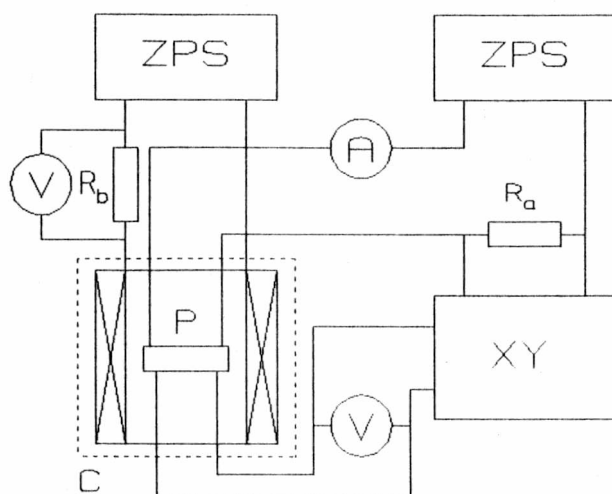
B - elektrody napięciowe

Rys. 75. Rozmieszczenie elektrod dla pomiarów anizotropii właściwości elektrycznych próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

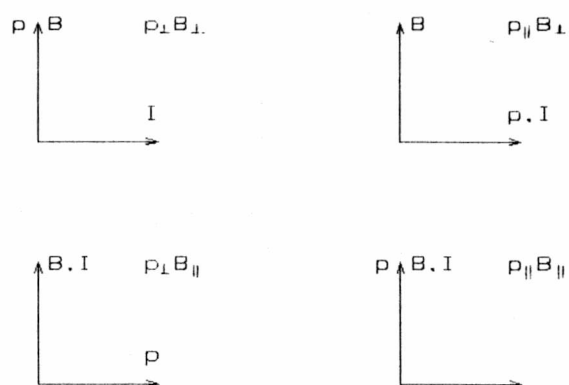
Temperatura krytyczna próbek wynosiła ponad 91 K, szerokość przejścia ΔT_c około 2 K (prąd pomiarowy 10 mA). Dyfrakcja rentgenowska wykazała czystość fazową próbek. Dodatkowo porównanie dyfraktogramów dla ścian wzajemnie prostopadłych pozwoliły stwierdzić wyraźne, choć niewielkie, uporządkowanie krystalitów (oś c równoległa do kierunku prasowania).

Układ do pomiaru prądu krytycznego w polu magnetycznym przedstawiono na rys. 76. Próbkę umieszczona jest w polu magnetycznym wytworzonym przez elektromagnes. Indukcja tego pola określano na podstawie charakterystyki $B=f(I)$ elektromagnesu.

Zależność j_c od wartości zewnętrznego pola magnetycznego wyznaczano dla różnych wzajemnych konfiguracji kierunków prasowania, pola i przepływu prądu zgodnie z rys. 77. Wyniki pomiarów przedstawiono w tab. 15 i na rys. 78. Rys. 79 prezentuje różnice wartości j_c dla kierunku równoległego i prostopadłego do kierunku prasowania.



Rys. 76. Schemat układu do pomiarów j_c w polu magnetycznym
 P - próbka, XY - rejestrator, ZSP - zasilacz prądu stałego



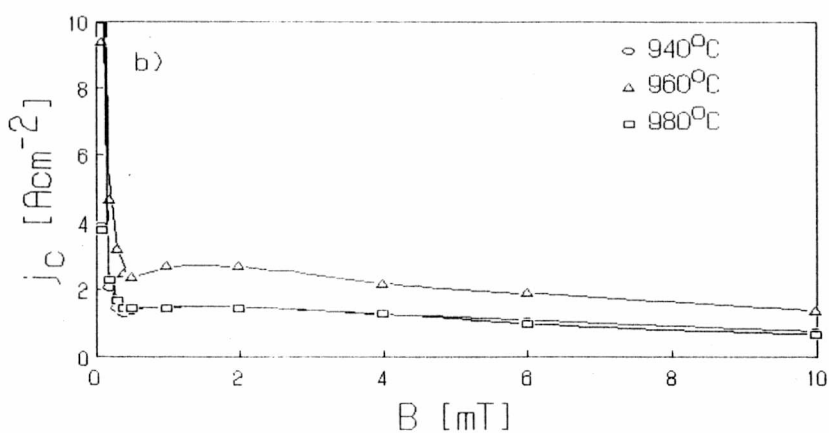
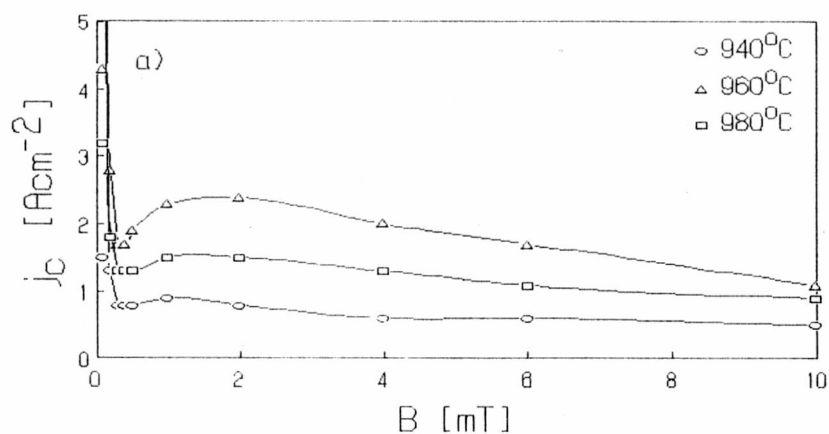
Rys. 77. Konfiguracje pomiarowe kierunków: p - prasowania,
 I - przepływu prądu, B - kierunku pola magnetycznego

Tabela 15

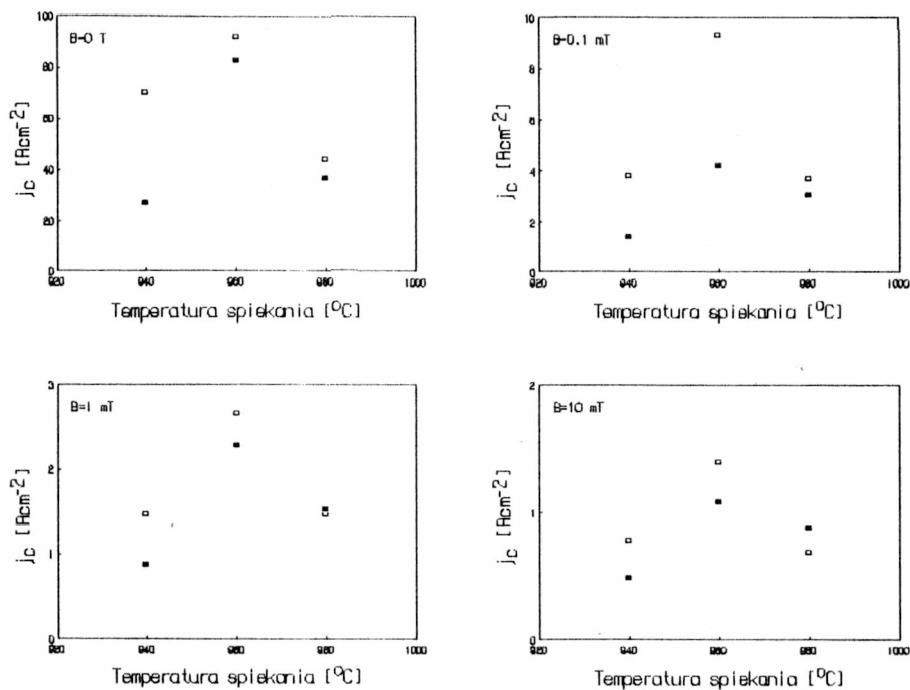
Wartości j_c w zerowym polu magnetycznym i temperaturze 77 K.

T_{sp} - temperatura spiekania (czas spiekania $t_{sp}=4$ h)

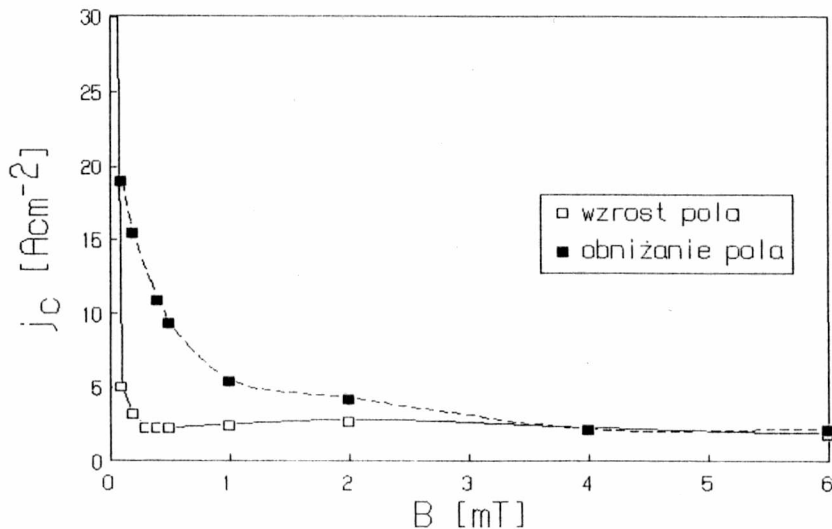
Konfiguracja	T_{sp} [$^{\circ}\text{C}$]	j_c [Acm^{-2}]
$p_{\perp}$	940	71.0
	960	93.0
	980	45.0
$p_{\parallel}$	940	28.2
	960	84.0
	980	38.0



Rys. 78. Zależność j_c w kierunku a) prostopadłym, b) równoległym do osi prasowania od indukcji magnetycznej prostopadłego pola zewnętrznego



Rys. 79. Różnice j_c dla kierunku równoległego (■) i prostopadłego (□) do kierunku prasowania. Kierunek pola magnetycznego jest prostopadły do kierunku j_c



Rys. 80. Przykład histerezy $j_c(B)$

Pomiary j_c przeprowadzono zarówno przy wzroście jak i przy obniżaniu pola magnetycznego. Zaobserwowana została wyraźna histereza zależności $j_c(B)$ - rys. 80. W tab. 15 porównane są wartości rozszczepienia histerezy dla trzech punktów indukcji magnetycznej.

Tabela 16

Porównanie wartości rozszczepienia histerezy dla trzech punktów indukcji magnetycznej B. Konfiguracje jak na rys. 77

Konfiguracja	T_{sp}	$\Delta j_c (0.1 \text{ mT})$	$\Delta j_c (1 \text{ mT})$	$\Delta j_c (6 \text{ mT})$
	[K]	[Acm^{-2}]	[Acm^{-2}]	[Acm^{-2}]
$p_{\perp} B_{\perp}$	940	11.3	2.8	0.2
	960	29.6	4.5	0.5
	980	10.5	2.2	0.5
$p_{\perp} B_{\parallel}$	940	19.7	3.8	0.5
	960	>12.0	5.5	0.1
	980	13.3	2.8	0.2
$p_{\parallel} B_{\perp}$	940	1.7	0.6	0.2
	960	21.3	3.6	0.5
	980	9.4	2.8	0.4
$p_{\parallel} B_{\parallel}$	940	3.3	1.0	0.2
	960	18.0	2.6	0.2
	980	7.6	1.6	0.5

Wpływ czasu spiekania w temperaturze 940°C na wartość j_c w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku prasowania przedstawiono w tab. 17.

Dla wszystkich próbek widoczny jest duży wpływ zewnętrznego pola magnetycznego na gęstość prądu krytycznego. Maksymalna wartość B wynosiła jedynie 10 mT, mimo to powodowała ona znaczne obniżenie j_c . Szczególnie gwałtowny spadek widoczny jest w przedziale 0.1-0.5 mT. W miarę dalszego wzrostu pola zmiany j_c przebiegają wolniej. Zależność $j_c(B)$ jest najsilniejsza dla próbki spiekanej w 940°C , najsłabsza dla 960°C . Jak należało się spodziewać, pole równoległe redukuje wartość j_c w mniejszym stopniu niż prostopadłe.

Tabela 17

Zestawienie wartości prądów krytycznych zmierzonych dla próbek spiekanych w 940°C przez 4 h, 10 h i 38 h. Konfiguracje jak na rys. 77

Czas spiekania	I_c	J_c	Konfiguracja
h	A	A_{cm}^{-2}	
4	9.70	71.0	$p_{\perp} B=0$
10	11.04	92.0	
38	13.20	109.2	
4	1.69	28.2	$p_{\parallel} B=0$
10	7.21	52.2	
38	5.36	77.0	

Wartość j_c w kierunku prostopadłym do kierunku prasowania jest od kilku do kilkudziesięciu procent wyższa niż dla kierunku równoległego. Ponieważ różnice te maleją ze wzrostem temperatury spiekania (rys. 79), należy je wiązać raczej z mikropęknięciami niż z anizotropią krystalitów. Defekty powstające podczas prasowania układają się w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku prasowania, tworząc bariery dla przepływu prądu. W temperaturze spiekania zbliżonej do topnienia (około 980°C) pęknięcia te zanikają. Tak więc, mimo istnienia pewnego ukierunkowania krystalitów, nie ma ono większego znaczenia dla mechanizmu ograniczania wartości j_c w próbkach masywnych.

Histeresa $j_c(B)$ jest spowodowana zjawiskiem zamrażania strumienia magnetycznego. Świadczy to o istnieniu w próbkach defektów, stanowiących efektywne centra kotwiczenia.

Zgodnie z wynikami zebranymi w tab. 17, wzrost czasu spiekania z 4 h do 10 h powoduje zwiększenie wartości j_c o około 30 %, wzrost do 38 h - o 60 %. Dla próbek spiekanych dłużej spadek j_c ze wzrostem pola magnetycznego przebiegał wolniej. Ze wzrostem czasu spiekania zaznacza się także większa różnica wartości krytycznej gęstości prądu między kierunkiem prostopadłym i równoległym w stosunku do osi prasowania próbki. Oba te fakty są wynikiem polepszenia połączeń międzyziarnowych.

Przedstawione badania pozwalają stwierdzić, że anizotropia j_c jest związana ze spękaniami, a nie z ukierunkowaniem krystalitów. Anizotropia właściwości fizycznych $YBa_2Cu_3O_x$ nie powoduje istotnych ograniczeń j_c polikrystalicznych próbek masywnych.

5.6. Granice międzyziarnowe

W przypadku materiałów nadprzewodzących o mikrostrukturze ziarnistej, obserwowane małe gęstości prądu krytycznego wiążą się w sposób oczywisty ze słabymi złączami, jakie stanowią styki między poszczególnymi ziarnami. Istotne staje się określenie charakteru i pochodzenia tych barier. Jest to szczególnie ważne z technologicznego punktu widzenia dla optymalizacji parametrów nadprzewodzących.

Styki międzyziarnowe nadprzewodników $YBa_2Cu_3O_x$ mogą działać jako bariery sprzeciwiające się przepływowi prądu nadprzewodzącego w dwojaki sposób. Pierwsze ograniczenie związane jest z omówioną wcześniej anizotropią właściwości fizycznych, drugie ma charakter czysto chemiczny i wynika z warunków przeprowadzania syntezy i użytych substratów.

Proces otrzymywania polikrystalicznych nadprzewodników ceramicznych daje w rezultacie materiały o mikrostrukturze porowatych spieków. Granulacja poszczególnych ziarn, struktura połączeń między nimi, czystość fazowa, a co za tym idzie właściwości fizyczne, zależą od poszczególnych parametrów technologicznych. Niezbędne jest więc określenie optymalnych warunków syntezy $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, w tym głównie temperatury i czasu spiekania oraz ciśnienia prasowania. Z tego względu przeprowadzone zostały badania zależności parametrów nadprzewodzących, w szczególności j_c , od powyższych czynników.

W pierwszej serii badań nadprzewodniki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ otrzymywane były w procesie opisanej uprzednio reakcji w ciele stałym. Po dokładnym roztarciu i wymieszaniu, substraty poddawane były wstępnej syntezie w temperaturze 900°C przez 72 godziny i ponownie w 900°C przez 24 godziny. Analiza rentgenowska tak przygotowanego proszku wykazała, oprócz podstawowej fazy $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, obecność śladowych ilości BaCuO_2 i Y_2BaCuO_5 . Kolejnym etapem było prasowanie proszków w pastylki pod ciśnieniem około 500 MPa. Pastylki spiekano następnie przez 4 godziny w różnych temperaturach (od 900 do 1000°C).

Na powierzchni spieków nanoszono elektrody prądowe i napięciowe z pasty srebrnej. Ostatni etap stanowiło wygrzanie przez 4 h w 850°C oraz wolne schłodzenie do temperatury pokojowej z kilkugodzinnym zatrzymaniem w 600°C i w 440°C . Przebieg syntezy przedstawiono w tab. 18.

Otrzymane materiały poddane zostały badaniom rentgenowskim. Składy fazowe poszczególnych spieków i ich gęstości przedstawione są w tab. 19 i 20. Na rys. 81 pokazano zależność stałych sieciowych a i b od temperatury spiekania. Jak widać, temperatura synte-

Tabela 18

Opis syntez próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Numer próbki	1	2	3	4	5	6
Wygrzewanie 1	$900^\circ\text{C}/72 \text{ h}$					
Wygrzewanie 2	$900^\circ\text{C}/24 \text{ h}$					
Prasowanie	300-500 MPa					
Spiekanie 4 h	900°C	920°C	940°C	960°C	980°C	1000°C

Tabela 19

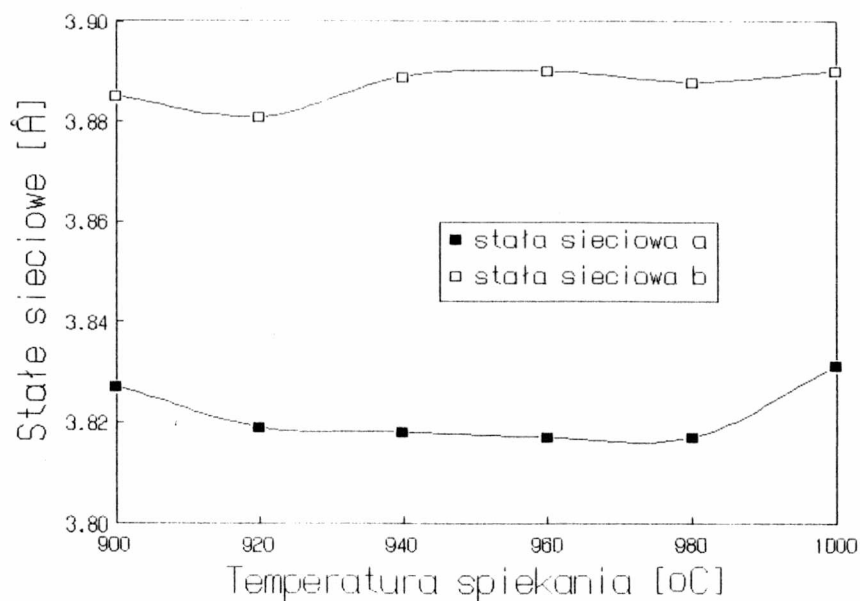
Skład fazowy próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ w zależności od temperatury spiekania

Oznaczenie próbki	Temperatura spiekania	Skład fazowy próbek	Ilość domieszek
1	900°C	$\text{BaCO}_3, \text{CuO}, \text{BaCuO}_2, \text{BaCu}_2\text{O}_2, \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$	b. dużo
2	920°C	$\text{BaCO}_3, \text{CuO}, \text{BaCuO}_2, \text{BaCu}_2\text{O}_2, \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$	dużo
3	940°C	Y_2BaCuO_5	śladowo
4	960°C	Y_2BaCuO_5	śladowo
5	980°C	Y_2BaCuO_5	śladowo
6	1000°C	$\text{BaCuO}_2, \text{BaCu}_2\text{O}_2, \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$	b. dużo

Tabela 20

Parametry krystalograficzne i gęstości próbek spiekanych w różnych temperaturach

Numer próbki	Temperatura spiekania	Stałe sieciowe			Gęstość γ [gcm ⁻³]	Współczynnik upakowania
		a [Å]	b [Å]	c [Å]		
1	900°C	3.827	3.885	11.656	4.03	63.6 %
2	920°C	3.819	3.881	11.643	3.77	58.9 %
3	940°C	3.818	3.889	11.668	3.96	61.9 %
4	960°C	3.817	3.890	11.670	4.47	69.7 %
5	980°C	3.817	3.888	11.665	5.01	78.3 %
6	1000°C	3.831	3.890	11.668	5.40	84.4 %



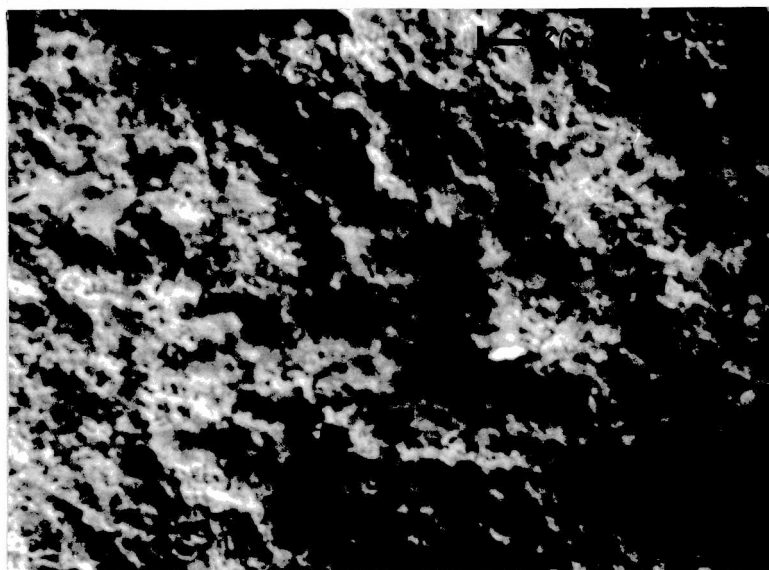
Rys. 81. Stałe sieciowe w funkcji temperatury spiekania

zy końcowej nie może być za niska. Poniżej 940°C reakcja przebiega zbyt wolno. Widoczne są duże ilości nieprzereagowanych materiałów wyjściowych BaCO_3 i CuO . Podobnie temperatura około 1000°C powoduje pojawienie się obcych faz. Związane jest to z topnieniem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, które przebiega z jednoczesnym rozkładem na fazę ciekłą (Cu_2O , BaCuO_2 , BaCu_2O_2) i fazę stałą (Y_2BaCuO_5) [141]. Na skutek rozdzielania tych faz i słabej dyfuzji atomów Y, Ba i Cu po obniżeniu temperatury nie następuje całkowite odbudowanie pierwotnej struktury. Topnienie przebiega bardzo wolno i nawet w temperaturze 1000°C ma ono miejsce głównie w zewnętrznej części ziaren.

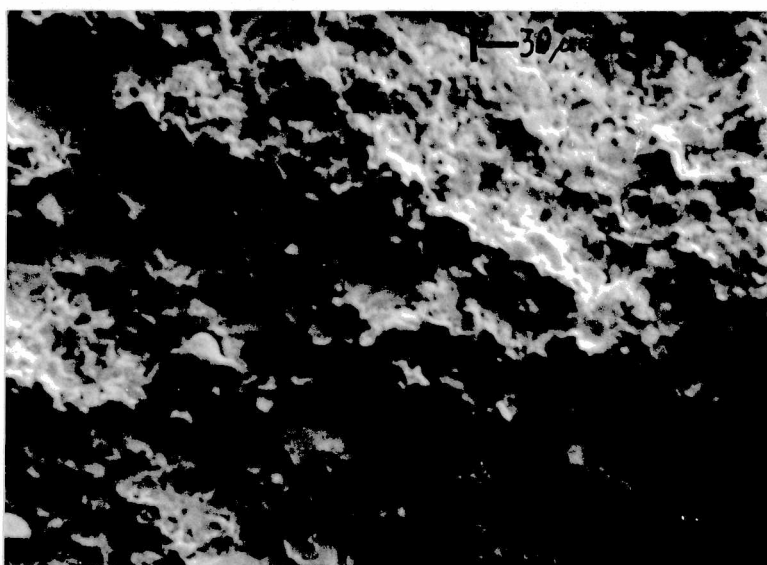
Wyniki badań rentgenowskich potwierdzone zostały przez pomiary podatności i rezystancji w funkcji temperatury oraz pomiary prądów krytycznych. Rezultaty te będą omówione w dalszej części.

Zgodnie z rys. 81 i tab. 20 wpływ temperatury spiekania na stałe sieciowe jest niewielki. Jest to zrozumiałe, ponieważ o ich wartościach decyduje w pierwszym rzędzie nie spiekanie, lecz etap dotleniania, który dla każdej próbki był taki sam. Ustalona wówczas zawartość tlenu warunkuje wielkość dystorsji ortorombowej, a także bezwzględne wartości stałych a i b.

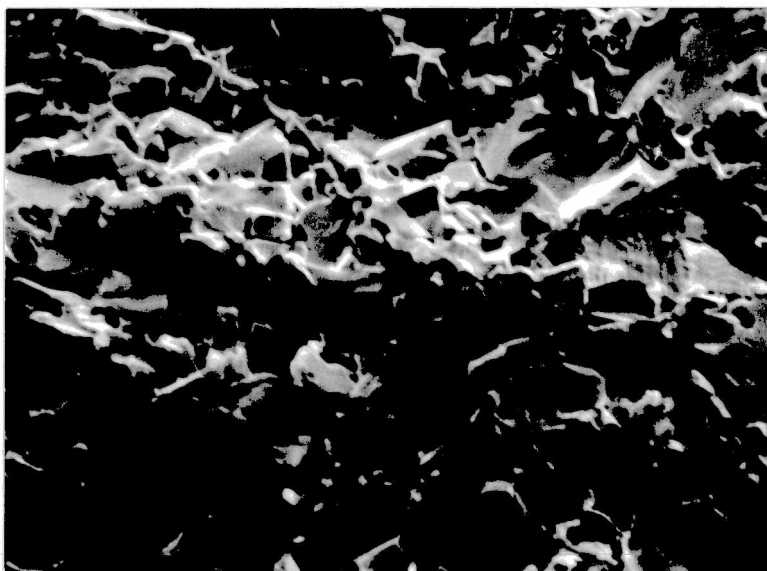
Przy tak znacznych różnicach składu fazowego poszczególnych próbek należało oczekiwać również istotnych różnic w mikrostrukturze. Na rys. 82-87 pokazane są przykładowe zdjęcia mikroskopowe (powiększenie około 1000-krotne) przełomów próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, spiekanych w temperaturach 900, 920, 940, 960, 980 i 1000°C . Widoczny jest wyraźny rozrost zieren w miarę wzrostu temperatury. Materiały spiekane w 900 i 920°C są bardzo drobnoziarniste (wielkość ziarna około $1\text{ }\mu\text{m}$), można stwierdzić obecność większych skupisk nieprzereagowanych substratów, prawdopodobnie BaCO_3 (rys. 82).



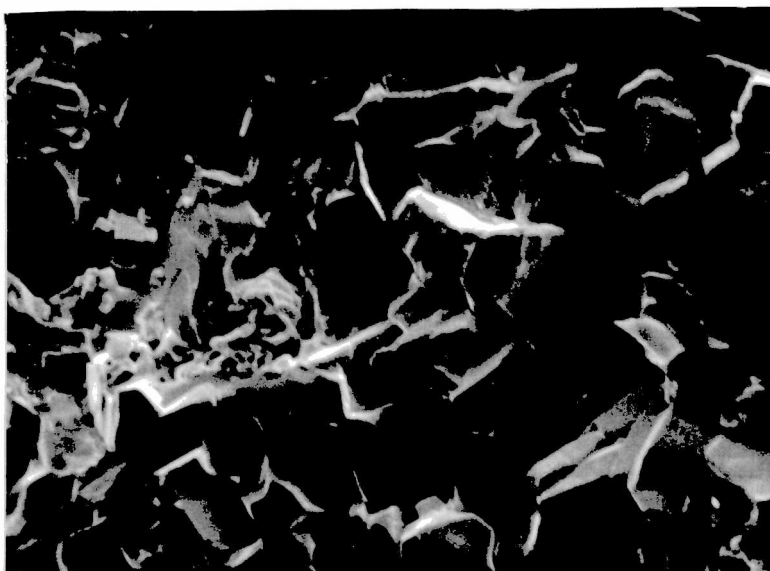
Rys. 82. Zdjęcie przełomu próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ spiekanej w 900°C



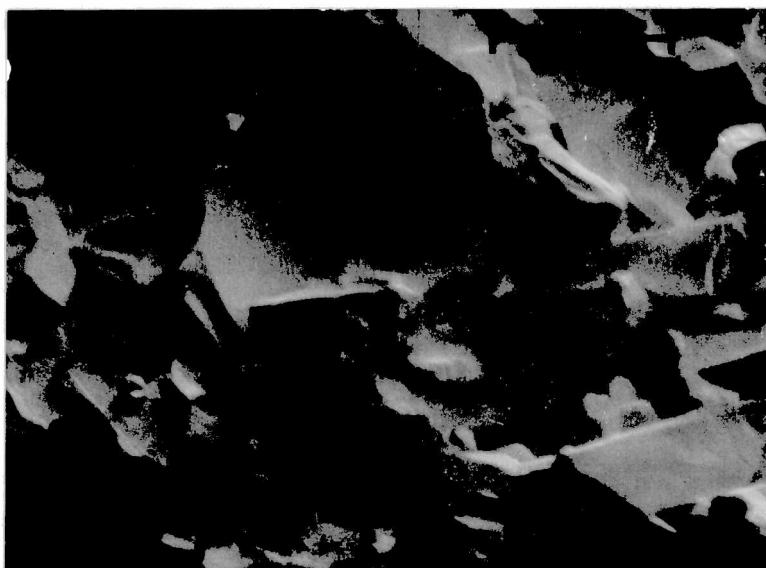
Rys. 83. Zdjęcie przełomu próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ spiekanej w 920°C



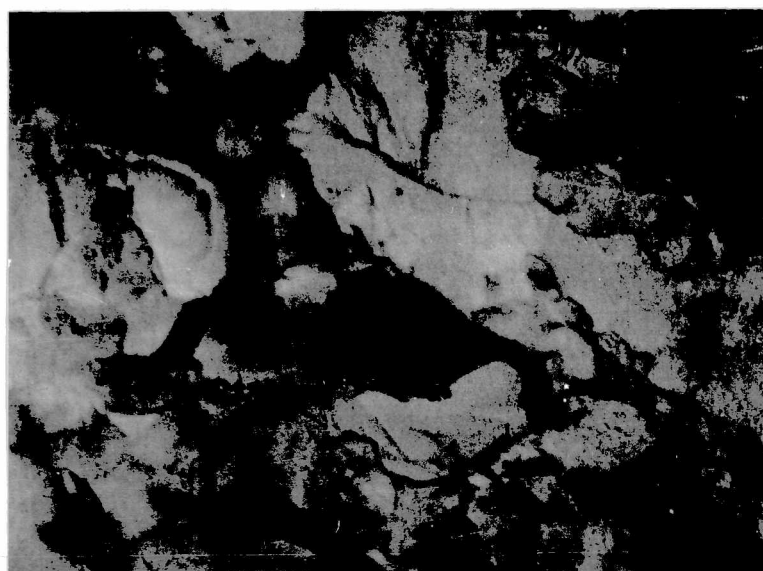
Rys. 84. Zdjęcie przełomu próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ spiekanej w 940°C



Rys. 85. Zdjęcie przełomu próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ spiekanej w 960°C



Rys. 86. Zdjęcie przełomu próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ spiekanej w 980°C



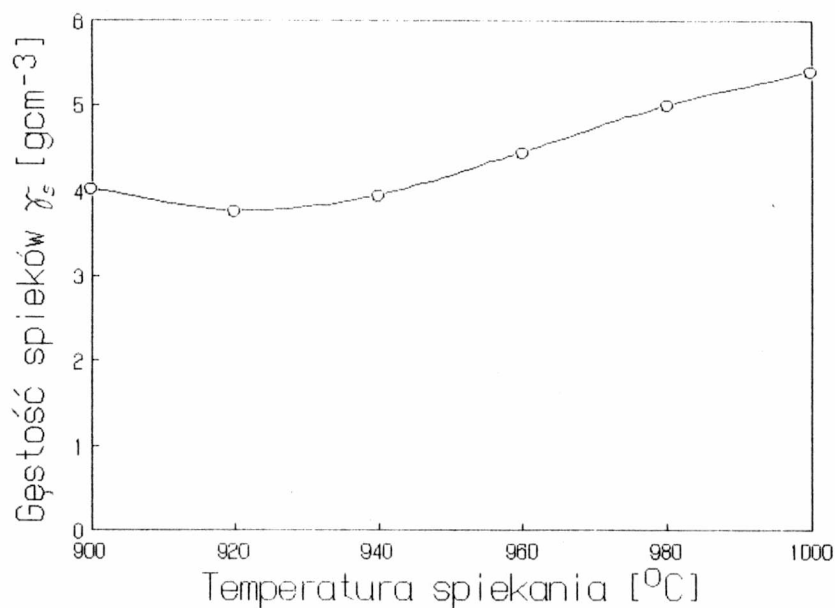
Rys. 87. Zdjęcie przełomu próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ spiekanej w 1000°C

Temperatura 960°C powoduje wzrost ziaren do wielkości kilkunastu μm (rys. 85). Podobną sytuację mamy dla spieków w 940°C , jedynie ziarna są nieco mniejsze. W obu tych przypadkach istnieją jeszcze wyraźne pory międzyziarnowe. Znikają one w próbkach wygrzanych w 980°C , jednocześnie ziarna osiągają rozmiary około $30 \mu\text{m}$, silnie zrastając się ze sobą (rys. 86). W temperaturze 1000°C ma miejsce wyraźne nadtapianie krawędzi ziaren (rys. 87). Należy spodziewać się, że powstaną w ten sposób bariery, utrudniające przepływ prądu nadprzewodzącego między ziarnami.

Gęstość otrzymywanych spieków γ_s zależy w wyraźny sposób od obróbki termicznej. Zwiększa się od 4 gcm^{-3} dla próbek wygrzewanych w 940°C do około 5.4 gcm^{-3} dla 1000°C (rys. 88). Spowodowane to jest zanikiem porów wewnątrz materiału, co jest widoczne na zdjęciach mikroskopowych.

Próbki poddawane były następnie badaniom niskotemperaturowym. W pierwszej kolejności mierzono zależność zmiennoprądowej podatności magnetycznej χ od temperatury w zakresie 77-140 K i określano magnetyczną temperaturę krytyczną oraz procentowy udział fazy nadprzewodzącej w próbce (tab. 21). Uzyskane wyniki stanowią kolejne potwierdzenie opisanego wcześniej wpływu temperatury spiekania na skład i mikrostrukturę $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Pomiary χ wykonane były przy użyciu mostka indukcyjności wzajemnej [127]. Temperaturę kontrolowano za pomocą termopary miedź-konstantan, której koniec umieszczano wewnątrz próbki. Nie stosowano żadnego magnetycznego pola zewnętrznego oprócz pola ziemskiego (około $50 \mu\text{T}$). Amplituda indukcji magnetycznej pola pomiarowego wynosiła $3 \mu\text{T}$.



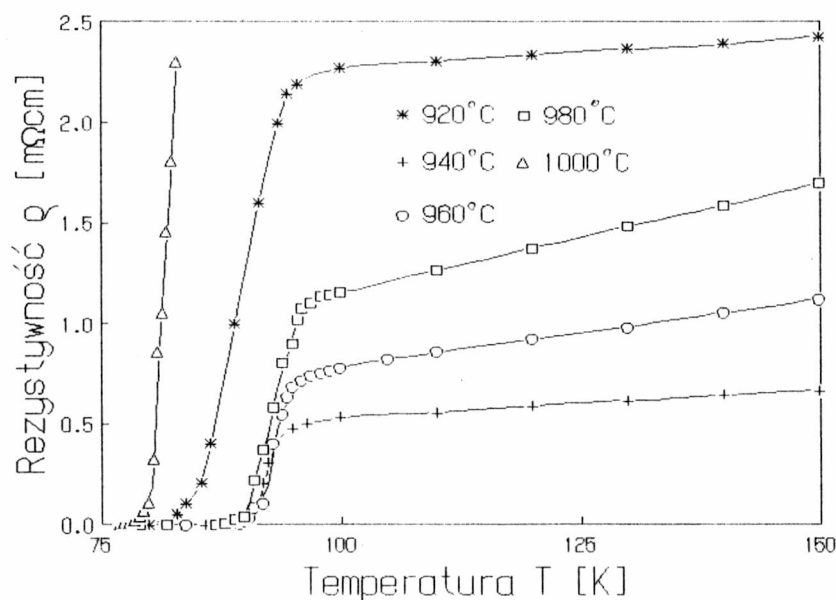
Rys. 88. Zależność gęstości spieków $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ od temperatury spiekania

Tabela 21

Parametry magnetyczne próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (jako temperaturę krytyczną przyjęto początek przejścia w stan nadprzewodzący)

Temperatura spiekania T [°C]	Temperatura krytyczna T_c [K]	Szerokość przejścia ΔT_c [K]	Podatność magnetyczna χ' (SI)
900	--	-----	0.00
920	88	10.0	-0.28
940	91	6.0	-0.35
960	92	2.0	-0.41
980	92	2.0	-0.40
1000	90	7.5	-0.10

W przypadku pomiarów prądowych zastosowano opisane wcześniej elektrody nanoszone z pasty srebrnej i wygrzewane w temperaturze 800-850°C. Elektrody takie spełniają wszystkie stawiane im wymagania, a ich rezystancja powierzchniowa wynosi $\rho_{\square} = 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$.



Rys. 89. Zależności rezystancji R od temperatury T dla próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ spiekanych w różnych temperaturach

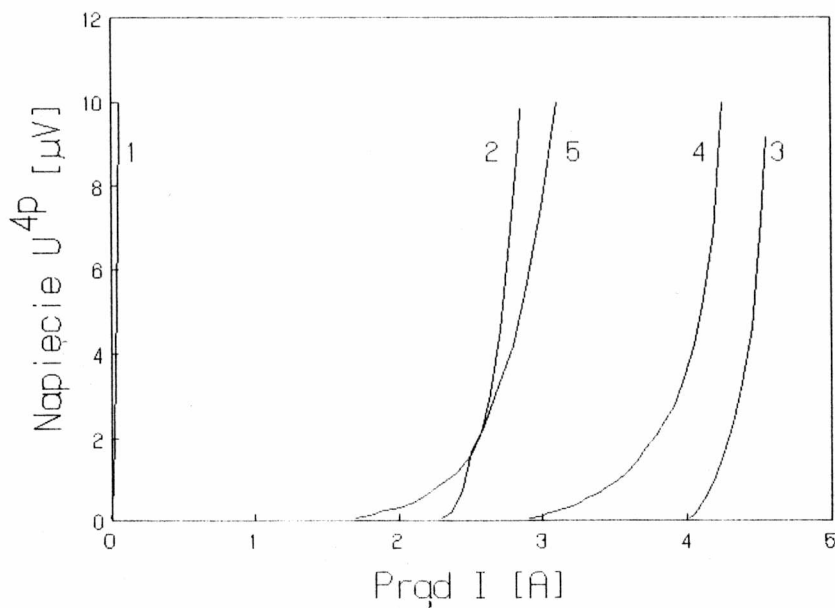
Pomiary rezystancji w funkcji temperatury wykonano metodą czteropunktową w ziemskim polu magnetycznym (rys. 89). Próbką spiekana w 900°C nie wykazywała przejścia nadprzewodzącego. Wzrost rezystancji stanu normalnego próbki spiekanej w 980°C świadczy o tworzeniu się w tej temperaturze barier międzyziarnowych, mimo że nie były one widoczne na dyfraktogramie i zdjęciu mikroskopowym. Ze względu na bardzo małą długość koherencji nadprzewodników $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (ok. $7\text{--}34 \text{ \AA}$ [170]) mogą one stanowić istotną przeszkodę dla prądu nadprzewodzącego. Potwierdza to obniżanie się rezystancyjnej temperatury krytycznej wraz ze wzrostem temperatury spiekania. Parametry rezystancyjne zebrano w tab. 22.

Rysunek 90 przedstawia charakterystyki $U(I)$ zmierzone metodą czteropunktową w 77 K i ziemskim polu magnetycznym dla tych samych próbek. Maksymalny prąd krytyczny uzyskany został dla próbki spiekanej w 960°C . Widać, że bariery międzyziarnowe mają mniejszy wpływ na ograniczanie prądów krytycznych niż słabe spieczenie ze sobą poszczególnych ziaren.

Tabela 22

Parametry rezystancyjne próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Temperatura spiekania T [$^{\circ}\text{C}$]	Temperatura krytyczna T_c [K]	Szerokość przejścia ΔT_c [K]	Rezystywność sta- nu normalnego $\rho_n(100 \text{ K})$ [$\text{m}\Omega\text{cm}$]
900	--	---	----
920	90	6.0	2.25
940	93	1.5	0.55
960	93	2.5	0.80
980	92	4.0	1.10
1000	85	>5.0	3.70



Rys. 90. Charakterystyki $U(I)$ ($T=77 \text{ K}$) dla próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ spiekanych w różnych temperaturach: 1 - 920°C , 2 - 940°C , 3 - 960°C , 4 - 980°C , 5 - 1000°C

Innym czynnikiem technologicznym mającym wpływ na formowanie barier międzyziarnowych jest ciśnienie prasowania próbek. W kolejnym procesie syntezy wykonano próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ stosując ciśnienia 320, 480, 640, 800 i 960 MPa [175]. Wstępnie przereagowany proszek podzielono na 3 g porcje i sprasowano w pastylki o średnicy 20 mm i grubości około 3 mm. Próbki podzielono na dwie serie A i B, które spieczono w temperaturach odpowiednio 960°C i 980 °C w czasie 4 h. Otrzymane spieki przycięte do kształtu prostopadłościanu z elektrodami naniesionymi z pasty srebrowej (P-120) poddano procesowi dotleniania poprzez powolne schładzanie od 900°C do temperatury pokojowej w atmosferze powietrza pod normalnym ciśnieniem. Dodatkowo próbki przetrzymywano w 620°C przez 20 h. Najważniejsze parametry syntezy badanych próbek przedstawione zostały w tab. 23.

Analiza rentgenowska wykazała śladowe ilości faz Ba_2CuO_3 i Y_2BaCuO_5 . Stałe sieciowe fazy ortorombowej wynosiły: $a=3.824 \text{ \AA}$, $b=3.895 \text{ \AA}$ i $c=11.684 \text{ \AA}$, rozszczepienie między refleksami (200) i (020) $\Delta 2\theta=0.95^\circ$. Oszacowany indeks tlenowy x był większy od 6.8.

Tabela 23

Opis parametrów syntezy poszczególnych próbek

Temperatura spiekania		Ciśnienie prasowania	Czas spiekania
960°C	980°C	MPa	h
A1	B1	320	4
A2	B2	480	4
A3	B3	640	4
A4	B4	800	4
A5	B5	960	4

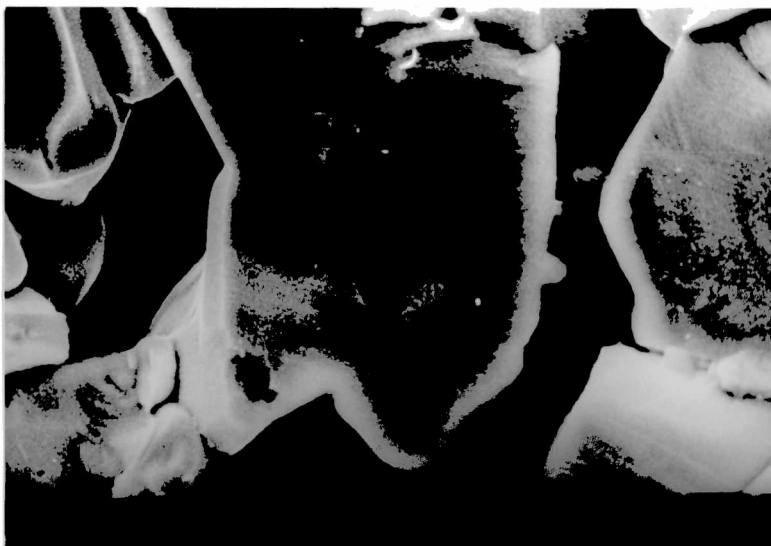
Dla poszczególnych próbek wykonano zdjęcia mikroskopowe prze-
łomów. Przykładowe zdjęcia próbek B1, B3 i B5 przedstawiono na
rys. 91. Można na nich zauważyć wyraźny spadek objętościowego
udziału porów wraz ze wzrostem ciśnienia prasowania, a także pole-
pszenie zrostów międzyziarnowych. Ilościowa punktowa mikroanaliza
rentgenowska wykonana dla próbki B1 wykazała zmniejszenie koncen-
tracji atomów itru i wzrost koncentracji atomów miedzi w obszarze
styku międzyziarnowego w porównaniu z wnętrzem ziarna (rys. 92).

Pomiar temperatury krytycznej T_c wykonano metodą czteropunk-
tową przy prądzie pomiarowym 10 mA. Do kontroli temperatury użyto
termopary miedź-konstantan. Dla wszystkich próbek wartość T_c wyno-
siła ponad 90 K, szerokość przejścia ΔT_c nie przekraczała 2 K.

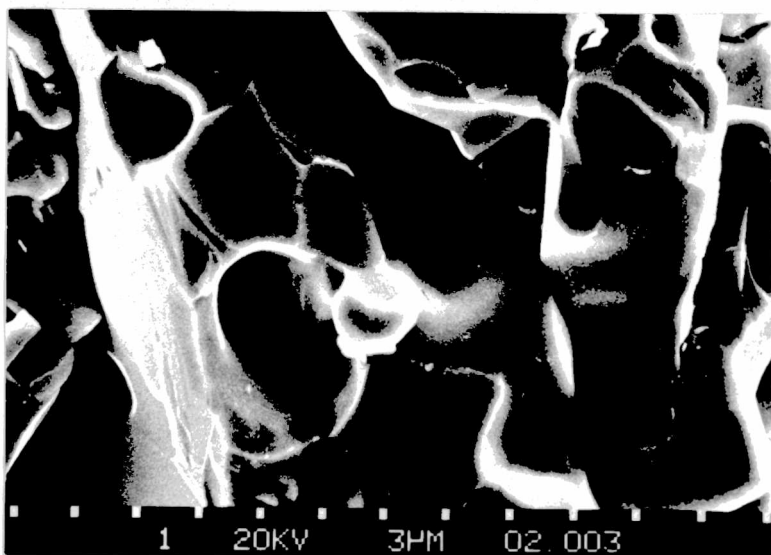
Krytyczne gęstości prądów badanych próbek wyznaczone były na
podstawie czteropunktowych pomiarów charakterystyk prądowo-napię-
ciowych $U(I)$ w temperaturze 77 K i w ziemskim polu magnetycznym.
Na rys. 93 porównano wartości j_c w zależności od ciśnienia pras-
owania dla obu serii A i B.

Wzrost ciśnienia prasowania powoduje większe zagęszczenie i
zwiększenie powierzchni styków między ziarnami. Ułatwia to ich
zrastanie podczas spiekania. Jednocześnie przyspieszona zostaje
dyfuzja atomów i przemieszczanie się mniejszych ziaren z miejsca
styków do porów (rys. 91). Mechanizm ten prowadzi do dodatkowego
zagęszczenia materiału. Następuje lepsze ujednorodnienie składu
chemicznego wnętrza ziaren i obszarów między nimi. Jak widać z mi-
kroanalizy (rys. 92), ujednorodnienie to nie jest zbyt duże dla
niższych ciśnień prasowania. Wyraźna jest mniejsza zawartość itru
i większa miedzi między ziarnami w porównaniu z wnętrzem ziarn.
Zwiększenie ciśnienia powoduje zmniejszenie tej różnicy.

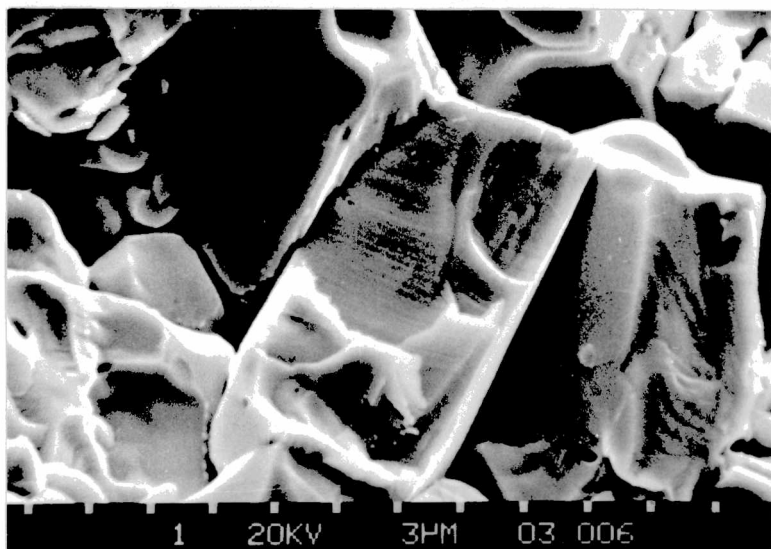
a)



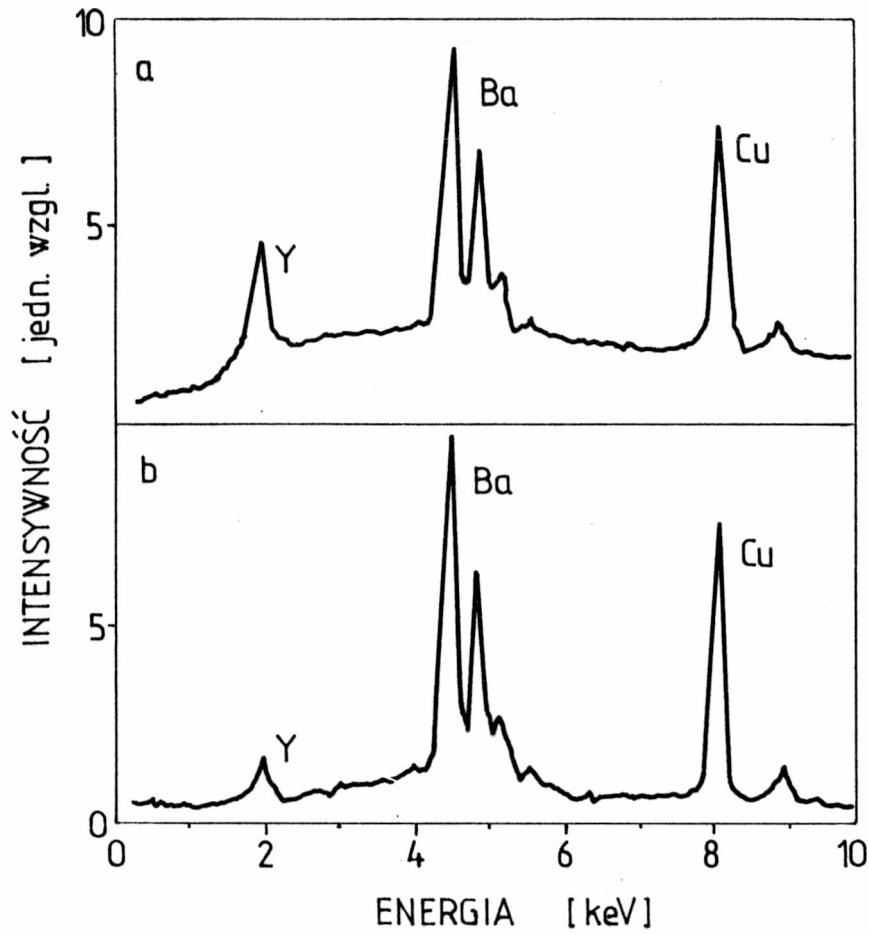
b)



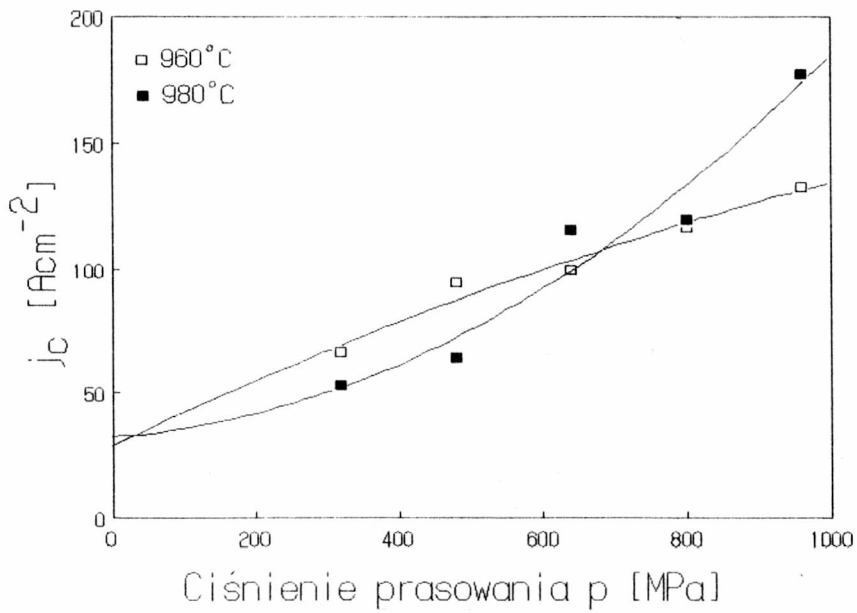
c)



Rys. 91. Zdjęcia mikroskopowe przełomów próbek spiekanych w 980°C i prasowanych ciśnieniem:
a) 320 MPa (B1), b) 640 MPa (B3), c) 960 MPa (B5)



Rys. 92. Punktowa mikroanaliza rentgenowska dla próbki B1
a) wewnątrz ziarna, b) obszar międzyziarnowy



Rys. 93. Wpływ ciśnienia prasowania na wartość j_c

Dla temperatury spiekania równej 960°C zwiększenie ciśnienia prasowania próbek od wartości 320 MPa do 960 MPa zwiększa dwukrotnie wartość j_c (od 67 Acm^{-2} do 133 Acm^{-2}). Dla temperatury 980°C wzrost ten był o wiele wyraźniejszy (od 54 Acm^{-2} do 178 Acm^{-2}).

Przecięcie się krzywych na rys. 93 potwierdza powyższe rozważania. W temperaturze 980°C następuje początek topnienia $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ połączony z chemicznym rozkładem na nienadprzewodzące fazy zgodnie z diagramem fazowym [141, 138]. Dla niskich ciśnień prasowania fazy te, powstające na powierzchni ziaren, nie mogą być zregenerowane z powodu słabej dyfuzji, co jest wynikiem małej powierzchni styków międzyziarnowych. Stąd wartość j_c dla próbek spiekanych w 980°C jest mniejsza od j_c dla próbek spiekanych w 960°C , dla których nie zachodzi ten rozkład. Dla wyższych ciśnień prasowania, zwiększona przez poprawę styków dyfuzja niweluje rozkład, co uwiadacza się w wyraźnie wyższej wartości j_c dla próbek spiekanych w 980°C . Proces ten potwierdzają wyniki mikroanalizy punktowej.

Na podstawie powyższych wyników można stwierdzić, że dla znaczącego zwiększenia krytycznych gęstości prądów transportu masywnych polikrystalicznych próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ należy proces technologiczny przeprowadzać w ten sposób, aby materiał miał jak największą gęstość. Warunkiem tego jest równomierne ułożenie krystalitów. Uzyskać to można poprzez użycie materiałów wyjściowych o jak najmniejszych ziarnach, stosowanie wysokich ciśnień prasowania i temperatury spiekania na pograniczu temperatury topnienia.

Przedstawione w tym punkcie wyniki badań wskazują jednoznacznie na istotne znaczenie słabych złączy międzyziarnowych dla ograniczeń gęstości prądu krytycznego spieków $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Potwierdza to także wprowadzanie do struktury $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ dodatkowych pierwiast-

ków: W, Nb, Au, Gd, Ag. W tym ostatnim przypadku dla 10 % wagowo domieszki obserwuje się wzrost j_c o kilkanaście procent [176].

Poprawa złącz międzyziarnowych następuje także na skutek stopienia materiału i zestalenia go przez bardzo powolne obniżanie tempertury, podczas którego następuje odtworzenie nadprzewodzącej struktury [177]. Wzrost wartości j_c preparowanej w ten sposób próbki został stwierdzony w opisanym poniżej eksperymencie.

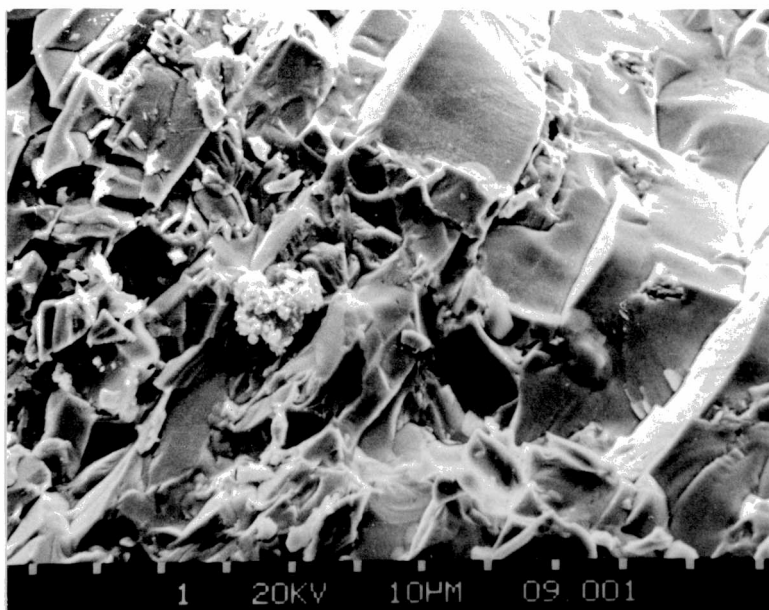
Materiał został umieszczony w tyglu berylowym, podgrzany do temperatury 1150°C w czasie 0.5 h i schłodzony do 980°C . Proces dotleniania przeprowadzono w zwykły sposób [178].

Rysunek 94 przedstawia zdjęcie mikroskopowe otrzymanej próbki. Widoczny jest brak porów i duży rozrost ziarn, tworzących specyficzny układ warstwowy. Układają się wzdłuż jednego z kierunków krystalograficznych, formując zwartą strukturę. Badania rentgenograficzne wykazały śladowe ilości Ba_2CuO_3 i Y_2BaCuO_5 . Jest to związane z niedokładnym odtworzeniem fazy podstawowej po chemicznym rozkładzie podczas topnienia.

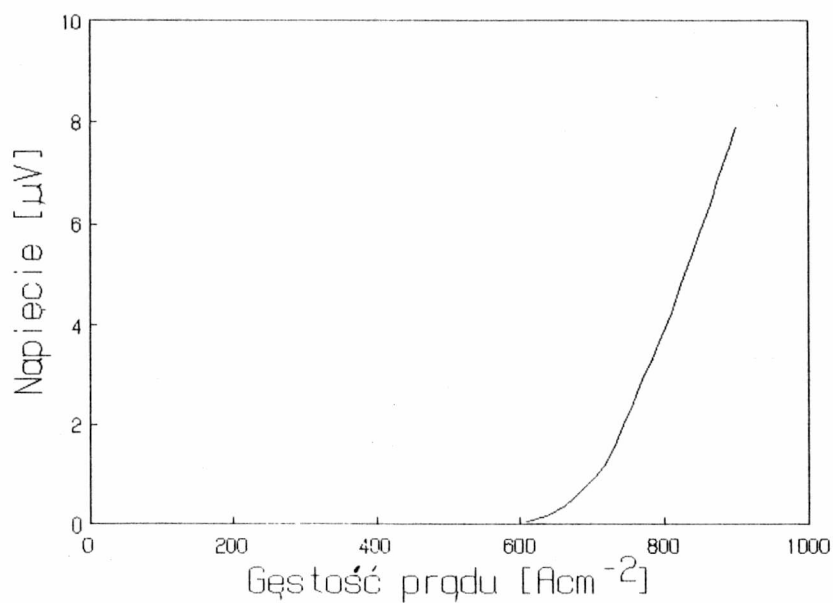
Na rysunku 95 pokazano charakterystykę $U(j)$ w temperaturze 77 K i w ziemskim polu magnetycznym. Wyznaczona na jej podstawie krytyczna gęstość prądu wynosi 710 Acm^{-2} . Jest to wartość wyraźnie wyższa od wartości j_c dla próbek przygotowywanych w sposób standardowy.

Gwałtowny wzrost napięcia po przekroczeniu j_c wskazuje, że niemal cała objętość nadprzewodnika przechodzi w stan normalny. Świadczy to ponownie o dużej jednorodności chemicznej i właściwym rozkładzie ziarn (duże styki międzyziarnowe, przestrzenne uporządkowanie krystalitów o podobnych rozmiarach).

Powyższe rezultaty dowodzą możliwości zwiększenia wartości j_c przez poprawę styków międzyziarnowych, będących głównym czynnikiem ograniczającym ten parametr.



Rys. 94. Zdjęcie mikroskopowe topionej próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$



Rys. 95. Charakterystyka $U(j)$ dla topionej próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($T=77\text{ K}$)

5.7. Słaba siła kotwiczenia nici wirowych

Ze względu na specyficzną mikrostrukturę i własności chemiczne, polikrystaliczne materiały $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ są bardzo silnie zdefektowane. Wydaje się więc rzeczą oczywistą, że brak efektywnych centrów kotwiczenia nie powinien być przyczyną niskich krytycznych gęstości prądu. Potwierdzają to liczne prace doświadczalne [179-181]. Jednocześnie możliwe jest zwiększenie j_c przez wprowadzenie dodatkowych defektów, np. przez napromieniowanie nadprzewodnika neutronami [81-84].

Równie często można jednak spotkać się z twierdzeniem, że małe wartości j_c mierzone metodą transportową spowodowane są brakiem efektywnych centrów kotwiczenia sieci fluksoidów [182-184] i związaną z tym słabą siłą kotwiczenia F_p [185-188]. Wskazuje na to relaksacja magnetyzacji [189-192]. Odpowiedzialne za to zjawisko jest tzw. płynięcie strumienia magnetycznego [102, 193-197].

Pomiary siły kotwiczenia w funkcji zmian kierunku zewnętrznego pola magnetycznego, wykonywane głównie dla monokryształów $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, wskazują na to, że jest ona najsilniejsza dla kierunku płaszczyzn zbliźniaczeń [167, 198-201]. Stanowią więc one ważny rodzaj centrów kotwiczenia. W przypadku polikryształów widoczne jest, że ze względu na chaotyczny rozkład kryształitów, siła kotwiczenia jest bardzo słaba [202].

Inną hipotezą jest twierdzenie, że kotwiczenie jest silne jedynie we wnętrzu ziaren, a słabe w obszarze międzyziarnowym [203-204] lub też odwrotnie [205-206].

Teoretyczne obliczenia prowadzą do wniosku, że w temperaturach zbliżonych do azotowych istotną rolę odgrywa termiczna akty-

wacja fluksoidów [207-210]. Prowadzi to do wspomnianego wcześniej płynięcia strumienia i obniżenia gęstości prądu krytycznego.

Jak widać z powyższego przeglądu, nie ma jednoznacznej odpowiedzi co do wpływu kotwiczenia fluksoidów na ograniczanie wartości j_c . Potrzebne jest więc narzędzie badawcze pozwalające określić dynamikę stanu mieszanego nadprzewodników $YBa_2Cu_3O_x$. Narzędziem tym, jak pokazano w rozdz. 4.5, jest metoda emisji akustycznej.

5.7.1. Pomiary emisji akustycznej z $YBa_2Cu_3O_x$

Emisja akustyczna mierzona była przy wykorzystaniu zestawu aparatury, której pełny schemat przedstawiony jest na rys. 46. Próbką $YBa_2Cu_3O_x$ mocowana była za pomocą sprężyny dociskowej do powierzchni detektora PZT. Między powierzchnie próbki i detektora wprowadzano cienką warstwę sprzęgacza akustycznego (smar silikonowy), mającego za zadanie polepszenie przechodzenia sygnału akustycznego.

Zmiany temperatury realizowano przez powolne ogrzewanie tuż nad powierzchnią ciekłego azotu. Temperaturę kontrolowano za pomocą różnicowej termopary miedź-konstantan, której jeden koniec umieszczano w otworze nawierconym w próbce, a drugi w mieszaninie wody z lodem.

Pomiary prowadzono w dwóch kierunkach: rejestracji sygnałów EA w funkcji temperatury przy przepływie przez próbkę prądu o ustalonych wartościach oraz w funkcji prądu przy ustalonej temperaturze (77 K). Do badań wstępnych użyte zostały próbki $YBa_2Cu_3O_x$, wykorzystane we wcześniejszych badaniach, o różnych wartościach temperatury krytycznej T_c i szerokości przejścia ΔT_c (tab. 24).

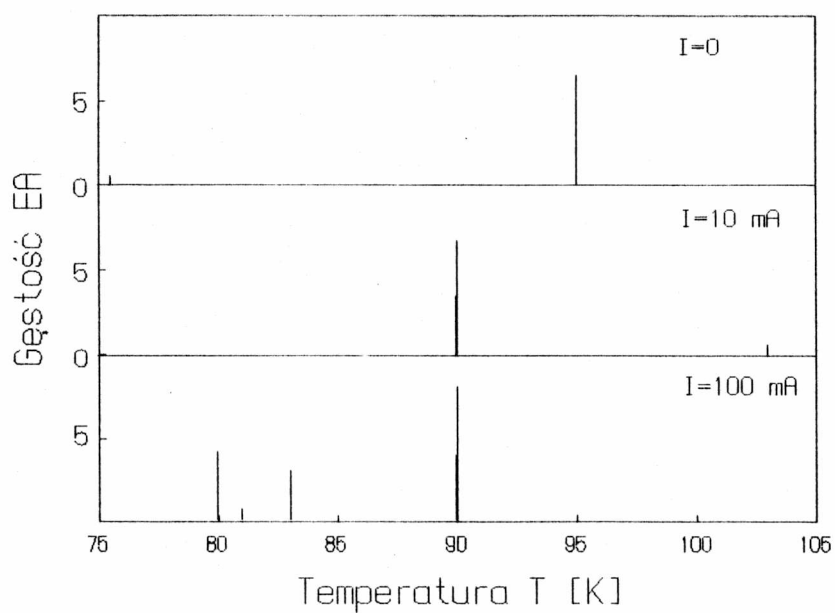
Tabela 24

Parametry próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ użytych do wstępnych pomiarów emisji akustycznej

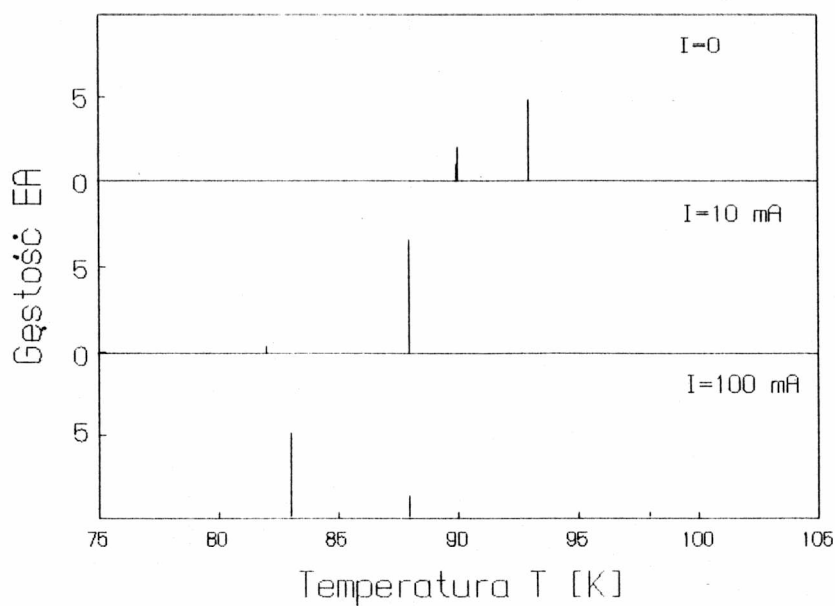
Oznaczenie próbki	T_C^x [K]	ΔT_C^x [K]	Rodzaj elektrod	Wymiary próbki
13a	88.0	3.0	Ag (pasta)	$5 \times 12 \times 3 \text{ mm}^3$
20	94.0	1.5	Ag (sitodruk)	$5 \times 12 \times 3 \text{ mm}^3$
32	95.5	2.0	Ag (sitodruk)	$\varnothing=5 \text{ mm}, d=4 \text{ mm}$

Wyniki kilku pomiarów gęstości impulsów EA (liczba zliczeń w czasie 0.1 s) w funkcji temperatury przedstawiono na rys. 96-98. Pomiary wykonano dla próbek w stanie bezprądowym oraz przy przepływie prądu o wartości mniejszej od krytycznej: 1, 10 i 100 mA [211-214]. Widoczne są wyraźne sygnały akustyczne w temperaturach nieco niższych od temperatury krytycznej. Jednocześnie temperatura pojawiania się impulsów EA maleje wraz ze wzrostem wartości przepływającego prądu.

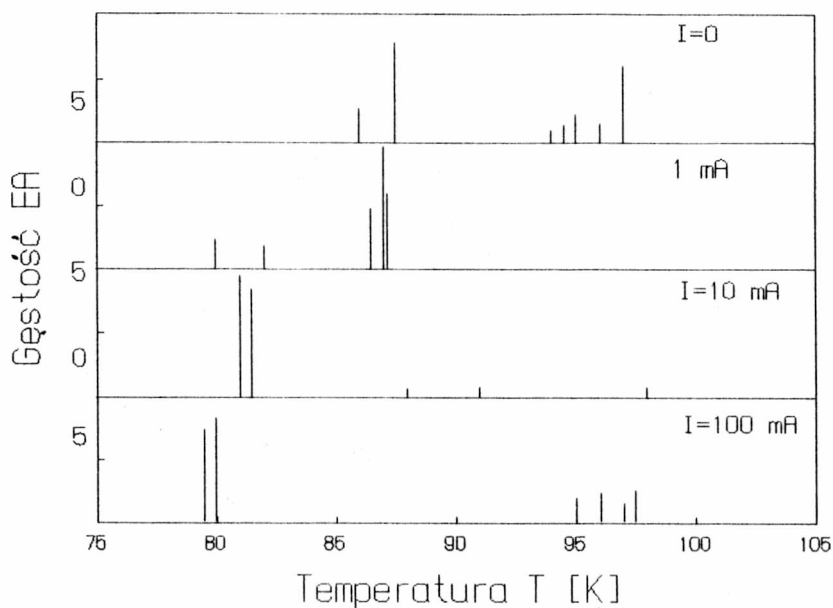
Rysunki 99 i 100 przedstawiają dwa kolejne wyniki pomiarów EA dla próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($T_C=95.3 \text{ K}$, $\Delta T_C=1 \text{ K}$, rezystancja w stanie normalnym $R(100 \text{ K})=5 \text{ m}\Omega$ i $R(300 \text{ K})=10 \text{ m}\Omega$, $I_C>5 \text{ A}$, $j_C>29 \text{ Acm}^{-2}$) w przypadku braku przepływu prądu. Pierwszy pomiar zarejestrowano podczas pierwszego cyklu ogrzewania od 77 K do około 110 K (bez doprowadzania do temperatury pokojowej), drugi odpowiada drugiemu cyklowi w tym samym zakresie po schłodzeniu od 110 K do 77 K. W pierwszym przypadku pojawiają się wyraźne sygnały w temperaturze przejścia, w drugim emisja jest znacznie zredukowana. W kolejnych cyklach sygnały te zanikają zupełnie. Można je zarejestrować do-



Rys. 96. Zależność gęstości EA od temperatury dla próbki 13a ($T_c = 88 \text{ K}$, $\Delta T_c = 3 \text{ K}$) dla czterech wartości prądu



Rys. 97. Zależność gęstości EA od temperatury dla próbki 20 ($T_c = 94 \text{ K}$, $\Delta T_c = 1.5 \text{ K}$) dla trzech wartości prądu

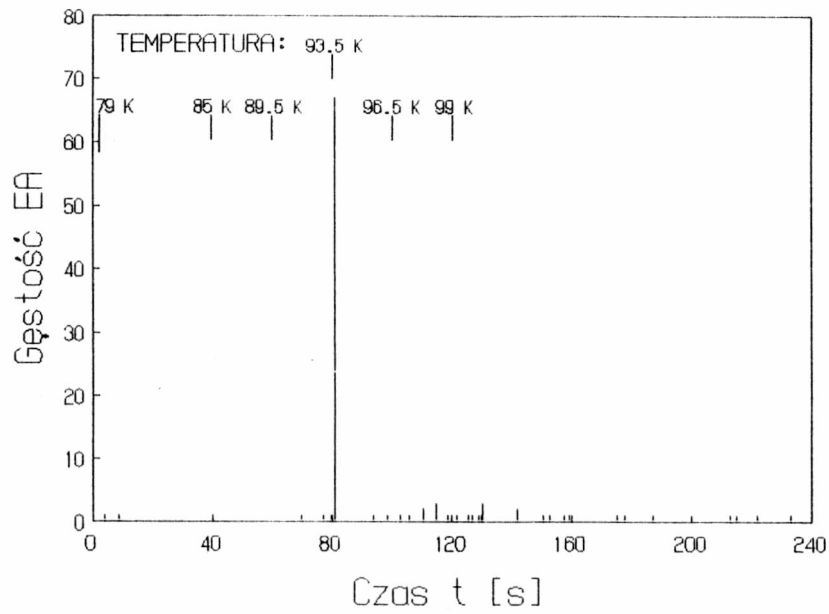


Rys. 98. Zależność gęstości EA od temperatury dla próbki 32 ($T_c=93.5\text{ K}$, $\Delta T_c=2\text{ K}$) dla trzech wartości prądu

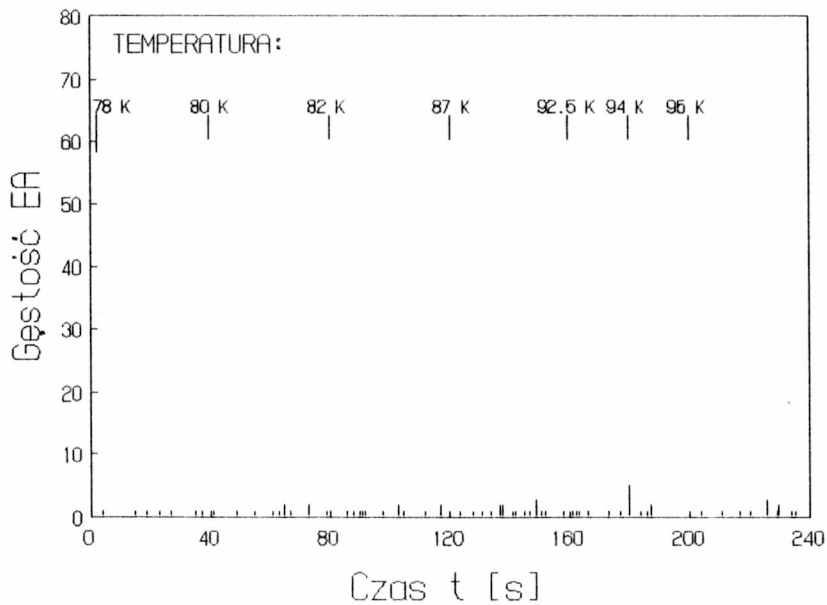
piero po ogrzaniu próbki do temperatury pokojowej i dokładnym wysuszeniu. Związane jest to z osadzaniem się wilgoci na próbce, co powoduje tłumienie sygnałów.

Te same prawidłowości były obserwowane podczas kilkunastu podobnych pomiarów. Dlatego, w każdym dalszym eksperymencie przestrzegane było dokładne suszenie próbek przed pomiarem.

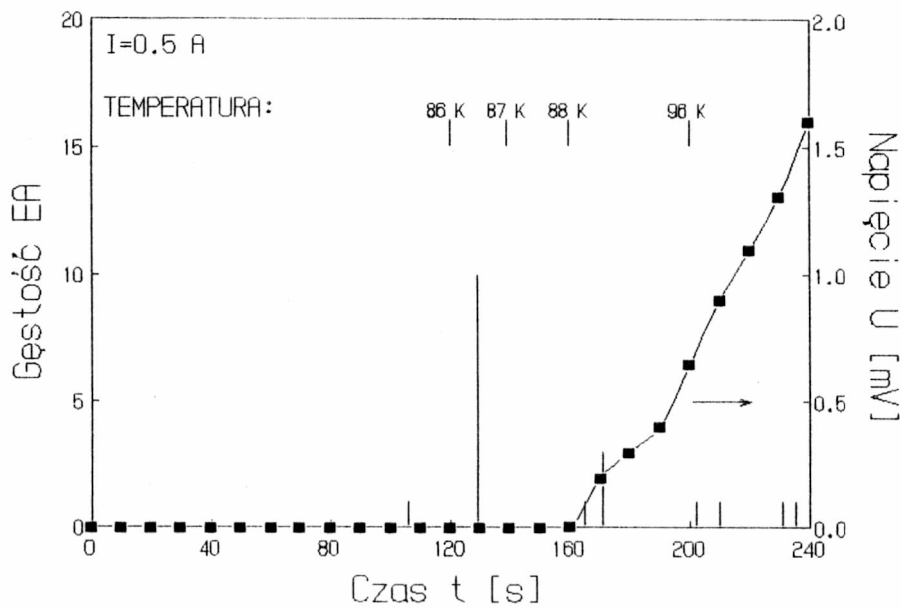
Kolejny eksperyment dotyczył pomiarów emisji akustycznej z tych samych próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ przy przepływie prądu stałego o wartościach mniejszych od krytycznej (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 5.0 A). Równocześnie z sygnałami gęstości EA rejestrowany był przebieg spadku napięcia na próbce. Rysunki 101-109 przedstawiają otrzymane rezultaty w funkcji czasu. Zaznaczono także wartości temperatury.



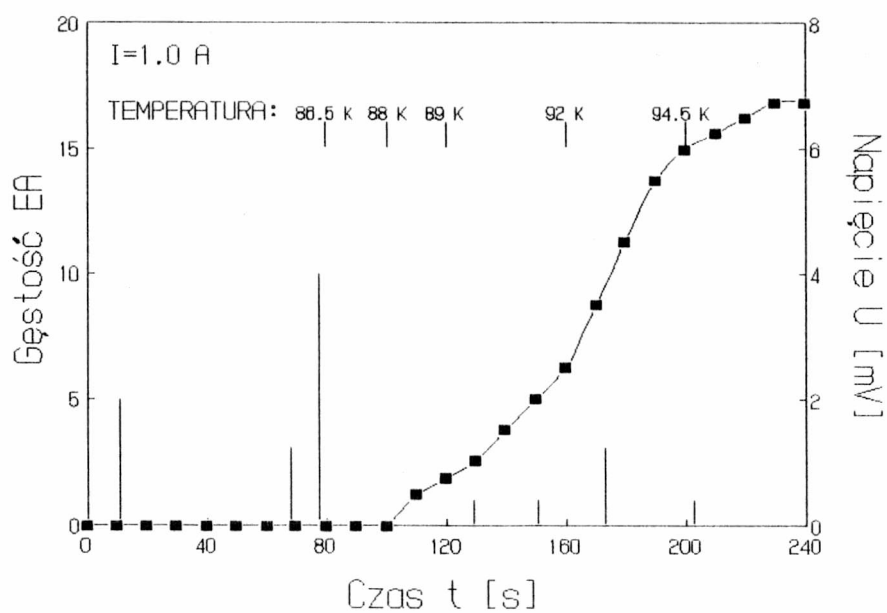
Rys. 99. Gęstość EA w pierwszym cyklu ogrzewania



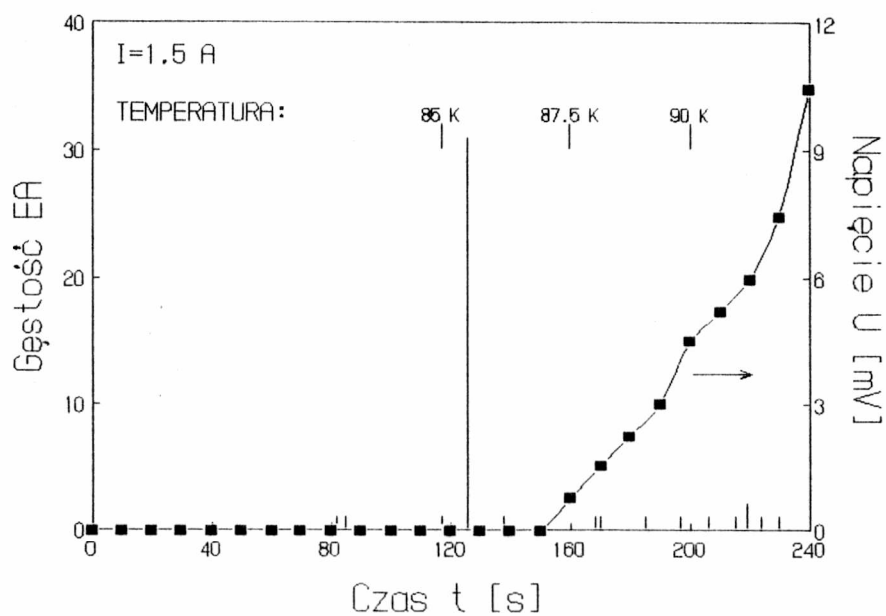
Rys. 100. Gęstość EA w drugim cyklu ogrzewania



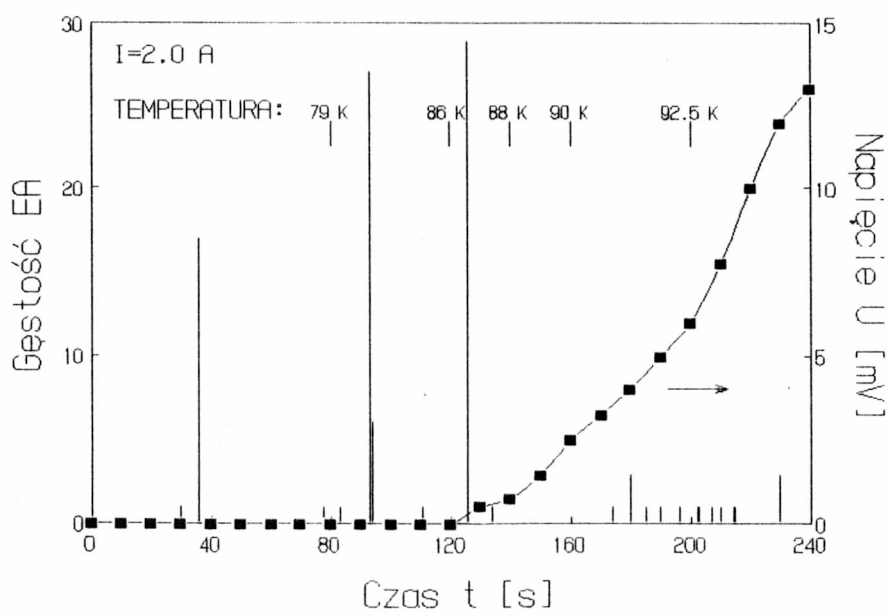
Rys. 101. Emisja akustyczna i spadek napięcia dla prądu 0.5 A



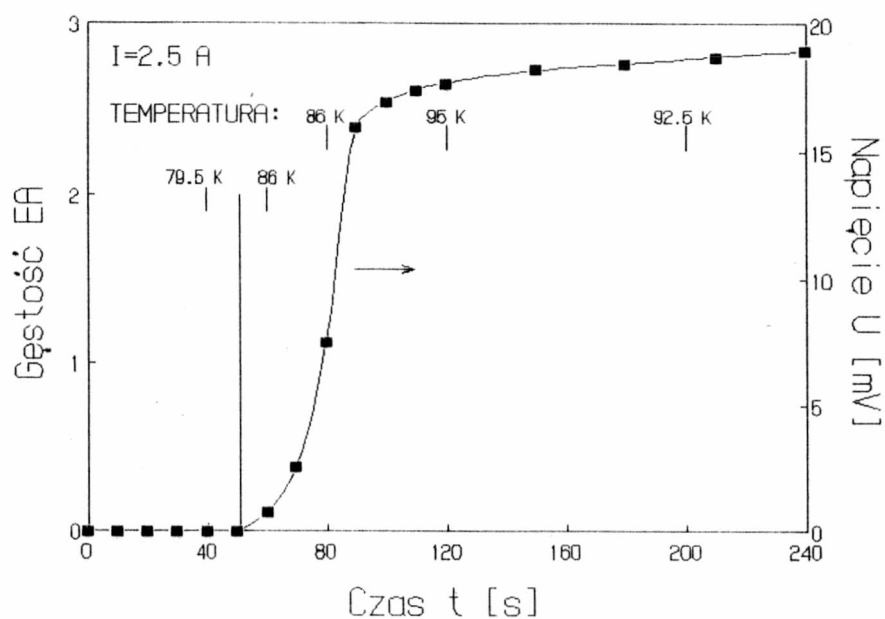
Rys. 102. Emisja akustyczna i spadek napięcia dla prądu 1.0 A



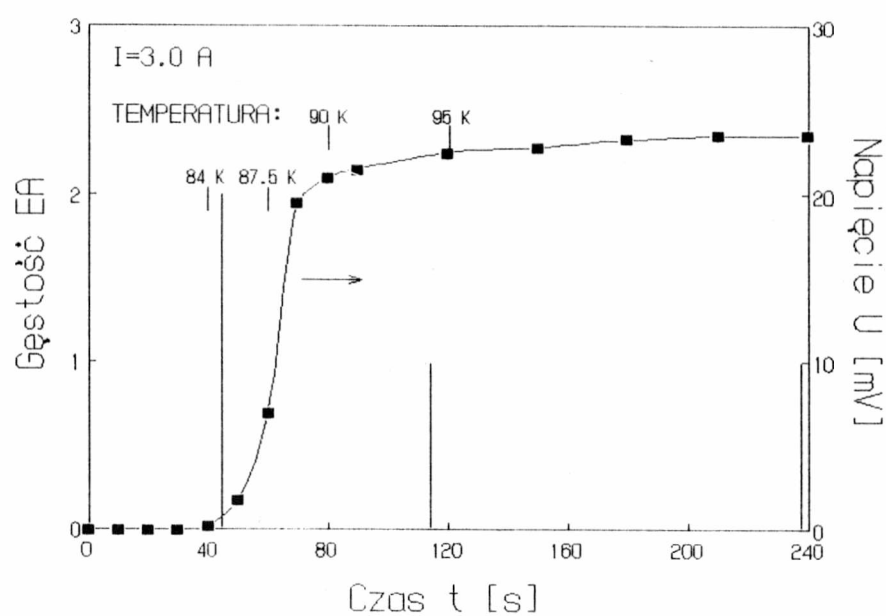
Rys. 103. Emisja akustyczna i spadek napięcia dla prądu 1.5 A



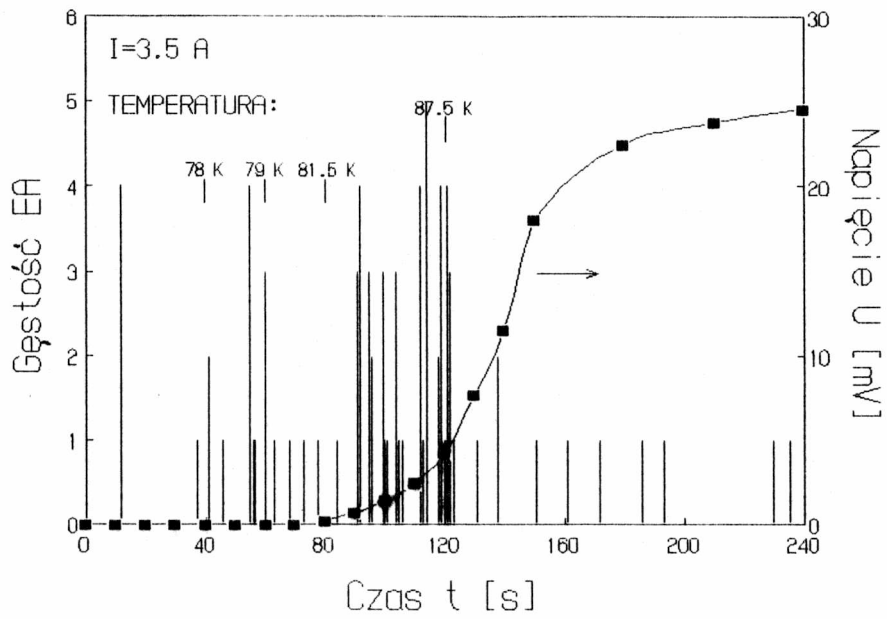
Rys. 104. Emisja akustyczna i spadek napięcia dla prądu 2.0 A



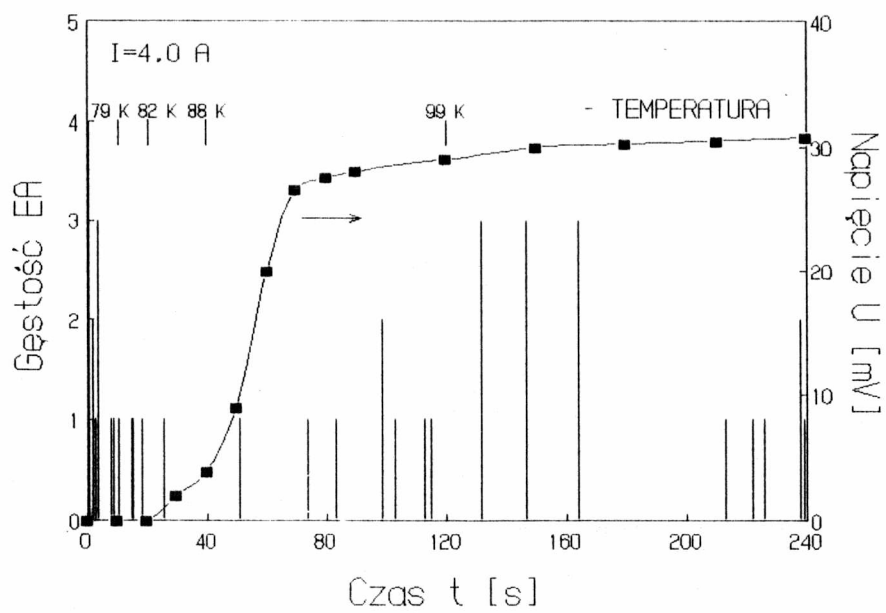
Rys. 105. Emisja akustyczna i spadek napięcia dla prądu 2.5 A



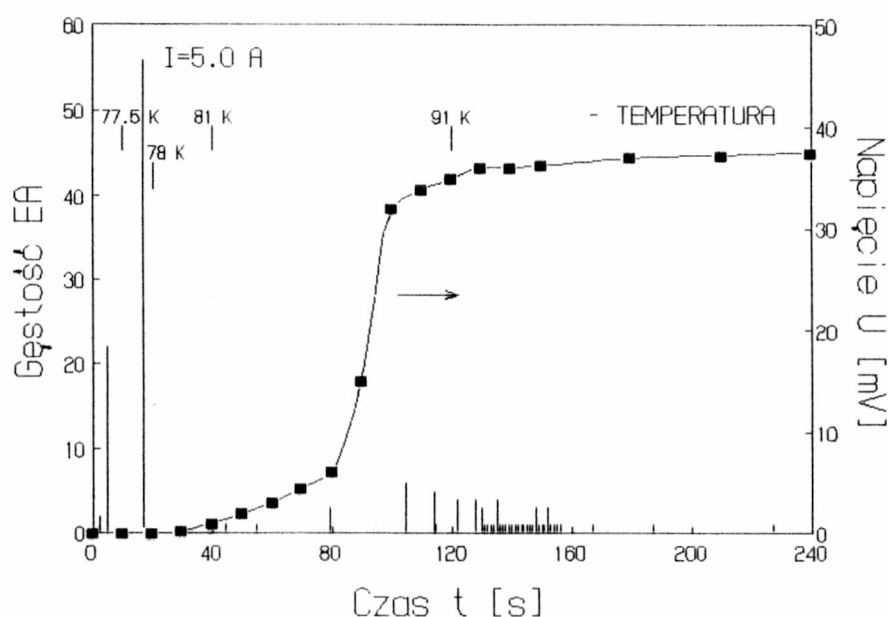
Rys. 106. Emisja akustyczna i spadek napięcia dla prądu 3.0 A



Rys. 107. Emisja akustyczna i spadek napięcia dla prądu 3.5 A



Rys. 108. Emisja akustyczna i spadek napięcia dla prądu 4.0 A



Rys. 109. Emisja akustyczna i spadek napięcia dla prądu 5.0 A

Prezentowane wyniki są w ogólnym charakterze zgodne z wynikami otrzymanymi dla przypadku bezprądowego. Sygnały akustyczne dla każdej wartości prądu pojawiają się w temperaturze nieco poprzedzającej wzrost spadku napięcia, przy czym dla $I \leq 3.0$ A temperatura ta jest stała (około 86 K), a obserwowane sygnały są pojedyncze (rys. 101-106). Dla wartości $I > 3.5$ A widać wyraźne przesunięcie impulsów w kierunku niższej temperatury (rys. 107-109). Stają się one bardziej rozmyte. Pojawiają się także pod koniec przejścia w stan normalny. Jest to skutkiem wzrostu znaczenia słabych złączy międzyziarnowych przy przepływie dużych prądów. Jednocześnie główna część sygnałów pojawia się nadal tuż przed przejściem. Widać to szczególnie wyraźnie w przypadku $I=5.0$ A (rys. 109).

Powyższe rezultaty są potwierdzeniem tego, że metoda EA jest istotnym uzupełnieniem badań nadprzewodników wysokotemperaturowych. Stwierdzone zostało generowanie fal akustycznych podczas przechodzenia nadprzewodnika do stanu normalnego pod wpływem wzrostu temperatury przy jednoczesnym przepływie prądu o wartości mniejszej od krytycznej. Ziemskie pole magnetyczne nie było kompensowane podczas pomiarów EA. Obserwowana emisja może być wyjaśniona oddziaływaniem sieci fluksoidów z siecią krystaliczną materiału, podobnie jak w nadprzewodnikach klasycznych (rozdz. 4.5).

Jednakże zarejestrowana została także emisja podczas przejścia w stan normalny próbki bez przepływu prądu. Wskazuje to, że obserwowana EA związana jest z przejściem fazowym nadprzewodnik-stan normalny, a nie z dynamiką stanu mieszanego. Obniżanie temperatury pojawiania się impulsów wraz ze wzrostem prądu byłoby wówczas związane z obniżaniem się wartości T_c . Konieczne są więc systematyczne badania EA i powiązanie jej z parametrami krytycznymi, głównie T_c i ΔT_c , także w obecności pola magnetycznego.

Powyższe wyniki uzupełnione zostały wstępnymi pomiarami sygnałów EA podczas wzrostu prądu przepływającego przez próbkę $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ od zera do wartości przekraczającej prąd krytyczny $I_c = 8.8 \text{ A}$, co odpowiada krytycznej gęstości prądu $j_c = 30.8 \text{ Acm}^{-2}$.

Próbka wycięta była w kształcie równoległoscianu o wymiarach $17.0 \times 6.2 \times 2.86 \text{ mm}^3$. Odległość między elektrodami napięciowymi wynosiła 10.5 mm . Elektrody prądowe wykonane były z pasty srebrnej w ten sposób, że obejmowały swoją powierzchnią całą powierzchnię końców próbki. Poddano je wygrzewaniu w temperaturze bliskiej topnieniu srebra w celu zwiększenia dyfuzji atomów srebra w głąb nadprzewodnika. Dawało to pewność, że badane przejście do stanu nad-

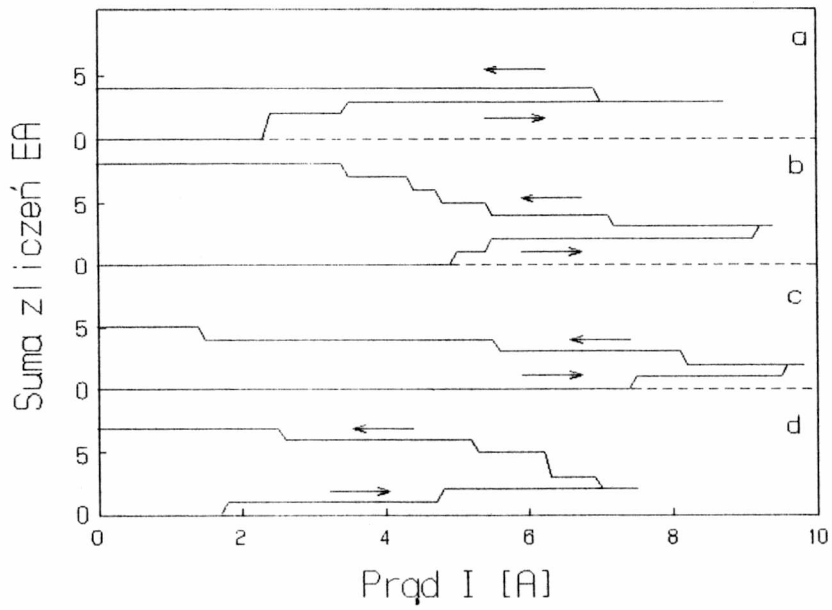
przewodnictwa nie następuje na skutek wzrostu temperatury styku elektroda-nadprzewodnik.

W centralnej części próbki nawiercono niewielki otwór, w którym umieszczono koniec termopary miedź-konstantan. Dzięki temu możliwe było kontrolowanie temperatury próbki podczas eksperymentu. Nie zaobserwowano wzrostu temperatury, nawet po dość znacznym przekroczeniu prądu krytycznego, co mogło zaburzać warunki pomiaru.

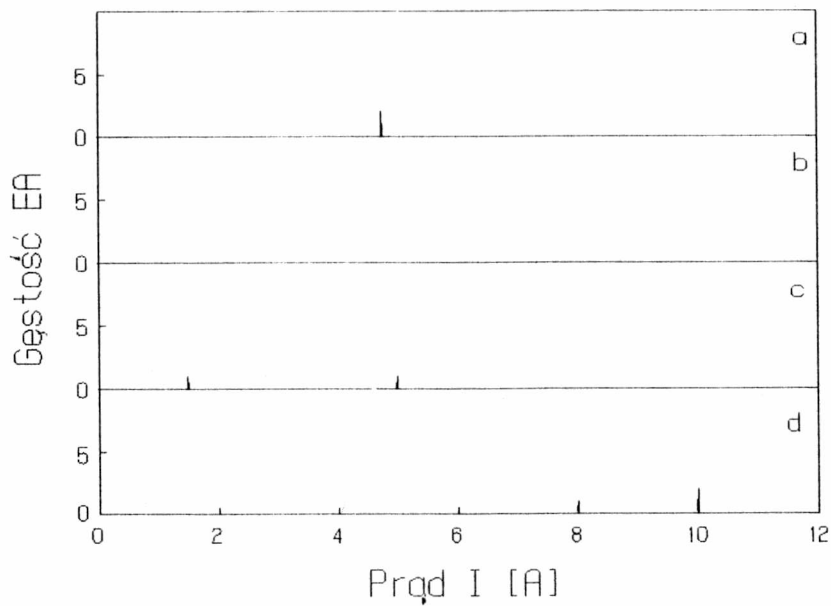
Wyniki obserwacji sumy zliczeń sygnałów EA podczas czterech różnych pomiarów przedstawione są na rys. 110. Sygnały rejestrowane były zarówno podczas wzrostu prądu jak i obniżania. Otrzymane rezultaty można porównać z analogicznymi dla nadprzewodnika klasycznego NbTi (rys. 43-44). Widać, że dla $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ emisja akustyczna podczas osiągnięcia prądu krytycznego praktycznie nie istnieje.

Zostało to potwierdzone przez rejestrację gęstości impulsów EA podczas wzrostu prądu (rys. 111). Tu również sygnały akustyczne praktycznie nie są obserwowane, nawet dla prądów zbliżonych do krytycznego.

Opisane powyżej oba rodzaje pomiarów EA w funkcji prądu w ustalonej temperaturze 77 K i ziemskim polu magnetycznym zostały powtórzone wielokrotnie. W każdym przypadku wynik był taki sam - sygnały akustyczne praktycznie nie były obserwowane. Maksymalna suma zliczeń impulsów w żadnym z pomiarów nie przekroczyła wartości 10. Zarejestrowane nieliczne sygnały mogły być spowodowane drobnymi zakłóceniami układu pomiarowego.



Rys. 110. Zależność sumy zliczeń impulsów EA od prądu (cztery niezależne pomiary)



Rys. 111. Zależność gęstości impulsów EA od prądu (cztery niezależne pomiary)

5.7.2. Emisja akustyczna dla próbek różniących się mikrostrukturą

Jeżeli zjawisko EA związane jest z przejściem nadprzewodnik-stan normalny, to należy spodziewać się, że dla próbek różniących się parametrami nadprzewodzącymi i mikrostrukturą, zależności EA od temperatury także będą się różnić w sposób istotny [215].

W eksperymencie użyto próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, których syntezę wykonano jak w rozdziale 5.6 (tab. 18). Po spieczeniu próbki poddano obróbce mechanicznej, aby uzyskać kształt prostopadłościenny oraz naniesiono elektrody prądowe i napięciowe z pasty srebrnej. Proces wygrzewania kontaktów (powyżej 800°C) i proces dotleniania (około 600°C) zostały połączone w jednym etapie schładzania.

Na podstawie analizy dyfrakcji rentgenowskiej określono skład fazowy próbek, obliczono stałe sieciowe podstawowej fazy ortorombowej $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ i oszacowano indeks tlenowy. Wykonano także zdjęcia mikroskopowe przełamów poszczególnych próbek. Wyniki te były zgodne z uzyskanymi w rozdz. 5.6.

W ramach badań właściwości fizycznych próbek przeprowadzono:

- 1) pomiary magnetycznego przejścia fazowego,
- 2) pomiary rezystancyjnego przejścia fazowego dla prądu pomiarowego $I_p = 5 \text{ mA}$,
- 3) pomiary prądów krytycznych w temperaturze 77 K ,
- 4) pomiary rezystancyjnego przejścia fazowego dla różnych prądów pomiarowych $I_p < I_c$,
- 5) pomiary zależności prądu krytycznego od zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze 77 K .

Ważniejsze rezultaty zestawione zostały w tab. 25 i 26.

Tabela 25

Część rzeczywista podatności magnetycznej χ' oraz parametry krytyczne dla próbek spiekanych w różnych temperaturach T_s . T_{cM} , ΔT_{cM} i T_{pc} - temperatura krytyczna, szerokość i temperatura początku przejścia magnetycznego, T_{cR} i ΔT_{cR} - temperatura krytyczna i szerokość przejścia rezystancyjnego, j_c - krytyczna gęstość prądu. Temperatura początku przejścia rezystancyjnego była dla każdej próbki równa T_{pc} .

T_{sp} [°C]	χ' (77K) (SI)	T_{cM} [K]	ΔT_{cM} [K]	T_{cR} [K]	ΔT_{cR} [K]	j_c [Acm ⁻²]	T_{pc} [K]
940	-0.56	90.5	5.0	91.5	3.5	19.9	93.5
960	-0.67	93.0	3.5	93.0	2.5	40.2	94.0
980	-0.63	92.5	3.5	92.5	2.5	37.5	94.0
1000	-0.31	89.5	6.0	91.0	4.5	12.7	94.0

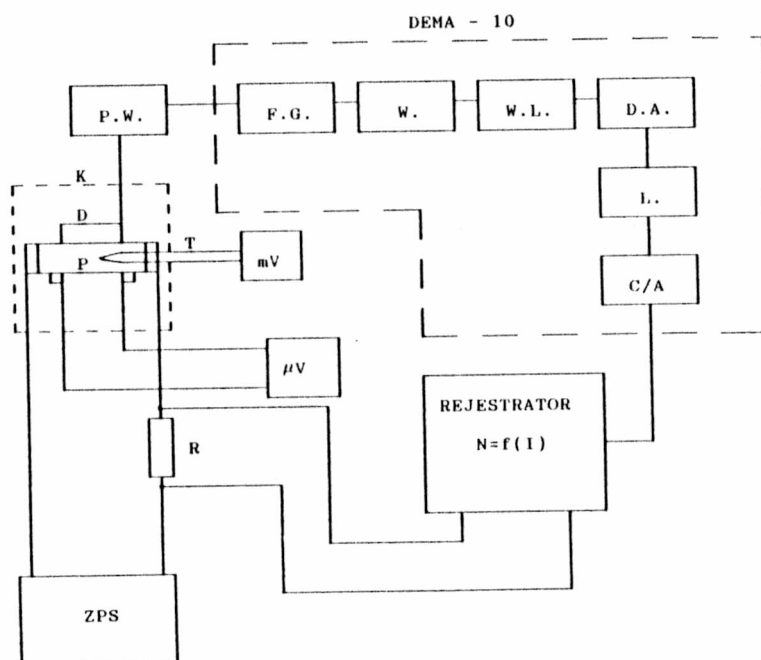
Tabela 26

Rezystancyjne parametry krytyczne w zależności od natężenia prądu. I_T - prąd pomiarowy.

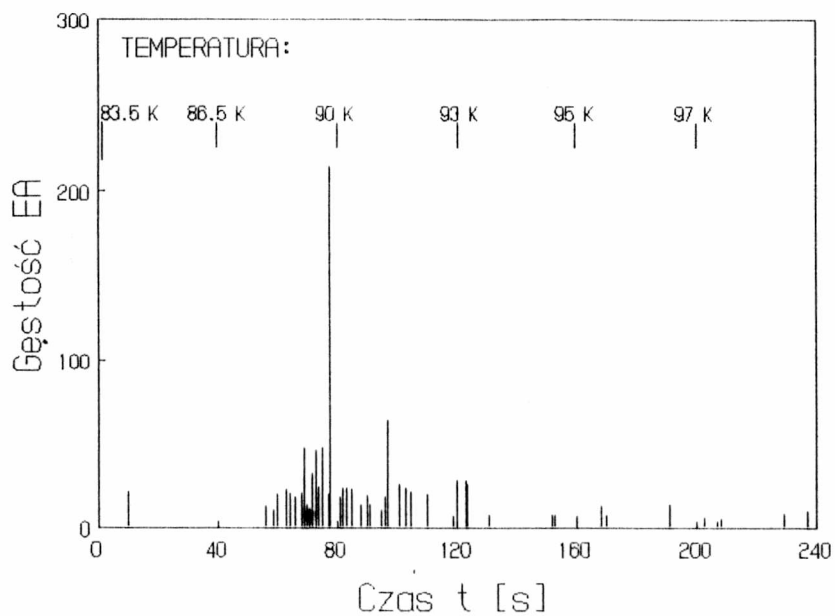
T_{sp} [°C]	I_T [A]	T_{cR} [K]	ΔT_{cR} [K]
940	0.5	90.5	5.5
	1.0	90.0	6.0
960	0.5	92.0	4.5
	1.0	91.0	5.5
980	1.0	91.5	4.5
	2.0	91.0	5.5
	3.0	90.5	6.5
1000	0.3	90.5	5.5
	0.5	90.0	6.0

Do badań EA wykorzystano analizator emisji akustycznej typu EA-3 wykonany w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie. Analizator sprzężony był z komputerem. Detektor stanowił czujnik piezoelektryczny PZT o częstotliwości rezonansowej 0.8 MHz. Schemat blokowy układu pomiarowego przedstawiono na rys. 112.

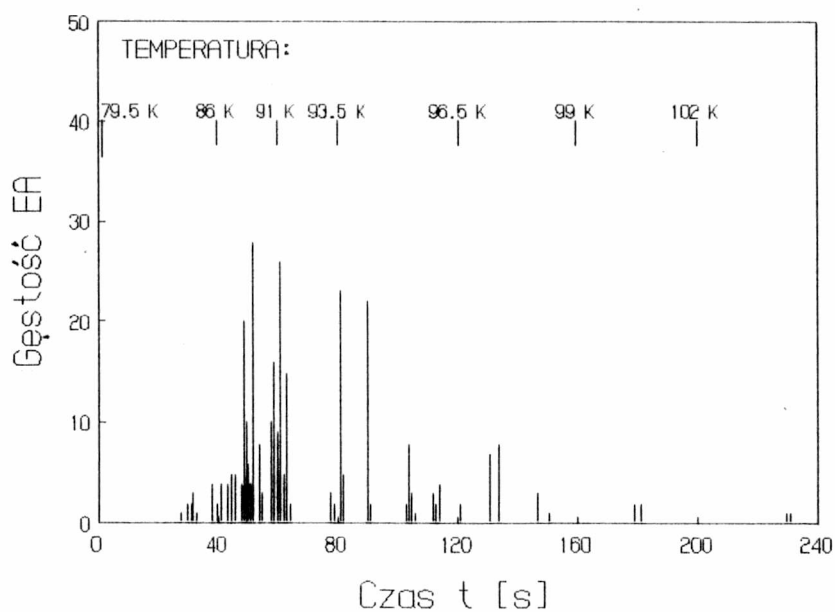
Pomiary EA były wielokrotnie powtarzane w celu uniknięcia przypadkowych zakłóceń. Na rysunkach 113-120 zamieszczono najbardziej reprezentatywne wyniki z każdego pomiaru. Głównym kryterium poprawności wyniku była jego powtarzalność.



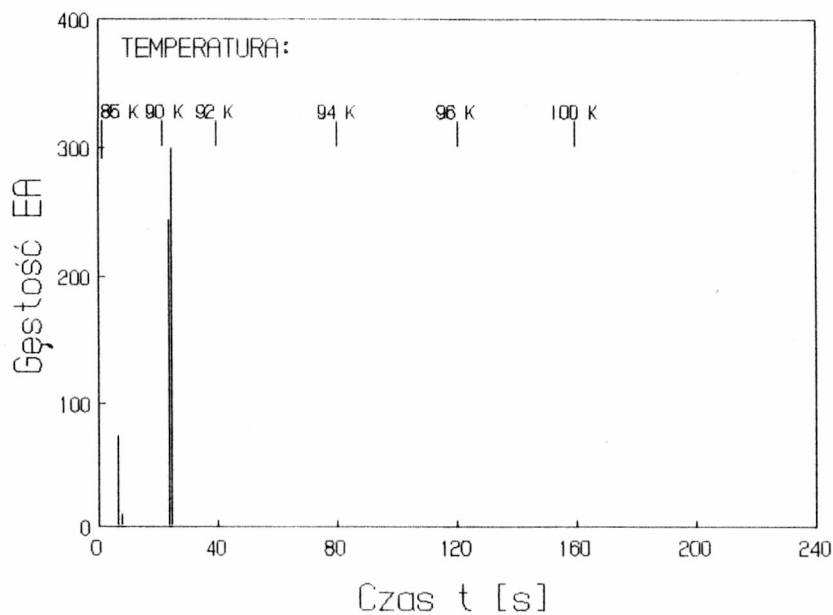
Rys. 112. Schemat układu do pomiaru EA w przejściu prądowym.
PW-przedwzmacniacz, FG-filtrgórnoprzepustowy, W - wzmacniacz, WL-wzmacniaczliniowy, DA - dyskryminator amplitudowy, L-licznik, C/A - przetwornik cyfrowo-analogowy, K - kriostat, P - próbka, T - termopara, D - detektor, ZPS - stabilizowany zasilacz prądu stałego



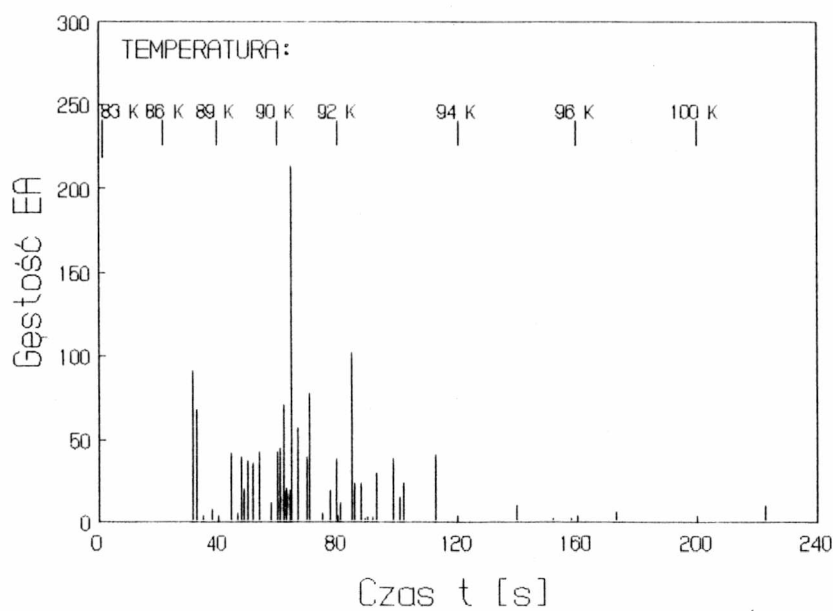
Rys. 113. Emisja akustyczna w funkcji temperatury dla próbki spiekanej w 940°C (stan bezprądowy)



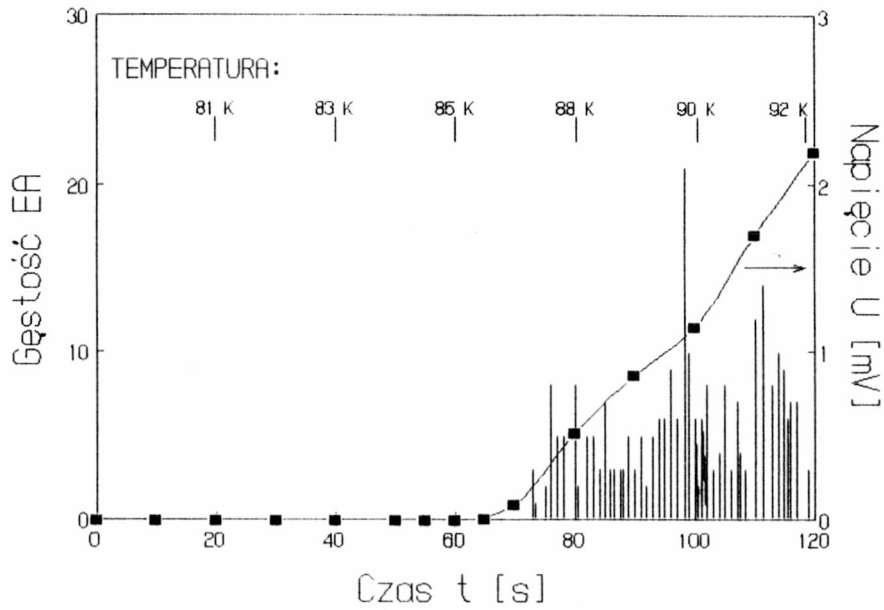
Rys. 114. Emisja akustyczna w funkcji temperatury dla próbki spiekanej w 960°C (stan bezprądowy)



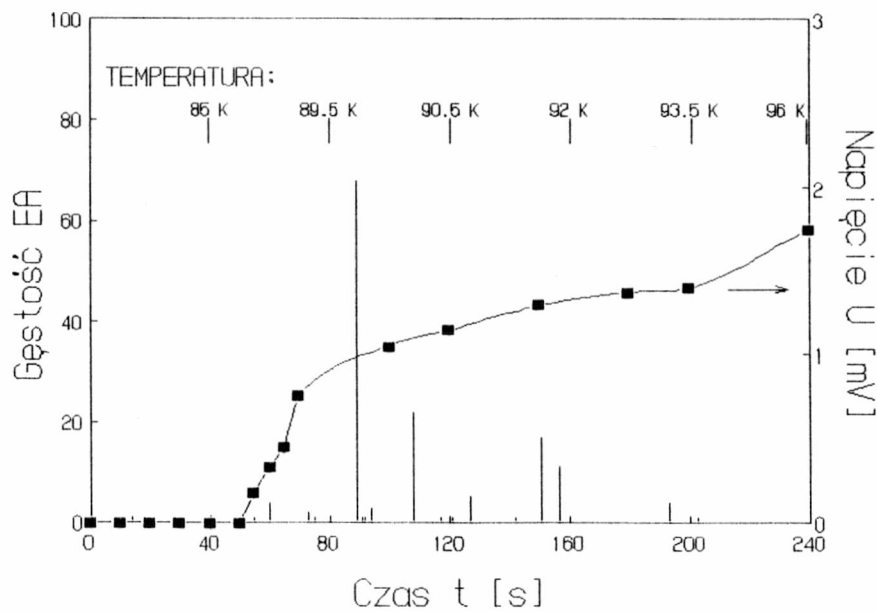
Rys. 115. Emisja akustyczna w funkcji temperatury dla próbki spiekanej w 980°C (stan bezprądowy)



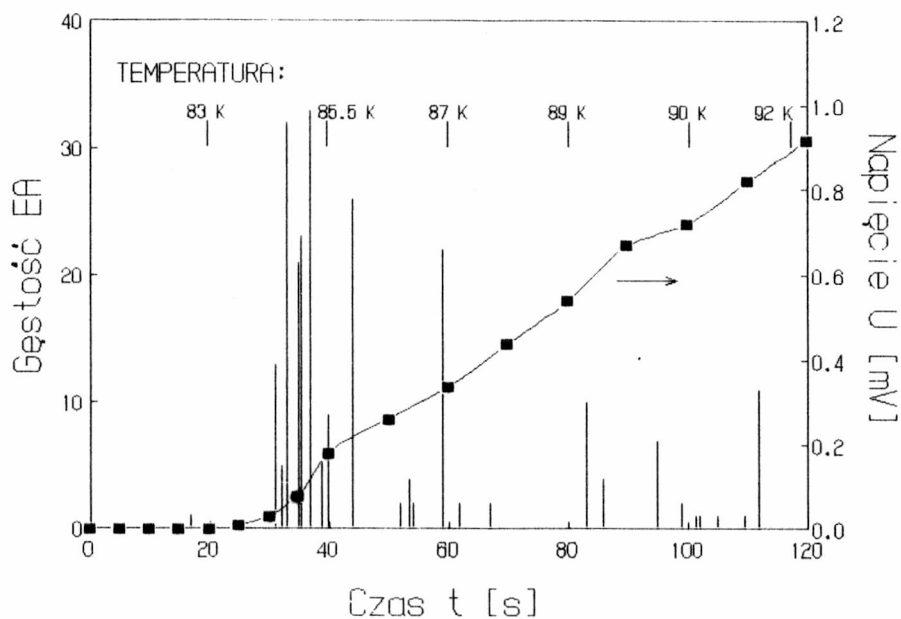
Rys. 116. Emisja akustyczna w funkcji temperatury dla próbki spiekanej w 1000°C (stan bezprądowy)



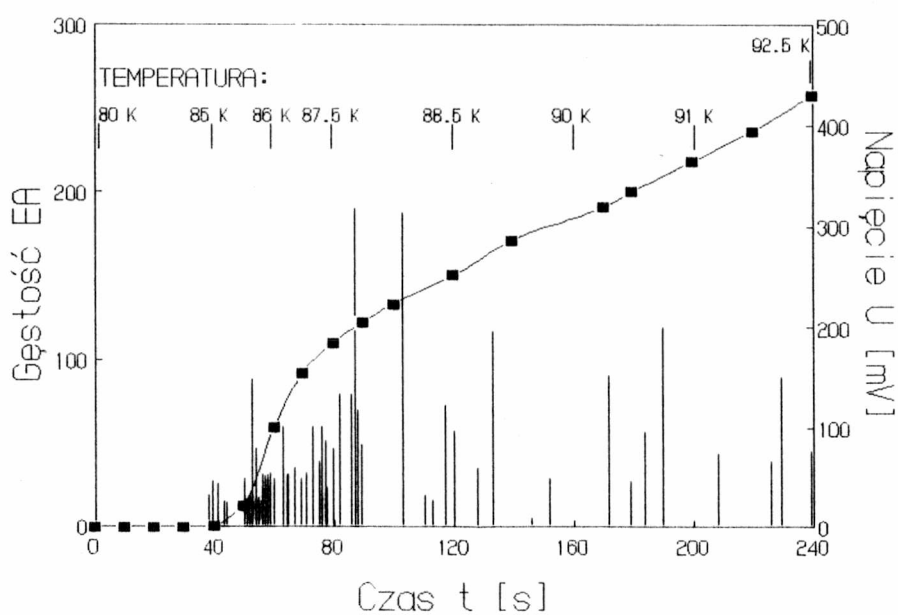
Rys. 117. Emisja akustyczna w funkcji temperatury dla próbki spiekanej w 940°C ($I=0.5$ A)



Rys. 118. Emisja akustyczna w funkcji temperatury dla próbki spiekanej w 980°C ($I=1.0$ A)



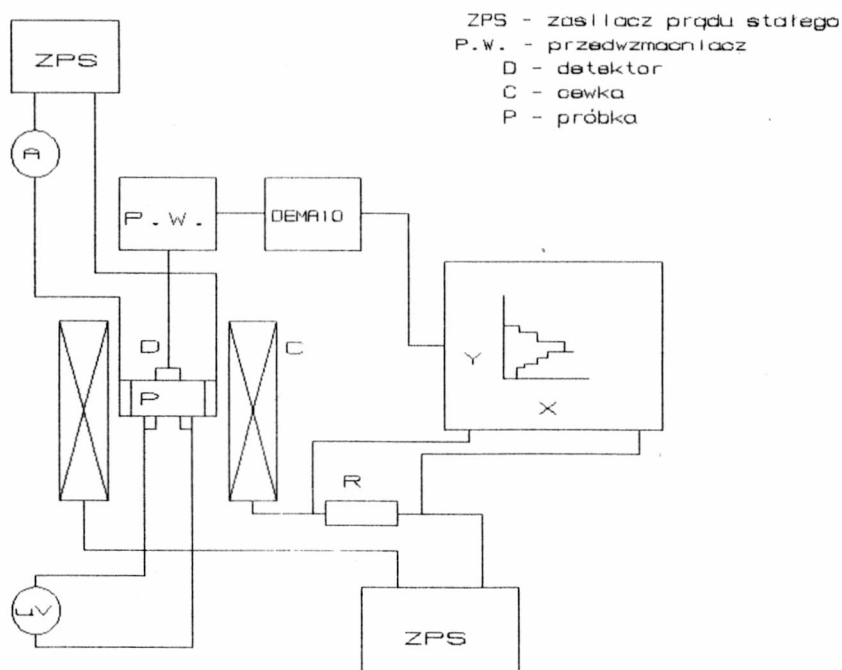
Rys. 119. Emisja akustyczna w funkcji temperatury dla próbki spiekanej w 980°C ($I=3.0$ A)



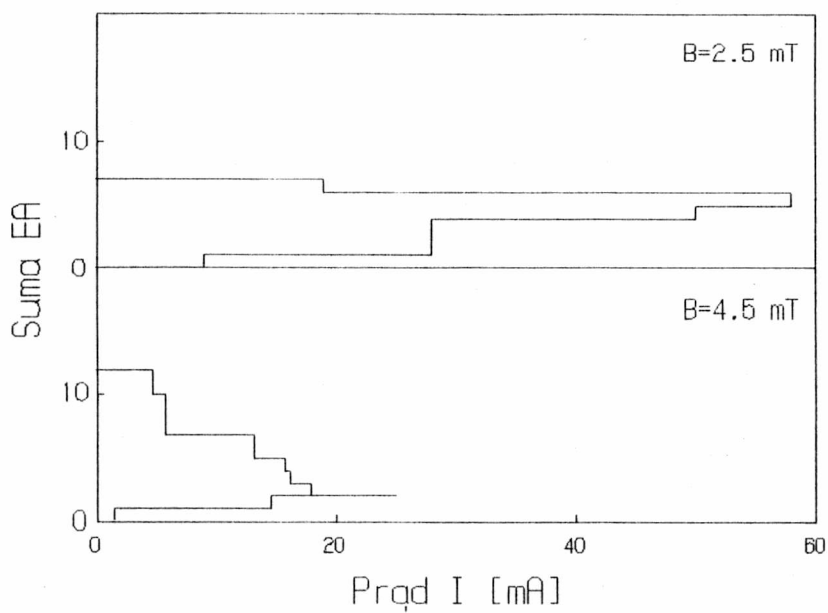
Rys. 120. Emisja akustyczna w funkcji temperatury dla próbki spiekanej w 1000°C ($I=0.5$ A)

5.7.3. EA w obecności zewnętrznego pola magnetycznego

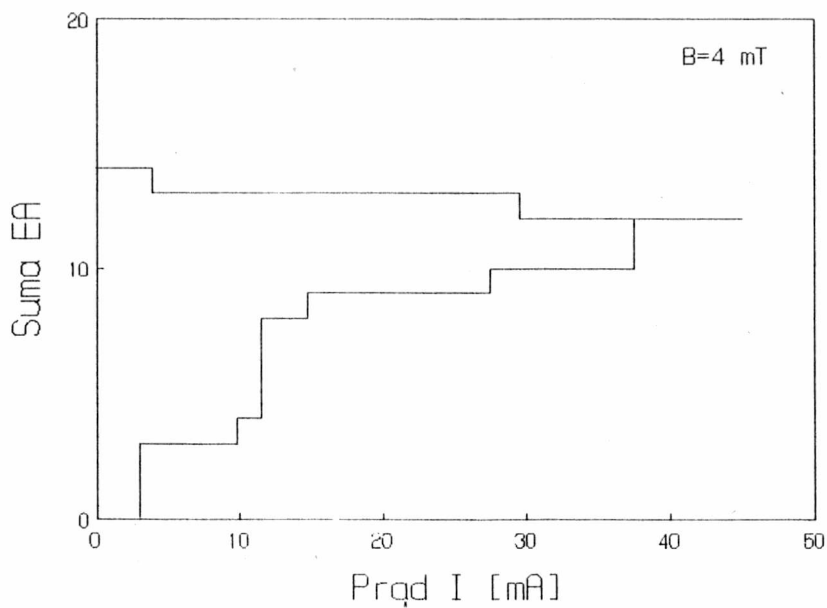
Układ do pomiaru EA podczas przejścia prądowego w obecności zewnętrznego pola magnetycznego przedstawiono na rys. 121. Stosowane pola były stosunkowo niskie, maksymalna indukcja magnetyczna nie przekraczała 10 mT. Wartość ta jest porównywalna z indukcją magnetyczną dolnego pola krytycznego dla $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x}$. Uzyskane rezultaty przedstawione są na rys. 122-126.



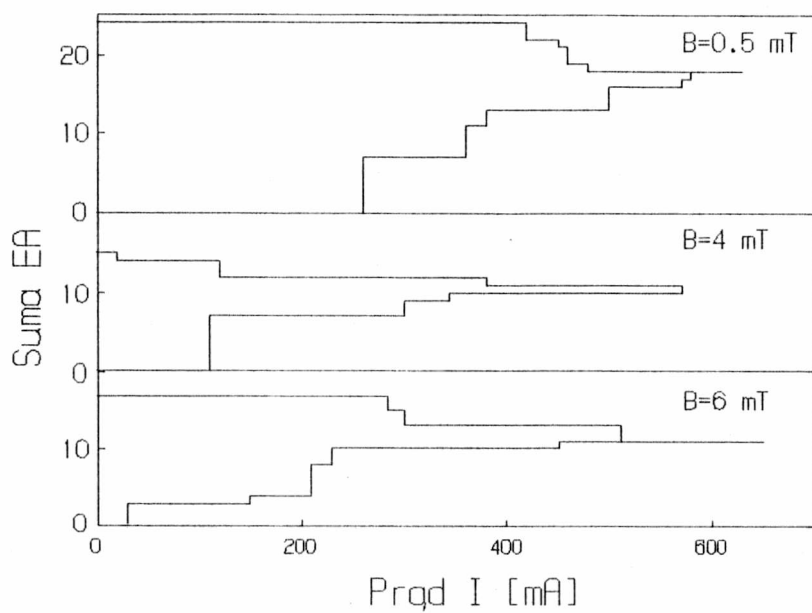
Rys. 121. Układ do pomiaru EA podczas przejścia prądowego w obecności zewnętrznego pola magnetycznego



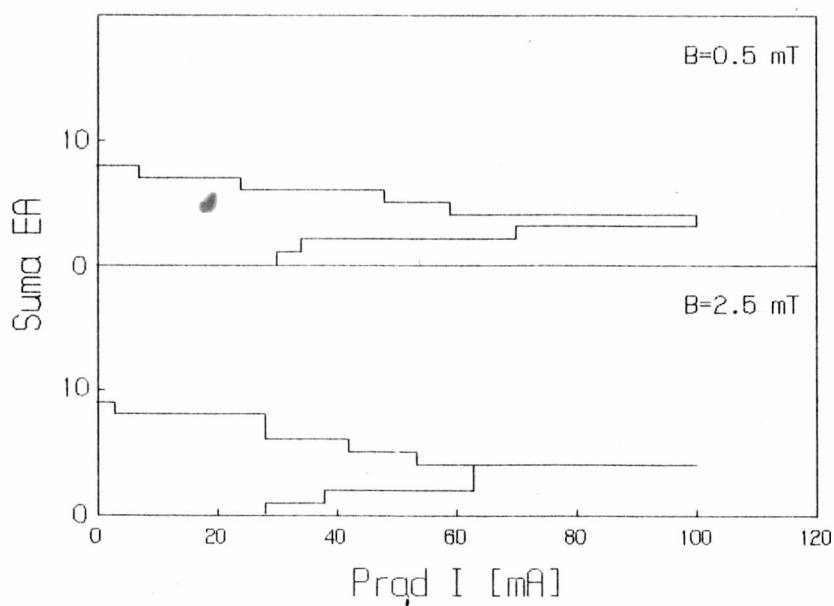
Rys. 122. Emisja akustyczna w funkcji prądu dla próbki spiekanej w 940°C dla indukcji pola magnetycznego 2.5 mT i 4.5 mT



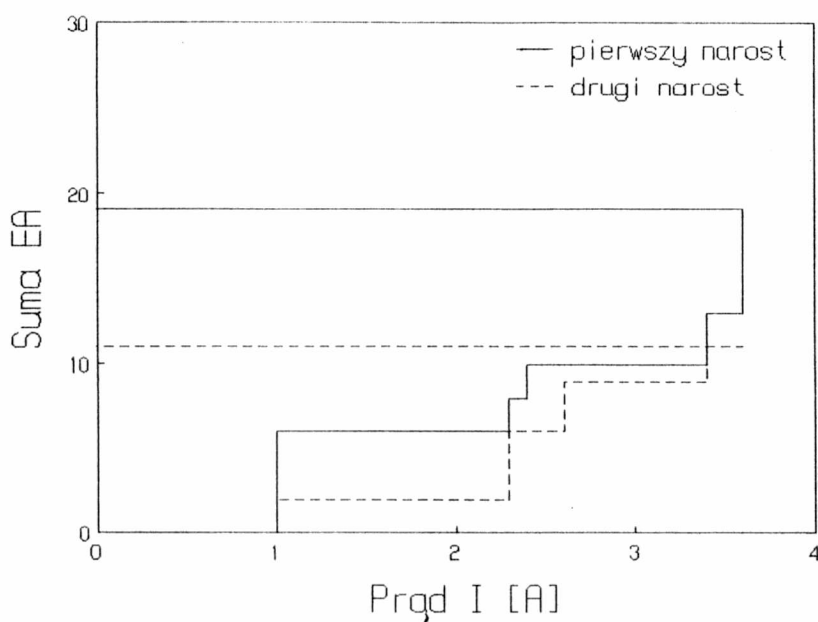
Rys. 123. Emisja akustyczna w funkcji prądu dla próbki spiekanej w 960°C dla indukcji pola magnetycznego $B=4.0 \text{ mT}$



Rys. 124. Emisja akustyczna w funkcji prądu dla próbki spiekanej w 980°C dla indukcji pola magnetycznego 0.5 T, 4.0 mT i 6.0 mT



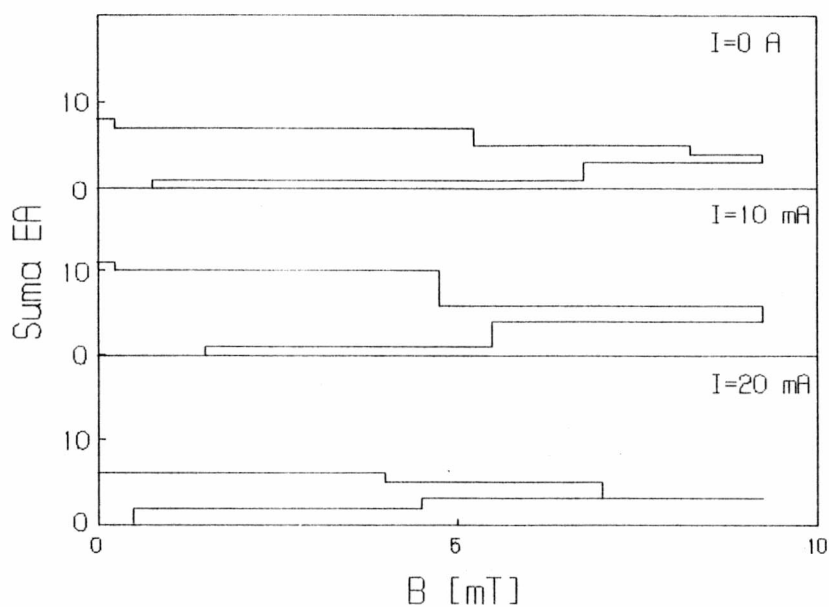
Rys. 125. Emisja akustyczna w funkcji prądu dla próbki spiekanej w 1000°C dla indukcji pola magnetycznego 0.5 mT i 2.5 mT



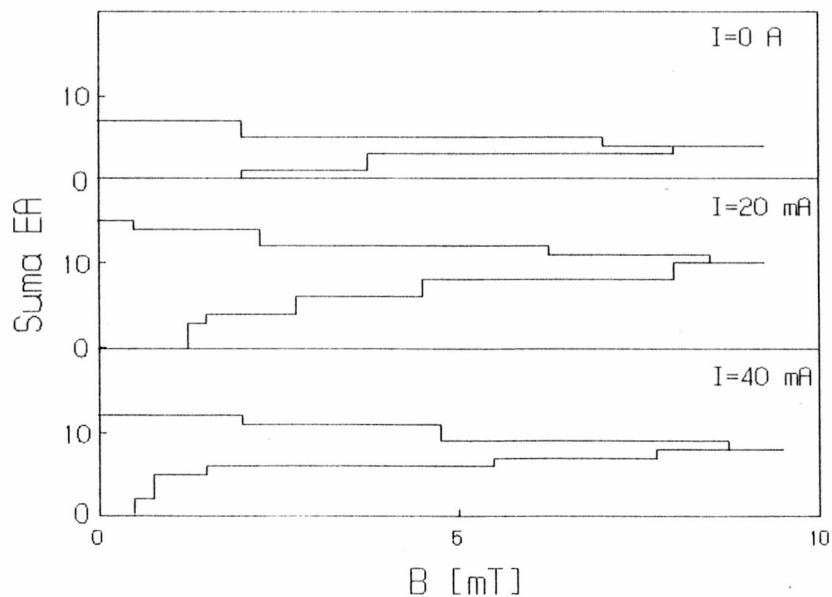
Rys. 126. Emisja akustyczna w funkcji prądu dla próbki spiekanej w 980°C bez zewnętrznego pola magnetycznego (linia ciągła - pierwszy, linia przerywana - drugi cykl wzrostu prądu)

5.7.4. EA w funkcji prądu i pola zewnętrznego

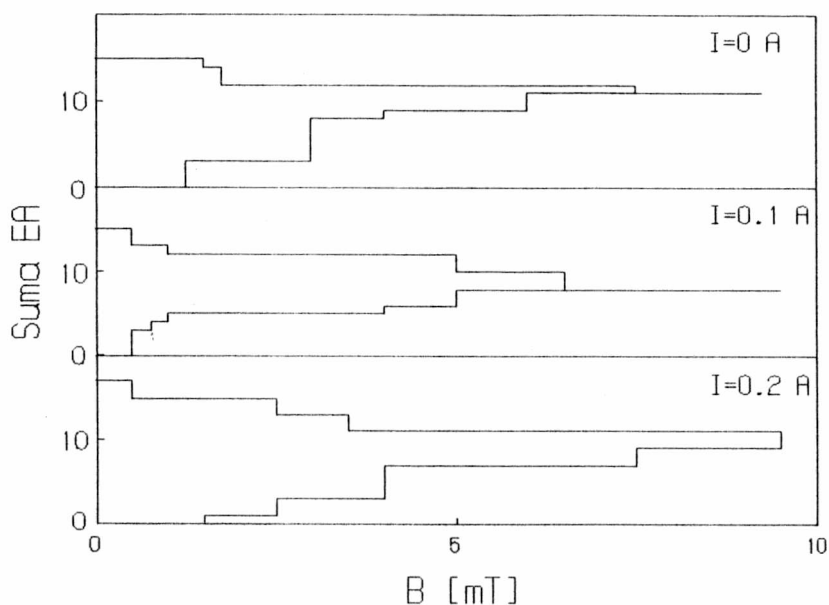
Na rysunkach 127-129 pokazane są wyniki rejestracji sygnałów EA w funkcji indukcji zewnętrznego pola magnetycznego przy przepływie prądu o różnych wartościach dla kilku próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. We wszystkich pomiarach liczba zliczeń impulsów była bardzo mała, podobnie jak w przypadku pomiarów emisji akustycznej w nieobecności pola magnetycznego.



Rys. 127. Emisja akustyczna w funkcji indukcji zewnętrznego pola magnetycznego dla próbki spiekanej w 940°C dla prądu 0, 10 i 20 mA



Rys. 128. Emisja akustyczna w funkcji indukcji zewnętrznego pola magnetycznego dla próbki spiekanej w 960°C dla prądu 0, 20 i 40 mA



Rys. 129. Emisja akustyczna w funkcji indukcji zewnętrznego pola magnetycznego dla próbki spiekanej w 1000°C dla prądu 0, 0.1 i 0.2 A

5.7.5. Podsumowanie badań EA

W procesie preparatyki uzyskano próbki różniące się właściwościami fizykochemicznymi: strukturą krystalochemiczną, czystością fazową, mikrostrukturą, wartością podatności magnetycznej, temperaturą krytyczną i szerokością przejścia magnetycznego, temperaturą krytyczną i szerokością przejścia oporowego, krytyczną gęstością prądu, parametrami fizycznymi w polu magnetycznym.

Z wymienionymi różnicami własności fizykochemicznych wyraźnie związany jest charakter emisji akustycznej. Rozkład temperaturowy sygnałów EA wskazuje na ich występowanie w bezpośredniej bliskości temperatury krytycznej. W przypadku przejścia temperaturowego bez

przepływu prądu przez próbkę sygnały EA pojawiają się w temperaturze bliskiej wartości T_c określonej przejściem magnetycznym. Gdy przez próbkę płynie prąd, pierwsze sygnały EA pojawiają się wraz z początkiem wychodzenia ze stanu nadprzewodnictwa w momencie wzrostu napięcia. Im większa szerokość przejścia tym większy przedział temperatury, w którym występują sygnały EA.

Gęstość zliczeń EA dla przejścia temperaturowego związane są z jakością materiału nadprzewodzącego. W stanie bezprądowym sygnały EA są małe i położone bardzo blisko siebie, natomiast przy przepływie prądu impulsy EA występują w kilku różnych temperaturach. Ma to związek z szybkością wychodzenia ze stanu nadprzewodnictwa poszczególnych obszarów próbki, a więc i z szerokością przejścia stan normalny-nadprzewodnictwo, którą to szerokość powiększa przepływ prądu.

Najbardziej skupionym rozkładem temperaturowym sygnałów EA i największą liczbą zliczeń w przejściu prądowym charakteryzują się próbki spiekane w 960°C i 980°C . Są to jednocześnie próbki o najlepszych własnościach nadprzewodzących i podobnej mikrostrukturze.

Suma zliczeń sygnałów EA podczas przejścia prądowego jest bardzo mała (kilkaset razy mniejsza niż dla przejścia temperaturowego). Dla nadprzewodników klasycznych drugiego rodzaju wynosiła ona kilka tysięcy (rys. 43-44) [137]. Pomiar EA podczas dwukrotnego kolejnego cyklu narostu i spadku prądu bez przekroczenia wartości krytycznej wykonany dla próbki spiekanej w 980°C potwierdza zjawisko zamrażania fluksoidów po pierwszym naroście prądu jak w nadprzewodnikach klasycznych drugiego rodzaju (rys. 126). Jest ono jednak o wiele mniej wyraźne. Świadczy to o bardzo nikłej aktywacji sieci fluksoidów.

W przypadku obecności zewnętrznego pola magnetycznego intensywność EA jest mniejsza niż w polu zerowym. Pole magnetyczne nie tylko bardzo słabo uaktywnia sieć fluksoidów, ale powodując znaczny spadek wartości prądu krytycznego, zmniejsza sumę EA.

Zaobserwowanie bardzo małej sumy zliczeń sygnałów EA podczas przejścia prądowego oraz wyraźna EA w przejściu temperaturowym w stanie bezprądowym nie pozwalają na taką samą interpretację przyczyn występowania tego zjawiska jak w przypadku nadprzewodników klasycznych. Ma to niebagatelne znaczenie dla dyskusji dotyczącej przyczyn ograniczeń krytycznych gęstości prądów transportu w maszynych nadprzewodnikach wysokotemperaturowych.

W niektórych pomiarach można zaobserwować jeszcze jedną grupę impulsów w temperaturze, w której próbka osiąga rezystancję stanu normalnego. Sygnały te są zależne od szybkości zmian temperatury i podlegają większym zmianom statystycznym (przypadkowym) ze względu na ziarnisty charakter mikrostruktury badanych materiałów.

Z większą szerokością przejścia próbki spiekanej w 1000°C można też wiązać fakt że sygnały EA są bardziej rozproszone. Przejście w stan normalny zachodzi niezależnie w poszczególnych ziarnach o różnych składach i indeksach tlenowych, stąd przyczynek od każdego z nich daje impulsy w dużym przedziale temperatury. Natomiast próbka spiekana w 960°C jest o wiele bardziej jednorodna, przez co impulsy EA w funkcji temperatury są bardziej skupione. Wnioski te potwierdzone są przez wcześniej opisane badania rentgenograficzne, mikroskopowe, magnetyczne i rezystancyjne.

6. ANALIZA WYNIKÓW I WNIOSKI KOŃCOWE

Badania przedstawione w pracy miały za zadanie określenie przyczyn ograniczeń krytycznej gęstości prądu j_c w polikrystalicznych spiekach $YBa_2Cu_3O_x$, otrzymywanych poprzez powszechnie stosowaną metodę reakcji w ciele stałym. Celem nie było otrzymanie materiałów o maksymalnie wysokich wartościach j_c , lecz wskazanie najważniejszych mechanizmów wpływających na ten parametr krytyczny. Wykonane badania miały dać fizyczne, chemiczne i technologiczne podstawy doświadczalne dla dalszych prac optymalizujących technologię nadprzewodników $YBa_2Cu_3O_x$, co jest istotne dla zastosowań praktycznych, zwłaszcza w postaci przewodów drutowych, ale też cienkich i grubych warstw.

Badania ograniczone zostały do polikrystalicznych masywnych próbek $YBa_2Cu_3O_x$, otrzymywanych w ogólnie przyjęty sposób przy użyciu handlowych związków wyjściowych: tlenków miedzi i itru oraz węgla baru. Jedyną próbę polepszenia czystości materiału stanowiło zastąpienie $BaCO_3$ przez nadtlenek BaO_2 . Nie przyniosło to jednak spodziewanych rezultatów. Całość preparatyki wykonywana była we własnym zakresie. Jej przebieg ustalony został na podstawie pierwszych doniesień literaturowych i własnych prac wstępnych. Istotnym szczegółem jest zastąpienie procesu schładzania próbek w strumieniu czystego tlenu przez zastosowanie atmosfery powietrza i dodatkowe wygrzewanie materiału w $620^{\circ}C$. W tej temperaturze następuje największy wzrost indeksu tlenowego, który jako główny czynnik decyduje o właściwościach nadprzewodzących $YBa_2Cu_3O_x$. Pozwoliło to ominąć uciążliwe i niebezpieczne prace z gazowym tlenem bez obniżenia jakości próbek.

Kontrola materiału prowadzona była przez analizę rentgenograficzną, mikroskopię elektronową, pomiary podatności magnetycznej i rezystancji w funkcji temperatury. Umożliwiło to kontrolę czystości fazowej otrzymywanych próbek i określać parametry właściwości fizycznych (jednofazowość przejścia nadprzewodzącego, magnetyczną i rezystancyjną temperaturę przejścia i szerokość przejścia, podatność magnetyczną w stanie Meissnera, rezystancję stanu normalnego).

Główną część prac stanowiło określenie wpływu poszczególnych czynników na mierzoną wartość krytycznej gęstości prądu transportu. Wynikał stąd przyjęty plan badań i zakres wykonanych pomiarów.

Pierwsze ograniczenie dla przepływu prądu nadprzewodzącego stanowią złącza elektrod metal- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x}$. Wynikła stąd konieczność opracowania technologii złącz charakteryzujących się dostatecznie niską rezystancją. Zbadano kilka metod nanoszenia metali (Ni, Cu, Pt, Ag, Au) na powierzchnię nadprzewodnika ceramicznego. Najbardziej przydatne okazały się kontakty srebrne, otrzymywane techniką sitodruku (materiał elektrody zawierał pewną domieszkę palladu) lub przez nanoszenie ręczne pasty srebrowej. Po wygrzaniu w temperaturze powyżej 600°C rezystancja powierzchniowa $\rho_{\square}$ wynosiła $1.64 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$ w pierwszym przypadku i $8 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}^2$ w drugim. Obserwacje map termograficznych świadczą o generowaniu ciepła w pobliżu elektrod prądowych i przenoszeniu go w nadprzewodnik. Pomiary temperatury elektrod oraz charakterystyki prądowo-napięciowe (brak histerezy, niezależność ich przebiegu od szybkości wzrostu prądu) dowodzą, że ciepło to nie powoduje wzrostu temperatury próbek. Tak więc, elektrody, których rezystancja powierzchniowa jest mniejsza od $10^{-4} \Omega\text{cm}^2$ nie są przyczyną obniżania prądów krytycznych.

Możliwość formowania na powierzchni $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ elektrod srebrnych ma duże znaczenie dla zastosowań technicznych, zwłaszcza w przypadku wykonywania nadprzewodzących warst grubych. Dodatkowe wygrzanie elektrod można połączyć z dotlenianiem ceramiki. Wytrzymałość takich złącz i spójność są bardzo dobre. Dalsze badania właściwości elektrycznych ceramik nadprzewodzących prowadzone były przy użyciu tego rodzaju elektrod.

Efektom jednoosiowego prasowania proszków $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ jest pojawianie się w masywnych próbkach pęknięć. Układają się one w płaszczyznach prostopadłych do kierunku prasowania i mają kształt lekko wklęsniętych miseczek. W ten sposób wewnątrz spieku formują się rozciągnięte obszary nadprzewodzące izolowane nawzajem przez rejony o przewodnictwie normalnym. Dowodzą tego zmierzone zależności prądu krytycznego od wymiarów poprzecznych nadprzewodnika i od wielkości powierzchni elektrod prądowych (rys. 68-70).

Oprócz dużych pęknięć w polikryształach powstają także mikropęknięcia przechodzące przez pojedyncze ziarna. Wszystkie tego rodzaju defekty mikrostruktury mogą powiększać się w wyniku gwałtownych zmian temperatury, zarówno podczas spiekania, jak i pomiarów niskotemperaturowych. Jednak ich wpływ na gęstość prądu krytycznego jest, podobnie jak wpływ ziarnistości, drugorzędny. Wyeliminowanie obu czynników nie może zwiększyć j_c do wartości otrzymywanych z pomiarów magnetycznych. Niemniej jednak jest to bardzo ważny czynnik technologiczny, który musi być brany pod uwagę, zwłaszcza w przypadku zastosowań ceramiki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ w postaci litej lub grubowarstwowej.

Z ceramiką $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nieodłącznie związane są liczne płaszczyzny zbliźniaczeń przecinające bardzo gęsto każdy krystalit. Są

one skutkiem naprężeń wewnętrznych powstających podczas transformacji krystalograficznej z układu tetragonalnego ($x < 6.4$) do ortorombowego ($x > 6.4$) w procesie wbudowywania do struktury dodatkowych atomów tlenu. Otrzymywanie próbek bez zbliźniaczeń jest możliwe np. w postaci cienkich warstw epitaksjalnych. Próbki masywne otrzymywane w sposób standardowy muszą zawierać ten rodzaj defektów. Granice zbliźniaczeń o grubości porównywalnej z długością koherencji mogą być istotną barierą dla przepływu par Coopera. Natomiast pozytywnym efektem jest ich wpływ na prąd krytyczny przez tworzenie centrów kotwiczenia fluksoidów. Jednakże, aby tak było, płaszczyzny te muszą być równoległe do kierunku fluksoidów. Efekt ten nie jest więc istotny dla materiałów polikrystalicznych. Brak znaczenia obecności płaszczyzn zbliźniaczeń potwierdza to, że wartości j_c ceramiek nadprzewodzących, w których nie występują te płaszczyzny (np. w nadprzewodnikach bizmutowych), są tego samego rzędu, co dla $YBa_2Cu_3O_x$.

Z budową krystaliczną $YBa_2Cu_3O_x$ związana jest także anizotropia parametrów fizycznych takich jak górne pole krytyczne, rezystywność, długość koherencji, głębokość wnikania itp. Anizotropię krystalograficzną zwiększają zbliźniaczenia, układające się w płaszczyźnie (110). Uśrednia to właściwości w kierunkach a i b, powodując jednocześnie, że istotna jest jedynie różnica między osią c i płaszczyzną a-b. Anizotropia, podobnie jak zbliźniaczenia, nie powinna mieć znaczenia dla spieków polikrystalicznych. Prasowanie powoduje pewne zorientowanie przestrzenne krystalitów. Jak jednak wykazały przeprowadzone badania, anizotropia wewnętrzna jest niewielka w porównaniu z anizotropią spieku związaną z pęknięciami. Anizotropia wewnętrzna nie ma istotnego wpływu na j_c .

Dalsze rozważania ograniczone zostają więc do dwóch głównych czynników: granic międzyziarnowych i siły kotwiczenia fluksoidów.

Istnienie granic międzyziarnowych w materiałach o mikrostrukturze spieku jest rzeczą oczywistą. Chodzi tu o granice w sensie czysto geometrycznym (zgodność płaszczyzn krystalograficznych stykających się kryształitów), jak i o te, które związane są z procesem syntezy $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (wytrącanie się zanieczyszczeń chemicznych na powierzchni ziarn). Te ostatnie wynikają z parametrów technologicznych i wydają się mieć, obok słabego kotwiczenia fluksoidów, największy wpływ na prądy krytyczne ceramiek nadprzewodzących.

Niejasne są jednak pochodzenie i struktura tego rodzaju granic. Dla optymalizacji wartości j_c problem ten jest bardzo ważny. Dlatego też dużą część prac poświęcono określeniu wpływu przebiegu poszczególnych etapów syntezy $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ na formowanie się mikrostruktury spieku i jej właściwości fizykochemicznych, szczególnie nadprzewodzących.

W pierwszym rzędzie zbadano wpływ temperatury i czasu spiekania oraz ciśnienia prasowania na parametry krytyczne. Z rezultatów tych badań wynika, że istnieje dość wąski przedział temperatur ($950\text{--}980^\circ\text{C}$), w którym formuje się związek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Dla niższych temperatur reakcja zachodzi bardzo wolno. Granice między ziarnami zbudowane są z nieprzereagowanych substratów oraz faz pośrednich (BaCO_3 , CuO , BaCuO_2 , BaCu_2O_2 , Y_2BaCuO_5). Powyżej 980°C rozpoczyna się topnienie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ z jednoczesnym rozkładem na fazę stałą (Y_2BaCuO_7) i ciekłą ($\text{CuO-Cu}_2\text{O-BaCuO}_2$). Po obniżeniu temperatury odbudowanie struktury $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ wymaga dłuższego czasu. Natomiast w próbkach syntezowanych w sposób standardowy związki będące wynikiem rozkładu tworzą bariery między ziarnami. Uwidacznia się to

zarówno na dyfraktogramach rentgenowskich jak i w rezultatach pomiarów parametrów nadprzewodzących. Powstające bariery obniżają wyraźnie krytyczną gęstość prądu i zwiększają resystancję stanu normalnego. Poprzez wzrost objętościowego udziału faz nienadprzewodzących zwiększają także wartość podatności magnetycznej w stanie pełnego nadprzewodnictwa.

Faza nadprzewodząca $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, w przeciwieństwie do nadprzewodników bizmutowych, może być odtworzona w materiałach, które poddano działaniu temperatury powyżej 980°C . Jest to widoczne w przypadku próbki ogrzanej do 1150°C i przetrzymanej następnie w 980°C przez 24 h. Jej właściwości nadprzewodzące zostały przywrócone, a wartość j_c wzrosła wyraźnie w porównaniu z materiałami syntezowanymi w sposób klasyczny (z około $100\text{--}150 \text{ Acm}^{-2}$ do ponad 700 Acm^{-2}). Wartość ta nadal jest jednak dużo mniejsza od spodziewanej. Potwierdza to wpływ słabych złącz międzyziarnowych, które chociaż zredukowane, nadal istnieją.

Zwiększanie czasu spiekania T_{sp} w temperaturze tworzenia się fazy $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zwiększa także wartość j_c poprzez polepszenie styków między ziarnami. Jednak duży wzrost T_{sp} pociąga za sobą coraz mniejsze zwiększanie j_c .

Także ciśnienie prasowania ma wpływ na wartość j_c poprzez formowanie styków międzyziarnowych. Jego wzrost w wyraźny sposób zwiększa prądy krytyczne. Jednocześnie istotne w tym przypadku jest działanie temperatury spiekania. Tylko połączenie dostatecznie wysokiego ciśnienia prasowania (powyżej 500 MPa) z optymalną temperaturą (około 980°C) daje w rezultacie zwiększenie j_c .

Wpływ słabych ogniw najbardziej widoczny jest w przypadku zależności j_c od zewnętrznego pola magnetycznego. Niewielka wartość

indukcji magnetycznej (0.5 mT) jest wystarczająca, aby wartość j_c zmniejszyła się kilkakrotnie. Przyczyny należy szukać w stykach międzyziarnowych, zbudowanych z materiałów mających gorsze właściwości nadprzewodzące. Obserwowana histereza $j_c(B)$ wiąże się z zamrażaniem strumienia magnetycznego w tych obszarach.

Wyraźna jest również zależność j_c od kierunku przepływu prądu w spiekach $YBa_2Cu_3O_{3-x}$. Jest to spowodowane bardziej przez pęknięcia i rozwarstwienia powstające podczas prasowania i spiekania niż przez anizotropię wewnętrzną. Świadczy o tym zmniejszenie się różnicy między wartościami j_c dla kierunków prostopadłego i równoległego do osi prasowania w miarę wzrostu temperatury spiekania. Powoduje to częściowe wypełnianie pęknięć i zwiększanie obszaru, przez który przepływa prąd nadprzewodzący.

Wszystkie wyżej przytoczone rezultaty świadczą jednoznacznie o istotnej roli słabych złącz międzyziarnowych w ograniczaniu krytycznej gęstości prądu transportu polikrystalicznych masywnych próbek $YBa_2Cu_3O_{3-x}$. Ich wpływ może być minimalizowany przez dobór odpowiednich warunków syntezy.

Drugi równie ważny czynnik ograniczający prąd krytyczny może stanowić słaba siła kotwiczenia nici wirowych pojawiających się w stanie mieszanym. Określenie wpływu tego zjawiska na właściwości nadprzewodzące jest bardzo ważne także dla innych postaci materiału (cienkie i grube warstwy, przewody drutowe). Fakty doświadczalne i rozważania teoretyczne prezentowane w literaturze jak dotąd nie rozstrzygnęły tego problemu. Wynika stąd konieczność zastosowania nowego nietrywialnego narzędzia badawczego, dającego informacje o dynamice stanu mieszanego nadprzewodników ceramicznych. Do tego celu posłużyła metoda emisji akustycznej. Jej przydatność do

badan nadprzewodnictwa została sprawdzona w przypadku nadprzewodników klasycznych. Otrzymano wyraźne sygnały akustyczne podczas przejścia nadprzewodników NbTi i Nb₃Sn do stanu normalnego pod wpływem wzrostu prądu ponad wartość krytyczną.

Dla nadprzewodników wysokotemperaturowych YBa₂Cu₃O_x emisja akustyczna (EA) mierzona była w funkcji temperatury w stanie bezprądowym oraz przy przepływie prądu o wartościach mniejszych od krytycznej, w funkcji prądu w temperaturze 77 K w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym oraz w polu o indukcji do 10 mT, w funkcji indukcji zewnętrznego pola magnetycznego dla różnych wartości przepływającego prądu.

Badania te potwierdziły istnienie emisji akustycznej z nadprzewodników wysokotemperaturowych podczas przejścia w stan normalny pod wpływem temperatury. Otrzymane rezultaty pozwalają wiązać obserwowane sygnały EA ze zjawiskiem nadprzewodnictwa. Świadczy o tym przede wszystkim pojawianie się ich w temperaturze zbliżonej do temperatury przejścia dla próbek różniących się między sobą parametrami krytycznymi, głównie temperaturą krytyczną T_c i szerokością przejścia ΔT_c .

Drugim faktem pozwalającym uważać przejście nadprzewodzące za źródło EA jest obniżanie się temperatury pojawiania się impulsów wraz ze wzrostem wartości prądu przepływającego przez próbkę. W tym przypadku związek ten jest oczywisty - zwiększenie prądu powoduje obniżenie temperatury krytycznej, co znajduje odbicie w temperaturowym rozkładzie rejestrowanych sygnałów.

Trzeci fakt stanowi rozmycie obserwowanej emisji w większym przedziale temperatury dla próbek o większej szerokości przejścia. Zjawisko to obserwowane było zarówno w przypadku "naturalnego" po-

szerzenia przejścia (uzyskanego przez zastosowanie odpowiednich warunków syntezy), jak i dla poszerzenia spowodowanego przepływem prądu o dużej wartości.

Nie uzyskano natomiast sygnałów akustycznych podczas przejścia $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ w stan normalny pod wpływem wzrostu prądu do wartości krytycznej w stałej temperaturze 77 K (rys. 110-111). W połączeniu z obserwacją emisji w funkcji temperatury są to bardzo ważne rezultaty. Wskazują one na słabe połączenia między ziarnami jako przyczynę niskich wartości j_c . Gdyby w $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ siła kotwiczenia nici wirowych była niewielka, to obserwowane sygnały EA w funkcji prądu miałyby podobny charakter jak w przypadku nadprzewodników klasycznych (rys. 41-45), zwłaszcza jeżeli weźmie się pod uwagę termiczną aktywację fluksoidów, która powinna mieć duże znaczenie w temperaturach azotowych.

Tymczasem dla nadprzewodników wysokotemperaturowych nie zaobserwowano praktycznie żadnej emisji w zakresie $I=0 \dots I_c$. Podobne rezultaty otrzymane zostały dla pomiarów w obecności zewnętrznego pola magnetycznego o indukcji do 10 mT (rys. 122-126) oraz dla pomiarów emisji w funkcji pola przy ustalonych wartościach temperatury i prądu (rys. 127-129).

Ponieważ w przypadku przejścia pod wpływem prądu źródłem EA jest oddziaływanie fluksoidów z siecią krystaliczną nadprzewodnika spowodowane ich ruchem na skutek wzrostu siły Lorentza ponad siłę kotwiczenia, brak sygnałów aż do wartości prądu krytycznego świadczy o dużej sile kotwiczenia nici wirowych. W tej sytuacji za przejście w stan normalny odpowiadają słabe złącza międzyziarnowe, utworzone z materiału o gorszych właściwościach nadprzewodzących.

Omówienia wymaga jeszcze mechanizm emisji akustycznej podczas przejścia temperaturowego. Zjawisko to, zarówno w stanie bezprądowym jak i przy przepływie prądu, ma tu zupełnie inne źródło niż w przypadku osiągania stanu krytycznego przez klasyczne nadprzewodniki pod wpływem prądu. Przejściu z nadprzewodnictwa do stanu normalnego towarzyszy bardzo mała zmiana wymiarów nadprzewodnika [2], której względna wartość jest rzędu 10^{-5} %. W momencie tej zmiany zostaje wygenerowana fala akustyczna. Dodatkowym źródłem emisji fal akustycznych są tarcia wewnętrzne, pojawiające się w chwili przejścia nadprzewodzącego, między ziarnami różniących się choćby nieznacznie temperaturą krytyczną. Natomiast podczas przejścia pod wpływem prądu następuje stopniowe rozbudowywanie się obszarów normalnych, postępujące z miejsc słabych styków międzyziarnowych. Przy jednoczesnym braku aktywowania sieci nici wirowych, nie powoduje to emisji fal ultradźwiękowych. Emisji podczas przejścia prądowego nie wymusza nawet umieszczenie nadprzewodnika w polu magnetycznym. Oznacza to, że pojawiający się na próbce spadek napięcia nie jest napięciem płynięcia sieci fluksoidów, lecz wiąże się z rozdzielaniem ziaren przez bariery przechodzące do stanu normalnego. Przy tym pozostała część materiału jest nadal dla chwilowej wartości prądu w stanie nadprzewodnictwa, a całość w równowadze termicznej z otaczającym ciekłym azotem. W ten sposób jedyną istotną przyczyną ograniczenia krytycznej gęstości prądu transportu polikrystalicznych nadprzewodników $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ są słabe połączenia między ziarnami, zbudowane z materiału o gorszych parametrach nadprzewodzących.

Na podstawie wykonanych badań można sformułować następujące wnioski, potwierdzające tezy rozprawy:

- poprzez wykonanie elektrod o odpowiednio małej rezystancji eliminuje się ich udział w ograniczaniu krytycznej gęstości prądu. Najprostszą metodą jest użycie pasty srebrnej w połączeniu z wygrzaniem w 800-900°C przez kilka godzin i dotlenieniem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$;
- chemiczne granice międzyziarnowe powstają jako skutek zbyt niskiej (poniżej 940°C) lub zbyt wysokiej (powyżej 980°C) temperatury spiekania $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Granice te jako główny czynnik decydują o wartości krytycznej gęstości prądu transportu;
- w trakcie prasowania i spiekania $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ powstają pęknięcia, powodujące niewielkie ograniczenia prądu nadprzewodzącego oraz pewną anizotropię jego wartości;
- zwiększenie ciśnienia prasowania (powyżej 1000 MPa) w połączeniu z optymalną temperaturą spiekania (około 980°C) zwiększa wartość krytycznej gęstości prądu transportu, przez poprawę styków międzyziarnowych. Dalszy wzrost wartości j_c można uzyskać przez stopienie i zestalenie materiału, a następnie odtworzenie struktury nadprzewodzącej przez wygrzanie poniżej 980°C;
- z pomiarów emisji sygnałów akustycznych podczas przejść temperaturowych i prądowych wynika, że pojawianie się rezystancji pod wpływem wzrostu wartości prądu nie jest spowodowane słabą siłą kołtwienia nici wirowych, lecz rozbudowywaniem obszarów stanu normalnego w sąsiedztwie złączy międzyziarnowych. Emisja akustyczna podczas przejścia temperaturowego ma inne źródło niż dynamika stanu mieszanego. Prawdopodobnie związana jest ze zmianą objętości materiału.

Dalsze prace powinny koncentrować się na:

1. formowaniu masywnych próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ poprzez stapianie i zes-
talenie materiału (z uwzględnieniem wpływu parametrów tego procesu
na właściwości fizykochemiczne związku),
2. szczegółowym zbadaniu zjawiska emisji akustycznej podczas
przejść prądowych i napięciowych w przypadku klasycznych nadprze-
wodników I i II rodzaju, a także w przypadku innych niż $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$
nadprzewodników wysokotemperaturowych,
3. zbadaniu zmian objętości materiałów nadprzewodzących podczas
przejścia do stanu normalnego.

7. LITERATURA

1. Simon R., Smith A., "Superconductors. Conquering Technology's New Frontier", Plenum Press, New York, 1988
2. Lynton E.A., "Superconductivity", Methuen, London, 1969
3. Fleury P.A. "Superconductivity above the temperature of liquid nitrogen", IEEE Commun. Mag., 1988, ss. 6-12
4. Smoliński S., "Nadprzewodnictwo. Zastosowania", WNT, Warszawa, 1983
5. Rose-Innes A.C., Rhoderick E.H., "Nadprzewodnictwo", PWN, Warszawa, 1973
6. Abrikosow A.A., "Fundamentals of the Theory of Metals", Elsevier, New York, 1988
7. Sharma R.G., "Review on the fabrication techniques of A-15 superconductors", Cryogenics 27(1987)361-378
8. Dew-Hughes D., Luhman T.S., "The thermodynamics of A15 compound formation by diffusion from ternary bronzes", Brookhaven National Laboratory preprint No. BNL-23397
9. Fischer Ø., "Chevrel phases: Superconducting and normal state properties", Appl. Phys. 16(1978)1-28
10. Chevrel R., "Chevrel phase high field superconductors", NATO Advanced Study Institutes Series: "Superconductor Material Science", rozdz. 10, eds. S. Foner, B. B. Schwartz, Plenum Publishing Corporation, 1981, ss. 685-723
11. Yamasaki H., Kimura Y., "The phase field of the Chevrel phase PbMo_6S_8 at 900°C and some superconducting and structural properties", Mat. Res. Bull. 21(1986)125-135

12. Seeber B., Rossel C., Fisher Ø., "PbMo₆S₈: A new generation of superconducting wires?", in: "Ternary Superconductors", Elsevier North Holland, 1981, ss. 119-124
13. Bednorz J.G., Mueller K.A., "Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system", Z. Phys. B64(1986)189-193
14. Bednorz J.G., Mueller K.A., "Tlenki typu perowskitu - nowe podejście do nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego" (wykład noblowski), Postępy Fizyki 40(1989)99-127
15. Sleight A.W., "Oxide Superconductors: A Chemist's View", Proc. of Materials Research Meeting, 12/87 (1987)
16. Sleight A.W., "Newer Superconductors", Chemical Technology, 6(1976)468-470
17. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q., Chu C.W., "Superconductivity at 93 K in a new mixed phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure", Phys. Rev. Lett. 58(1987)908-910
18. Takayama-Muromachi E., Uchida Y., Ishii M., Tanaka T., Kato K., "High T_c superconductor YBa₂Cu₃O_y - oxygen content vs T_c relation", Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)L1156-1158
19. Xu Y., Guan W., Zeibig K., "Granular superconductivity in RYBa₂Cu₃O_{7-y} (R=Eu, Dy, Er, Gd, Y)", Sol. St. Commun. 68(1988)47-50
20. Kumakura H., Takahashi K., Dietderich D.R., Togano K., Maeda H., "Superconductivity and magnetic properties of high T_c Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors", Appl. Phys. Lett. 52(1988)2064-2065
21. Sheng Z.Z., Hermann A.M., "Bulk superconductivity at 120 K in the Tl-Ca/Ba-Cu-O system", Nature 332(1988)138-139

22. Wierciński M., Woźny L., Mazurek B., "Wielofazowy układ Bi-Sr-Ca-Cu-O nadprzewodzący w temperaturze 110 K", Konferencja naukowa "Nadprzewodnictwo w elektrotechnice", Karpacz, 15-17 września 1988, Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, Nr 25, Seria: Konferencje Nr 6, 1988, ss. 60-64
23. Liu H., Cao L., Zhou L., Mao Z., Li X., Yu Z., Xue B., Mao X., Zhou G., Run Y., Chen Z., Zhang Y., "Zero resistance at 132 K in the multiphase system of $\text{Bi}_{1.9-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ with $x=0.3, 0.4$ ", Sol. St. Commun. 69(1989)867-868
24. Liu H., Cao L., Mao Z., Zhou L., Zhang W., Lu J., Xue B., Mao X., Li B., Run Y., Chen Z., Zhang Y., "Superconducting transition above 150 K in Bi-Pb-Sb-Sr-Ca-Cu-O system", Physica C (1989)
25. Mazurek B., Woźny L., Szeloch R., "The superconductivity in modified Bi-Sr-Ca-Cu-O system", Proc. European Conf. on High- T_c Thin Films and Single Crystals, Ustroń, Polska, 30.08.-04.09.1989, Progress in High Temperature Superconductivity - Vol. 24, eds. W. Gorzkowski, M. Gutowski, A. Reich, H. Szymczak, World Scientific, Singapore, 1990, ss. 537-543
26. Stephens R.B., "Critical current limitations in ceramics oxide superconductors", Int. Conf. on Critical Currents in High-Temperature Superconductors, Snowmass Village, Colorado, USA, 16-19 August 1988, Cryogenics 29(1989)399-404
27. Woolf L.D., Raggio W.A., Elsner F.E., Fisher M.V., Stephens R.B., Figueroa T.L., Shearer C.H., Rose J.D., Schaubel K.M., Olstad R.A., Ohkawa T., Duggan D.M., DiMartino M., Fagaly R.L., "Continuous fabrication of high-temperature supercon-

- ductor coated metal fiber and multifilamentary wire", Appl. Phys. Lett. 58(1991)534-536
28. Hsiang T.Y., Sobolewski R., "Prospect of using high- T_c superconducting thin films in high-speed electronics applications", Proc. European Conf. on High- T_c Thin Films and Single Crystals, Ustroń, Polska, 30.08.-04.09.1989, Progress in High Temperature Superconductivity - Vol. 24, eds. W. Gorzkowski, M. Gutowski, A. Reich, H. Szymczak, World Scientific, Singapore, 1990, s. 177-197
29. "Science and Technology of Thin Film Superconductors", Proc. Conf. on the Science and Technology of Thin Film Superconductors, Colorado Springs, USA, 14-18 November 1988, eds. R. D. McConnell, A. W. Wolf, Plenum Press, New York, 1989
30. Mazurek B., Woźny L., Ziaja J., "Cienkie warstwy wysokotemperaturowych nadprzewodników", raport Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej nr SPR 300, 1990
31. Sulpice A., Lejay P., Tournier R., Chaussy J., "Possible existence of intrinsic geometrical boundaries for the critical currents inside $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ", Europhys. Lett. 7(1988)365-370
32. Neumüller H.W., Ries G., "Pinning model derived from resistive measurements on melt processed $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ", Physica C 160(1989)471-479
33. Powell R.L., Clark A.F., "Definitions of terms for practical superconductors. 2.Critical parameters", Cryogenics 18(1978) 137-141
34. Bean C.P., "Magnetisation of high-field superconductors", Rev. Mod. Phys. 36(1964)31-39

35. Bean C.P., Phys. Rev. Lett. 8(1962)250
36. Mazurek B., Szymańda J., Woźny L., Nowak J., Wieczorek K.,
"Próby technologii przewodów nadprzewodzących o wysokich T_c ",
raport Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii
Politechniki Wrocławskiej nr SPR 274, 1989
37. Matsuzaki K., Inoue A., Kimura H., Moroishi K., Masumoto T.,
"Superconductivity above 90 K in Y-Ba-Cu-O compounds and
their critical current densities at 77 K", Jpn. J. Appl.
Phys. 26 (1987)L624-L626
38. Iguchi I., Watanabe H., Kasai Y., Mochiku T., Sugishita A.,
Narumi S.I., Yamaka E., Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)L463
39. Acosta C.A., J. Crystal Growth 85(1987)623
40. Caton R., Selim R., Buoncristiani A.M., Byvik C.E., "Rugged
low-resistance contacts to $YBa_2Cu_3O_{x-}$ ", Appl. Phys. Lett. 52
(1988)1014-1016
41. Jin S., Tiefel T.H., Sherwood R.B., Van Dover R.B., Davis
M.E., Kammlott G.W., Fastnacht R.A., "Melt-textured growth of
polycrystalline $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with high high transport J_c at
77 K", Phys. Rev. B 37(1988)7850-7853
42. Cava R.J., Batlogg B., Van Dover R.B., Murphy D.W., Sunshine
S., Siegrist T., Remejka J.P., Rietman E.A., Zahurak S., Es-
pinosa G.P., "Bulk superconductivity at 91 K in single phase
oxygen-deficient perovskite $Ba_2YCu_3O_{9-\delta}$ ", prerint AT&T Labo-
ratories, 1987
43. Xiao G., Streitz F.H., Gavrin A., Cieplak M.Z., Childress J.,
Lu M., Zwicker A., Chien C.L., "Flux pinning and critical
current density in $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ and $EuBa_2Cu_3O_{6+y}$ superconduc-
tors", Phys. Rev. B 36(1987)2382-2385

44. Cave J.R., Mautref M., Agnoux C., Leriche A., Février, "Electromagnetic properties of sintered YBaCuO superconductors: critical current densities, transport currents and a.c. losses", Int. Conf. on Critical Currents in High-Temperature Superconductors, Snowmass Village, Colorado, USA, 16-19 August 1988, Cryogenics 29(1989)341-346
45. Farrell D.E., Chandrasekhar B.S., DeGuire M.R., Fang M.M., Kogan V.G., Clem J.R., Finnemore D.K., "Superconducting properties of aligned crystalline grains of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", Phys. Rev. B36(1987)4025-4027
46. Xu Y., Guan W., Zeibig K., Heiden C., "Magnetic hysteresis and critical current densities of polycrystalline $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ", Int. Conf. on Critical Currents in High-Temperature Superconductors, Snowmass Village, Colorado, USA, 16-19 August 1988, Cryogenics 29(1989)281-285
47. Campbell A.M., Hibbs A.D., Ashby M.F., Edwards P.P., Jones R., Evetts J.E., Glowacki B., "Magnetisation and critical currents of high- T_c superconductors", preprint University of Cambridge No. II.3, 1987
48. Rassi D., Chovanec F., "Coexistence of magnetism and superconductivity in a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ compounds", Proc. Int. Discussion Meeting on High- T_c Superconductors, Salzburg, Austria, 7-11 Febr. 1988, "High- T_c Superconductors", ed. H. W. Weber, Plenum Press, New York and London, 1988, ss. 319-324
49. Rollins R.W., Küpfer H., Gey W., , J. Appl. Phys. 45(1974) 5392-5398
50. Küpfer H., Apfelstedt I., Flükiger R., Meier-Hirmer R., Schauer W., Wolf T., Wühl H., "AC susceptibility and inducti-

- ve critical current measurements in polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ", Proc. Int. Discussion Meeting on High- T_c Superconductors, Salzburg, Austria, 7-11 Febr. 1988, "High- T_c Superconductors", ed. H. W. Weber, Plenum Press, New York and London, 1988, ss. 293-300
51. Küpfer H., Apfelstedt I., Flükiger R., Keller C., Meier-Hirmer R., Runtsch B., Turowski A., Wiech U., Wolf T., "Intragrain junctions in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ceramics and single crystals", Int. Conf. on Critical Currents in High-Temperature Superconductors, Snowmass Village, Colorado, USA, 16-19 August 1988, Cryogenics 29(1989)268-280
 52. Chen D.-X., Nogues J., Rao K.V., "A.c. susceptibility and intergranular critical current density of high T_c superconductors", Int. Conf. on Critical Currents in High-Temperature Superconductors, Snowmass Village, Colorado, USA, 16-19 August 1988, Cryogenics 29(1989)800-808
 53. Küpfer H., Apfelstedt I., Flükiger R., Keller C., Meier-Hirmer R., Runtsch B., Turowski A., Wiech U., Wolf T., "Investigation of inter- and intragrain critical currents in high T_c ceramics superconductors", Discussion Meeting "Critical Currents in High T_c Superconductors", University of Birmingham, UK, 16 May 1988, Cryogenics 28(1988)650-660
 54. Küpfer H., Apfelstedt I., Schauer W., Flükiger R., Meier-Hirmer R., Wühl H., "Critical current and upper critical field of sintered and powdered superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ", Z. Phys. (1987)
 55. Watanabe K., Noto K., Morita H., Fujimori H., Mizuno K., Aomine T., Ni B., Matsushita T., Yamafuji K., Muto Y., "Ani-

- sotropy and hysteresis of transport critical currents in high temperature Ln-Y-Ba-Cu-O superconductors", Int. Conf. on Critical Currents in High-Temperature Superconductors, Snowmass Village, Colorado, USA, 16-19 August 1988, Cryogenics 29 (1989)263-267
56. Crabtree G.W., Kwok W.K., Umezawa A., "Critical fields and characteristic lengths in copper oxide superconductors", Proc. Int. Discussion Meeting on High- T_c Superconductors, Salzburg, Austria, 7-11 Febr. 1988, "High- T_c Superconductors", ed. H. W. Weber, Plenum Press, New York and London, 1988, ss. 233-245
57. Jin S., Sherwood R.B., Van Dover R.B., Tiefel T.H., Johnson Jr. D.W., "High T_c superconductors - composite wire fabrication", Appl. Phys. Lett. 51(1987)203-204
58. Nikulin A.D., Fil'kin V.Y., Davydov I.I., Shikov A.K., Shishkov N.V., Antipova E.V., Sergeev V.S., Zheleznyakov V.A., Kozlenkova N.I., Panzyrny V.I., Medkov V.V., "Studies of HTS ceramics-copper interaction", Proc. Int. Discussion Meeting on High- T_c Superconductors, Salzburg, Austria, 7-11 Febr. 1988, "High- T_c Superconductors", ed. H. W. Weber, Plenum Press, New York and London, 1988, ss. 325-329
59. Mazurek B., Rutkowski J., Tymań A., Woźny L., Ziaja J., "Op-
racowanie technologii wytwarzania wielowłóknowych przewodów nadprzewodzących", raport Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej nr SPR 286, 1990
60. Glowacki B., Evetts J.E., "The fabrication, assessment and optimisation of high critical temperature superconducting composite wire", Genoa Conference, 1987, Poster No. 89

61. Yamada Y., Fukushima N., Nakayama S., Niu H., Takemura M., Hayashi M., Yoshino H., Murase S., "Bulk and wire type Y-Ba-Cu oxide superconductor", Proc. 18th Int. Conf. on Low Temperature Physics, Kyoto, Japan, 1987; Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) 1205-1206
62. Yamada Y., Fukushima N., Nakayama S., Yoshino H., Murase S., "Critical current density of wire type Y-Ba-Cu oxide superconductor", Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)L865-L866
63. Jin S., Thiefel T.H., Sherwood R.C., Kammlot G.W., Zahurak S.M., "Fabrication of dense $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor wire by molten oxide processing", Appl. Phys. Lett. 51(1987)943
64. Osamura K., Takayama T., Ochiai S., "Weak flux pinning at grain boundaries in Ag sheathed $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6+x}$ tapes", Appl. Phys. Lett. 55(1989)396-398
65. Worthington T.K., Gallagher W.J., Dinger T.R., "Anisotropic nature of high-temperature superconductivity in single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", Phys. Rev. Lett. 59(1987)1160-1163
66. Dinger T.R., Worthington T.K., Gallagher W.J., Sandstrom R.L., "", Phys. Rev. Lett., 58(1987)2687
67. Crabtree G.W., Liu J.Z., Umezawa A., Kwok W.K., Sowers C.H., Malik S.K., Veal B.W., Lam D.J., Brodsky M.B., Downey J.W., Phys. Rev. B 36(1987)4021
68. Laibowitz R.B., Koh R.H., Chaudhari P., Gambino R.J., Phys. Rev. B 35(1987)8821
69. Ryu J., Huang Y., Vittoria C., Ryder Jr. D.F., Marzik J., Benfer R., Spurgeon W., "Effect of annealing conditions on the structural and superconducting properties of Y-Ba-Cu-O films", Proc. Conf. on the Science and Technology of Thin

- Film Superconductors, Colorado Springs, USA, 14-18 November 1988, "Science and Technology of Thin Film Superconductors", eds. R. D. McConnell, A. W. Wolf, Plenum Press, New York, 1989, ss.245-252
70. Selinger T.I., Larson G., Helmersson U., Olsson P., Sundgreen J.-E., "Stoichiometry and deposition rate of dc magnetron sputtered Y-Ba-Cu-O thin films as a function of target pre-sputtering time", Proc. Int. Discussion Meeting on High- T_c Superconductors, Salzburg, Austria, 7-11 Febr. 1988, "High- T_c Superconductors", ed. H. W. Weber, Plenum Press, New York and London, 1988, ss. 335-339
71. Broussard P.R., Claassen J.H., Osofsky M.S., Wolf S.A., Gossett C.R., Soulen Jr. R.J., "Superconducting films of YBaCuO", Proc. Int. Discussion Meeting on High- T_c Superconductors, Salzburg, Austria, 7-11 Febr. 1988, "High- T_c Superconductors", ed. H. W. Weber, Plenum Press, New York and London, 1988, ss. 341-346
72. Whatmore R.W., Cardwell D.A., Cockburn J.W., Osbond P.C., Dorey L.Y., Worth C.J., Ainger F.W., "High T_c yttrium barium copper oxide ceramics and thin films", preprint
73. Kwo J., Hsieh T.C., Fleming R.M., Hong M., Liou S.H., Davidson B.A., Feldman L.C., Phys. Rev. B 36(1987)4039
74. Wu X.D., Venkatesan T., "A simple method to prepare high T_c superconducting thin films: pulsed laser deposition", IUPAC Proceedings on High T_c Superconductors, 1987
75. Watanabe K., Yamane H., Kurosawa H., Hirai T., Kobayashi N., Iwasaki H., Noto K., Muto Y., "Critical currents at 77.3 K under magnetic fields up to 27 T for an Y-Ba-Cu-O film prepa-

- red by chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett. 54(1989) 575-577
76. Enomoto Y., Jpn. J. Appl. Phys., 26(1987)L1248
77. Chaudhari P., Koch R.H., Laibowitz R.B., McGuire T.R., Gambino R.J., Phys. Rev. Lett. 58(1987)2684
78. Kisu T. Ariyoshi Y., Enpuku K., Yoshida K., Takeo M., Yamafuji K., "A new anode electrode structure for sputter deposition of high-quality Y-Ba-Cu-O thin films", Jpn. J. Appl. Phys. 28(1989)L1385-L1388
79. Chaudhari P., Collins R.T., Freitas P., Gambino R.J., Kirtley J.R., Koch R.H., Laibowitz R.B., LeGoues F.K., McGuire T.R., Penney T., Schlesinger Z., Segmuller A.P., Foner S., McNiff Jr. E.J., Phys. Rev. B 36(1987)9803
80. Oh B., Naito M., Arnason S., Rosenthal P., Barton R., Beasley M.R., Geballe T.H., Hammond R.H., Kapitulnik A., "Critical current densities and transport in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films made by electron beam coevaporation", Appl. Phys. Lett., 51(1987)852
81. Küpfer H., Wiech U., Apfelstedt I., Flükiger R., Meier-Hirmer R., Wolf T., Scheuer W., "Influence of fast neutron irradiation on inter- and intragrain properties of ceramic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ", preprint (Aug. 1987)
82. Wi niewski A., Przys łpki P., Baran M., Piechota J., Szymczak H., "Wp yw napromieniowania pr dkimi neutronami na w asno ci magnetyczne i transportowe polikrystalicznych próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", Konferencja naukowa "Nadprzewodnictwo w elektrotechnice", Karpacz, 15-17 wrze nia 1988, Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Polite-

- chniki Wrocławskiej, Nr 25, Seria: Konferencje Nr 6, 1988, ss. 39-45
83. Wiśniewski A., Baran M., Przysławski P., Szymczak H., Pajęczkowska A., Dobrzyński L., Waliszewski J., Biernacka M., Pytel K., Pytel B., "Magnetization and X-ray studies of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ irradiated by fast neutrons", Proc. Int. Discussion Meeting on High- T_c Superconductors, Salzburg, Austria, 7-11 Febr. 1988, "High- T_c Superconductors", ed. H. W. Weber, Plenum Press, New York and London, 1988, ss. 279-284
84. Weber H.W., Crabtree G.W., Umezawa A., Liu J.Z., Nunez L.H., "Effect of neutron irradiation on critical magnetization current in single crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", Proc. Int. Discussion Meeting on High- T_c Superconductors, Salzburg, Austria, 7-11 Febr. 1988, "High- T_c Superconductors", ed. H. W. Weber, Plenum Press, New York and London, 1988, ss. 273-278
85. Küpfer H., Apfelstedt I., Schauer W., Flükiger R., Meier-Hirmer R., Wühl H., "Fast neutron irradiation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ", Z. Phys. B (Aug. 1987)
86. Moorjani K., Bohandy J., Kim B.F., Adrian F.J., Du Y.W., Tang H., Qiu Z.Q., Walker J.C., "Superconductivity and spin-glass ordering in $\text{RBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_z$: $\text{R}=\text{Y}, \text{Gd}$; $0 \leq x \leq 1.2$ ", Phys. Rev. B 35(1988)4161-4163
87. Oleksienko M.M., Matyushenko N.N., Verkhorobin L.F., Derevyanko V.V., Golovin V.N., Lavrinenko S.D., "Effect of composition and atomic substitutions on structure and superconductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ", Proc. Int. Discussion Meeting on High- T_c Superconductors, Salzburg, Austria, 7-11 Febr. 1988,

- "High- T_c Superconductors", ed. H. W. Weber, Plenum Press, New York and London, 1988, ss. 107-112
88. Xiao G., Streitz F.H., Gavrin A., Du Y.W., Chien C.L., "Effect of transition-metals elements on the superconductivity of Y-Ba-Cu-O", Phys. Rev. B 35(1987)8782-8784
 89. Xiao G., Streitz F.H., Gavrin A., Chien C.L., "Magnetic characteristics of superconducting $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ (R=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm and Yb)", Sol. St. Commun., 63(1987)817-820
 90. Chien C.L., Xiao G., Streitz F.H., Gavrin A., "Magnetic study and critical current density of high T_c Y- and rare-earth-Ba-Cu-O superconductors", Drexel Conference, 1987
 91. Kovatchev V.T., Vlahov E.C., Nenkov K.A., Lovchinov V.A., Gospodinov M.M., Stojanova A.K., Dimitrov D.A., Czyczek M., Mydlarz T., "Superconducting properties of Y-Ba-Cu-Pt-O", Int. Topical Meeting on High T_c Superconductivity, Beijing, Chiny, 29.06.-01.07.1987
 92. Kovatchev V.T., Vlahov E.C., Nenkov K.A., Lovchinov V.A., Gospodinov M.M., Stojanova A.K., Dimitrov D.A., Mydlarz T., "Antiferromagnetic ordering in Y-Ba-Cu-Pt-O", Int. Topical Meeting on High T_c Superconductivity, Beijing, Chiny, 29.06.-01.07.1987
 93. Kuwabara M., Kusaka N., "Microstructure and superconducting properties in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ceramics doped with Nb_2O_5 and WO_3 ", Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)L1504-L1506
 94. Ranachowski J., Raabe J., "Wysokotemperaturowe nadprzewodniki ceramiczne. Technologia i własności", Akustyka Molekularna i Kwantowa, t. 10 (1989), ss. 157-189

95. Karioris F.G., Wance E.R., "Effect of aqueous media on structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", *Material Lett.* 6(1987)16-18
96. Djurek D., Prester M., Knezović S., Drobac Dj., Milat O., Babić E., Brnićević N., Furić K., Medunić Z., Vukelja T., "Low resistance state up to 210 K in a mixed compound Y-Ba-Cu-O", *Phys. Lett. A* 123(1987)481-484
97. Ihara H., Terada N., Jo M., Hirabayashi M., Tokumoto M., Kimura Y., Matsubara T., Sugise R., "Possibility of superconductivity at 65°C in Sr-Ba-Y-Cu-O system", *Jpn. J. Appl. Phys.* 26(1987)L1413-L1415
98. Bourne L.C., Cohen M.L., Creager W.N., Crommie M.F., Stacy A.M., Zettl A., "Onset of superconductivity in Y-Ba-Cu-O at 100 K", *Phys. Lett. A* 120(1987)494-496
99. Goldfarb R.B., Clark A.F., Braginski A.I., Panson A.J., "Evidence for two superconducting components in oxygen-annealed single-phase Y-Ba-Cu-O", *Cryogenics* 27(1987)475-480
100. Subramanian M.A., Torardi C.C., Calabrese J.C., Gopalakrishnan J., Morrissey K.J., Askew T.R., Flippen R.B., Chowdchry U., Sleight A.W., "A new high-temperature superconductor: $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ", *Science* 239(1988)1015-1017
101. Xie S.S., Huang J.Q., Chen W., Che G.C., Liang J.K., Zhang Y.L., Cheng X.R., Zhao Z.X., "New superconducting system Sr-Ca-Bi-Cu-O system", *Sol. St. Commun.*, 66(1988)1211-1213
102. Yeshurun Y., Malozemoff A.P., Worthington T.K., Yandofski R.M., Krusin-Elbaum L., Holtzberg F.H., Dinger T.R., Chandrasekhar G.V., "Magnetic properties of YBaCuO and BiSrCaCuO crystals: a comparative study of flux creep and irreversibility", *Int. Conf. on Critical Currents in High-Temperature*

- Superconductors, Snowmass Village, Colorado, USA, 16-19 August 1988, Cryogenics 29(1989)258-262
103. Lera F., Rillo C., Navarro R., Bartolomé J., Obradors X., Fontcuberta J., Granados X., Carrera M., Vallet M., González-Calbet J., Rodríguez J., Medarde M., "Diamagnetism and critical currents of Bi-Ca-Sr-Cu-O samples", Int. Conf. on Critical Currents in High-Temperature Superconductors, Snowmass Village, Colorado, USA, 16-19 August 1988, Cryogenics 29 (1989)379-383
 104. Horyń R., Fiłatow I., Ziaja J., Wołczyrz M., "Phase relations in the Bi_2O_3 -SrO-CuO system at 800°C", Supercond. Sci. Technol. 3(1990)347-355
 105. Horyń R., Ziaja J., Fiłatow I., Wołczyrz M., Olejniczak J., Zaleski A.J., Klamut P.W., Benzar I., "Domains of existence and physical properties of the 2201- and 2202-type structure phases in the Bi_2O_3 -SrO-CaO-CuO quaternary system", Supercond. Sci. Technol. 3(1990)356-362
 106. Horyń R., Ziaja J., Fiłatow I., Wołczyrz M., Zaleski A.J., Olejniczak J., Klamut P.W., Benzar I., "Constitution of $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ and of $\text{Bi}_8(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_8\text{CaCu}_{10}\text{O}_y$ type solid solutions", Supercond. Sci. Technol. 3(1990)363-369
 107. Togano K., Kumakura H., Dietderich D.R., "Critical currents and magnetic properties of Bi- and Tl-based new high T_c superconductors", Int. Conf. on Critical Currents in High-Temperature Superconductors, Snowmass Village, Colorado, USA, 16-19 August 1988, Cryogenics 29(1989)286-290
 108. Fang M.M., Finnemore D.K., Farrell D.E., Bansal N.R., "Critical currents of aligned grains of Tl-Ba-Ca-Cu-O compounds",

- Int. Conf. on Critical Currents in High-Temperature Superconductors, Snowmass Village, Colorado, USA, 16-19 August 1988, Cryogenics 29(1989)347-349
109. Haldar P., Chen K., Maheswaran B., Roig-Janicki A., Jaggi N.K., Markiewicz R.S., Giessen B.C., "Bulk superconductivity at 122 K in $Tl(Ba,Ca)_2Ca_3Cu_4O_{10.5+x}$ with four consecutive copper layers", Science 241(1988)1198-1201
 110. Wierciński M., Woźny L., "Otrzymywanie $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ przy użyciu dwutlenku baru", Konferencja naukowa "Nadprzewodnictwo w elektrotechnice", Karpacz, 15-17 września 1988, Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, Nr 25, Seria: Konferencje Nr 6, 1988, ss. 46-50
 111. Supniewski J., "Preparatyka nieorganiczna", PWN, Warszawa, 1968
 112. Leng S., Narita N., Higashida K., Mazaki H., "Structural and resistivity changes in $YBa_2Cu_3O_y$ ceramics by heat-treatment in air", Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)L1394-L1397
 113. Miu L., Popa S., Popescu M., Cruceanu E., "Preparation and properties of high-temperature superconductors in the Y-Ba-Cu-O system", preprint Central Institute of Physics, Bukareszt, No. CS-11-1987
 114. Bukowski Z., Horyń R., Rogacki K., Fiłatow I., Sułkowski C., Wołczyrz M., Klamut J., "Effect of oxygen atom disordering on T_c of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ", J. Less-Common Met. 144(1988)153-164
 115. O'Bryan H.M., Gallagher P.K., Laudise R.A., Caporaso A.J., Sherwood R.C., "Oxidation at $Ba_2YCu_3O_x$ at high P_{O_2} ", preprint AT&T Bell Laboratories, 1988

116. Costa C.A., Ferretti M., Olcese C.L., Cimberle M.R., Ferdeghini C., Nicchiotti G.L., Siri A.S., Rizzutto C., "Synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ polycrystalline superconductors from Ba peroxide: first physico-chemical characterization", J. Crystal Growth 85(1987)623-627
117. Costa C.A., Ferretti M., Olcese C.L., "Sintering and melting characteristics of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ oxides obtained from the »barium peroxide reaction«, J. Crystal Growth 91(1988)392-396
118. Apostol M., Popescu M., "The relation between the critical temperature and the oxygen content of the superconducting phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ ", Philosophical Magazine Letters 57(1988)305-309
119. Sawada H., Iwazumi T., Saito Y., Abe Y., Ikeda H., Yoshizaki R., "The dependence of the superconducting Transition upon the quench temperature of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)L1054-L1056
120. Gallagher P.K., O'Bryan H.M., Grader G.S., "Reduction of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ and $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ by H_2 ", preprint AT&T Bell Laboratories, 1988
121. Viegers M.P.A., de Leeuw D.M., Mutsaers C.A.H.A., Smorenburg H.C.A., Hengst J.H.T., de Vries J.W.C., Zalm P.C., "Oxygen content, microstructure and superconductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", preprint Philips Research Laboratory, No. M.S. 14 279, 1987
122. Beno M.A., Soderholm L., Capone II D.W., Hinks D.G., Jorgensen J.D., Grace J.D., Schuller I.K., Segre C.U., Zhang K., "Structure of the single phase high temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", Appl. Phys. Lett. 51(1987)57-59

123. Bakker H., Welch D.O., Lazareth Jr. O.W., "Theory of the orthorombic-tetragonal phase transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", Sol. St. Commun. 64(1987)237-240
124. Oyanagi H., Ihara H., Matsubara T., Matsushita T., Hirabayashi M., Tokumoto M., Murata K., Terada N., Senzaki K., Yao T., Iwasaki H., Kimura Y., "Local structure in orthorombic and tetragonal $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$. The role of oxygen vacancies for high T_c superconductivity", Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)L1233-L1236
125. Gotszalk R., Lisowski M., "Mutual inductance bridge for the measurement of superconducting transition temperatures and magnetic susceptibility", Rev. Sci. Instrum. 58(1987)1771-1772
126. Lisowski M., "Badania nadprzewodnictwa metodą pomiaru podatności magnetycznej", Konferencja naukowa "Nadprzewodnictwo w elektrotechnice", Karpacz, 15-17 września 1988, Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, Nr 25, Seria: Konferencje Nr 6, 1988, ss. 65-74
127. Woźny L., Wierciński M., Lisowski M., "Wyznaczanie temperatury krytycznej nadprzewodników $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ poprzez pomiar podatności magnetycznej", Konferencja naukowa "Nadprzewodnictwo w elektrotechnice", Karpacz, 15-17 września 1988, Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, Nr 25, Seria: Konferencje Nr 6, 1988, ss. 60-64
128. Mazurek B., Rutkowski J., Szymańda J., Wierciński M., Nowak J., "Zbadanie możliwości separacji magnetycznej fazy nadprze-

- wodzącej w materiałach o wysokich T_c ", raport Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej nr SPR 229, 1987
129. Lisowski M., "Pomiary indukcyjności wzajemnej jako parametrów czujników podatności magnetycznej w niskich temperaturach", Prace Naukowe Instytutu Metrologii Elektrycznej Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1990
130. Farrell D.E., DeGuire M.R., Chandrasekhar B.S., Alterovitz S.A., Aron P.R., Fagaly R.L., "Weak-field magnetization of superconducting $Y_1Ba_2Cu_3O_x$: Relationship to microstructure", Phys. Rev. B 35(1987)8797-8799
131. García J., Rillo C., Lera F., Bartolomé J., Navarro R., Blank D.H.A., Flokstra J., "Superconducting weak links in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. An ac magnetic susceptibility study", J. Magn. Magn. Mat., 69(1987)L225-L229
132. Szeloch R.F., Paszkiewicz B., Boratyński B., "IR-response to GaAs MESFET power excitation", preprint Instytutu Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej
133. Nomura H., Takahisa K., Koyama K., Sakai T., "Acoustic emission from superconducting magnets", Cryogenics 17(1977)471-481
134. Pasztor G., Schmidt C., "Acoustic emission from NbTi superconductors during fluks jump", 19(1980)608-610
135. Nomura H., Sinclair M.N.L., Iwasa Y., "Acoustic emission in composite copper NbTi conductor", Cryogenics 20(1980)283-289
136. Woźny L., Mazurek B., "Wykorzystanie emisji akustycznej (EA) w badaniach materiałów elektrotechnicznych. Etap I", raport

- Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej nr SPR 255, 1988
137. Woźny L., Mazurek B., "Wykorzystanie emisji akustycznej (EA) w badaniach materiałów elektrotechnicznych. Etap II", raport Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej nr SPR 284, 1989
138. Barten H., Smit J.J., Steennis E.F., "Inventory of possible electrical-power applications of high- T_c superconductors for the Dutch situation", Kema Scientific & Technical Reports 7(1989)201-226
139. Müller F.M., Chen S.P., Prueitt M.L., Smith J.F., Smith J.L., Wohlleben D., "Coherent twin boundaries in 1-2-3 superconducting oxides", Phys. Rev. B 37(1988)5837
140. Franse J.J.M., Li J.N., Kadowaki K., "High-field studies of single-crystalline high- T_c superconductors", Proc. European Conf. on High- T_c Thin Films and Single Crystals, Ustroń, Polska, 30.08.-04.09.1989, Progress in High Temperature Superconductivity - Vol. 24, eds. W. Gorzkowski, M. Gutowski, A. Reich, H. Szymczak, World Scientific, Singapore, 1990, ss. 72-94
141. Sarikaya M., Thiel B.L., "Identification of intergranular Cu_2O in polycrystalline $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconductors", J. Am. Ceram. Soc. 71(1988)C305-C309
142. Tessler L.R., Uri Dai, Hess N., Deutscher G., "Contacts of very low resistivity to YBaCuO thin films" J. Phys. D21(1988) 1652-1653
143. Wieck A. D., "Vanishing contact resistance on polycrystalline $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ", Appl. Phys. Lett. 52(1988)1017-1019

144. Iye Y., Tamegai T., Takeya H., Takei H., "A simple method for attaching electrical leads to small samples of high- T_c oxides" Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988)L658-L660
145. Ekin J. W., Larson T.M., Bergren N.F., Nelson A.J., Swartzlander A.B., Kazmerski L.L., Panson A.J., Blankenship B.A., "High T_c superconductor/noble-metal contacts with surface resistivities in the $10^{-10} \Omega\text{cm}^2$ range", Appl. Phys. Lett., 52 (1988)1819-1821
146. Kusaka T., Suzuki Y., Yotsuya T., Ogawa S., Aoyama T., Imokawa H., "Contact formation to $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics", 5th Int. Workshop on Future Electron Devices, (Miyagi-Zao, 1988), 205-208
147. Van der Maas J., Gasparov V.A., Pavuna D., "Improved low contact resistance in high- T_c Y-Ba-Cu-O ceramic superconductors", Nature 328(1987)603-604
148. Sugimoto I., Tajima Y., Hikita M., "Low resistance ohmic contact for the oxide superconductor $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)L864-L866
149. Tzeng Y., Holt A., Ely R., "High performance silver ohmic contacts to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ superconductors", Appl. Phys. Lett., 52(1988)155-156
150. Tzeng Y., "Fabrication of electrical contacts to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor by molten silver processing", J. Electrochem. Soc., 135(1988)1309-1310
151. Mizushima K., Sagoi M., Miura T., Yoshida J., "Electric properties of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}$ interface", Appl. Phys. Lett., 52(1988)1101-1103

152. Woźny L., Szeloch R., Dziedzic A., Wieczorek K., Mazurek B., "Thick film contacts in investigations of high- T_c superconductors", Proc. European Conf. on High- T_c Thin Films and Single Crystals, Ustroń, Polska, 30.08.-04.09.1989, Progress in High Temperature Superconductivity - Vol. 24, eds. W. Gorzkowski, M. Gutowski, A. Reich, H. Szymczak, World Scientific, Singapore, 1990, s. 501-509
153. Woźny L., Wieczorek K., Mazurek B., "The influence of the contact technology on the critical parameters of the high- T_c superconducting samples", Proc. European Conf. on High- T_c Thin Films and Single Crystals, Ustroń, Polska, 30.08.-04.09.1989, Progress in High Temperature Superconductivity - Vol. 24, eds. W. Gorzkowski, M. Gutowski, A. Reich, H. Szymczak, World Scientific, Singapore, 1990, s. 510-517
154. Szeloch R.F., Mazurek B., Woźny L., Dziedzic A., "Kontakty do nadprzewodników wysokotemperaturowych", ELTE'90, IV Konferencja Naukowa - Technologia Elektronowa, Książ, 11.-14.09.1990, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1990, ss.345-347
155. Szeloch R.F., Mazurek B., Woźny L., Dziedzic A., "Technology and properties of high temperature superconductors with thick film contacts", Int. J. Electronics 70(1991)521-525
156. Scheel H.J., Licci F., "Crystal growth of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ", J. Crystal Growth 85(1987)607-614
157. Talvacchio J., "Electrical contact to superconductors", IEEE Trans. Comp. Hybrids Manuf. Technol. 12(1989)21-31
158. Gruca R., Rutkowski J., "Warunki chłodzenia ciekłym azotem przewodów obciążonych prądem", Chłodnictwo 10(1975)4-7

159. Żaluk R., "Niektóre problemy dotyczące wymiany ciepła na granicy metal-ciecz kriogeniczna", Chłodnictwo 10(1975)7-11
160. Fastowski E.G., Petrowskii Yu.W., Rowinskii A.E. "Kriogennaja technika", Moskwa, 1974
161. Woźny L., Mazurek B., Wieczorek K., Szloch R.F., "Factors limiting the critical current in high-temperature yttrium superconductors", Physica B 173(1990)305-308
162. Varea C., Robledo A., "Oxygen ordering and interfacial superconductivity at twin boundaries in a Landau-Ginzburg superconductor oxide model", Proc. Int. Workshop on Novel Mechanisms of Superconductivity, Berkeley, California, USA, 22.-26. 06. 1987, "Novel Superconductivity", eds. S. A. Wolf, V. Z. Kresin, Plenum Press, New York and London, 1987, ss. 103~1039
163. Pankrashov A.I., Gubkin M.K., Chubarenko V.A., Kiselev A.N., Obolenskaya L.N., Solovov Yu.V., Volobuev A.A., Givargizov E.I., "Preparation electron microscopic studies of thin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films on semiconductor substrates with buffer layers", Proc. European Conf. on High- T_c Thin Films and Single Crystals, Ustroń, Polska, 30.08.-04.09.1989, Progress in High Temperature Superconductivity - Vol. 24, eds. W. Gorzkowski, M. Gutowski, A. Reich, H. Szymczak, World Scientific, Singapore, 1990, ss. 671-676
164. Osofsky M.S., Fuller W.W., Toth L.E., Quadri S.B., Lawrence S.H., Hein R.A., Gubser D.U., Wolf S.A., Pande C.S., Singh A.K., Skelton E.F., Bender B.A., "Preparation, structure, and magnetic field studies of high T_c superconductors", Proc. Int. Workshop on Novel Mechanisms of Superconductivity, Ber-

- keley, California, USA, 22.-26. 06. 1987, "Novel Superconductivity", eds. S. A. Wolf, V. Z. Kresin, Plenum Press, New York and London, 1987, ss. 807-815
165. Finnemore D.K., Hyun O.B., Athreya K., Schwartzkopf L.A., Damento M., "Upper critical field of grain oriented cuprate superconductors", Proc. Int. Discussion Meeting on High- T_c Superconductors, Salzburg, Austria, 7-11 Febr. 1988, "High- T_c Superconductors", ed. H. W. Weber, Plenum Press, New York and London, 1988, ss. 227-232
 166. Hirotsu Y., Nakamura Y., Murata Y., Nagakura S., Nishihara T., Takata M., "High resolution electron microscopy of crystal and defect structures of the high- T_c superconductor $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ ", Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)L1168-L1171
 167. Giovannella C., Fruchter L., Collin G., Campbell I.A., "Magnetic torque investigation of YBaCuO single crystals", Physica C 153-155(1988)1473-1474
 168. Granados X., Carrera M., Obradors X., Ferrer N., Fontcuberta J., Lera F., Rillo C., Bartolomé J., Navarro R., Vallet M., Cabañas M.V., González-Calbet J.M., Int. Conf. on Critical Currents in High-Temperature Superconductors, Snowmass Village, Colorado, USA, 16-19 August 1988, Cryogenics 29(1989) 350-354
 169. Van den Berg J., Van der Beek C.J., Kes P.H., Mydosh J.A., Menken M.J.V., Menovsky A.A., "Critical current densities and thermally-assisted-flux-flow effects in single crystals of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ", Supercond. Sci. Tech. 1(1989)249-253
 170. Worthington T.K., Gallagher W.J., Dinger T.R., Sandstrom R.L., "Anisotropy in single-crystal $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ", Proc. Int. Work-

- shop on Novel Mechanisms of Superconductivity, Berkeley, California, USA, 22.-26. 06. 1987, "Novel Superconductivity", eds. S. A. Wolf, V. Z. Kresin, Plenum Press, New York and London, 1987, ss. 781-785
171. Niculescu H., Pajczkowska A., Wiśniewski A., Baran M., "Crystal growth and some magnetic properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", Proc. Int. Discussion Meeting on High- T_c Superconductors, Salzburg, Austria, 7-11 Febr. 1988, "High- T_c Superconductors", ed. H. W. Weber, Plenum Press, New York and London, 1988, ss. 261-266
172. Umezawa A., Crabtree G.W., Liu J.Z., Nunez L.H., "Anisotropy of the lower critical field in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", Proc. Int. Discussion Meeting on High- T_c Superconductors, Salzburg, Austria, 7-11 Febr. 1988, "High- T_c Superconductors", ed. H. W. Weber, Plenum Press, New York and London, 1988, ss. 253-259
173. Hagen M., Jing T.W., Wang Z.Z., Horvath J., Ong N.P., "Out-of-plane conductivity in single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ", Phys. Rev. B 37(1988)7928-7931
174. Ziaja J., Woźny L., Kisiel A., Mazurek B., "Anizotropia polikrystalicznych próbek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ", praca przygotowywana do druku, 1992
175. Woźny L., Ziaja J., Kisiel A., Mazurek B., Miśta W., "The effect of pressing pressure on the critical current density of bulk $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ samples", praca złożona do druku, 1992
176. Dwir B., Affronte M., Pavuna D., "Evidence for enhancement of critical current by intergrain Ag in YBaCuO-Ag ceramics", Appl. Phys. Lett. 55(1989)399-401

177. Jin S., Tiefel T.H., Sherwood R.C., Davis M.E., Van Dover R.B., Kammlott G.W., Fastnacht R.A., Keith H.D, "High critical currents in Y-Ba-Cu-O superconductors", Appl. Phys. Lett. 52(1988)2074-2076
178. Kisiel A., Ziaja J., Woźny L., Mazurek B., "Wpływ topnienia $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ na gęstość prądu krytycznego", praca przygotowywana do druku, 1992
179. McCallum R.W., Shelton R.N., Noack M.A., Verhoeven J.D., Swenson C.A., Damento M.A., Gschneider Jr. K.A., Gibson E.D., Moodenbaugh A.R., "Microstructure and superconductivity in high T_c materials", Proc. Int. Workshop on Novel Mechanisms of Superconductivity, Berkeley, California, USA, 22.-26. 06. 1987, "Novel Superconductivity", eds. S. A. Wolf, V. Z. Kresin, Plenum Press, New York and London, 1987, ss. 633-645
180. Hongtao R., Qing H., Ling X., Ruikun W., Dingan Y., Changgeng C., Shanlin L., "The synthesis and the measurement of high J_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductor by melt-textured growth method", Proc. 13th Int. Cryogenics Engineering Conf., Beijing, China, 24.-27. April 1990, Cryogenics 30(1990)837-840
181. Dolan G.J., Chandrashekhar G.V., Dinger T.R., Feild C., Holtzberg F., "Vortex structure in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and evidence for intrinsic pinning", Phys. Rev. Lett. 62(1989)827-830
182. Kramer M.J., "Processing controlled staking faults in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and their effect on flux pinning", Appl. Phys. Lett. 58(1991)1086-1088
183. Bednorz J.G., "Superconducting oxides", 32nd IUPAC Congress, Stockholm, 2.-7. August 1989

184. Matsushita T., "Critical current characteristics in high-temperature oxide superconductors", Proc. 13th Int. Cryogenics Engineering Conf., Beijing, China, 24.-27. April 1990, Cryogenics 30(1990)809-816
185. Matsushita T., Iwakuma M., Sudo Y., Ni B., Kisu T., Funaki K., Takeo M., Yamafuji K., "Estimate of attainable critical current density in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)L1524-L1526
186. Baar D.J., Graham S., Harrison J.P., Storm V., "Flux line pinning in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ observed with a vibrating bar", Int. Conf. on Critical Currents in High-Temperature Superconductors, Snowmass Village, Colorado, USA, 16-19 August 1988, Cryogenics 29(1989)338-340
187. Chaddah P., Ravi Kumar G., Grover A.K., Radhakrishnamurty C., Subba Rao G.V., "Critical state model and the magnetic behaviour of high T_c superconductors", Cryogenics 29(1989)907-914
188. Senoussi S., Aguilon C., Manuel P., "The origin of the low field peak in the hysteresis cycle of high- T_c oxides and the influence of magnetic pinning", Orsay preprint, 1990
189. Drumheller J.E., Rubenacker G.V., Ford W.K., Anderson J., Hong M., Liou S.H., Kwo J., Chen C.T., Solid St. Comm. 64(1987)509
190. Hetzel R., Schneider T., "Magnetic properties of a granular superconductor", NATO Workshop on "Dynamics of Magnetic Fluctuations in High-Temperature Superconductors", 10.-14. Oct. 1989, Heraklion, Crete, Greece
191. Püst L., Jirsa M., Kadlecová J., Durčok S., "Magnetic hysteresis loops and flux creep in single crystals of YBaCuO ",

- Proc. 13th Int. Cryogenics Engineering Conf., Beijing, China, 24.-27. April 1990, Cryogenics 30(1990)809-816
192. Xiaowen C., Fengying Z., Sunli H., "Magnetic relaxation in high T_c oxide $YBa_2Cu_3O_y$ superconductor", Cryogenics 30(1990) 862-865
 193. Tingham M., "Wwedenie w sverhprowodimost'", Atomizdat, Mosk-wa, 1980
 194. Savvides N., "Flux creep and transport critical current density in high- T_c superconductors", Physica C 165(1990)371-376
 195. Enpuku K., Kisu T., Sako R., Yoshida K., Takeo M., Yamafuji K., "Effect of flux creep on current-voltage characteristics of superconducting Y-Ba-Cu-O thin films", Jpn. J. Appl. Phys. 28(1989)L991-L993
 196. Enpuku K., Yoshida K., Takeo M., Yamafuji K., "Evaluation of temperature and magnetic-field dependence of pinnind potential of hogh T_c superconductors from flux-creep resistivity experiments", Jpn. J. Appl. Phys. 28(1989)L2171-L2174
 197. Campbell A.M., "Material parameters determining critical current densities in high T_c superconductors", Proc. 13th Int. Cryogenics Engineering Conf., Beijing, China, 24.-27. April 1990, Cryogenics 30(1990)809-816
 198. Matsushita T., Ni B., Yamafuji K., "Theoretical estimate of critical transport current density in polycrystalline oxide superconductors", Int. Conf. on Critical Currents in High-Temperature Superconductors, Snowmass Village, Colorado, USA, 16-19 August 1988, Cryogenics 29(1989)384-387
 199. Kwok W.K., Crabtree G.W., Veal B.W., Claus H., Guillot M., "Superconducting properties of oxygen deficient $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ",

- Proc. Int. Discussion Meeting on High- T_c Superconductors, Salzburg, Austria, 7-11 Febr. 1988, "High- T_c Superconductors", ed. H. W. Weber, Plenum Press, New York and London, 1988, ss. 285-291
200. Fruchter L., Giovanella C., Collin G., Campbell L.A., "Lower critical fields and pinning in $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ", Physica C 156 (1988)69
 201. Gyorgy E.M., Van Dover R.B., Schneemeyer L.F., White A.E., O'Bryan H.M., Felder R.J., Waszczak J.V., Rhodes W.W., Hellman F., "Sharp angular sensitivity of pinning due to twin boundaries in $Ba_2YCu_3O_7$ ", AT&T preprint (1990)
 202. Giovanella C., Roualt P., Campbell I.A., Collin G., "Flux creep in high T_c superconductors", J. Appl. Phys. 63(1988) 4173-4175
 203. Osamura K., Takayama T., Ochiai S., "Weak flux pinning at grain boundaries in Ag sheated $Ba_2YCu_3O_{6+x}$ tapes", Appl. Phys. Lett. 55(1989)396-398
 204. Nakamura N., Shimotomai M., "Intergranular flux creep in c-axis aligned ceramics $RBa_2Cu_3O_x$ (R=Y, Dy and Ho)", Cryogenics 31(1991)379-383
 205. Matsushita T., Ni B., Sudo Y., Iwakuma M., Funaki K., Takeo M., Yamafuji K., "Percolation problem in high T_c oxide superconductors", Japan-US Workshop on High-Field SC Mater. and Stand. Procedures for High-Field SC Mater., preprint
 206. Pan V.M., Gaponov S.V., Kaminsky G.G., Kuzin V.I., Matsui V.I., Prokhorov V.G., Strikovsky M.D., Tretiatchenko C.G., "Current carrying ability of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$: high magnetic field influence", Int. Conf. on Critical Currents in High-Tempera-

- ture Superconductors, Snowmass Village, Colorado, USA, 16-19 August 1988, Cryogenics 29(1989)392-396
207. Kes P.H., Pruymboom A., Van den Berg J., Mydosh J.A., "Pinning force of twin planes on grain boundaries in high T_c superconductors", Int. Conf. on Critical Currents in High-Temperature Superconductors, Snowmass Village, Colorado, USA, 16-19 August 1988, Cryogenics 29(1989)228-231
208. Kes P.H., Van den Berg J., Van der Beek C.J., Mydosh J.A., Roeland L.W., Menovsky A.A., Kadowaki K., de Boer F.R., "Flux pinning in high T_c superconductors", Proc. Latin American Conf. on High T_c Superconductors - LACHTS, Rio de Janeiro, May 1988
209. Kes P.H., Aarts J., Van den Berg J., Van der Beek C.J., Mydosh J.A., "Thermally assisted flux flow at small driving forces", Leiden University preprint (1988)
210. Gough C.E., Abell J.S., Colclough M.S., Forgan E.M., Harris I.R., Jordan R.G., Keene M.N., Muirhead C.M., Rae A.I.M., Sutton S., Thomas N., "Magnetism, flux quantisation and critical currents in a high- T_c superconducting ring", Physica Scripta 37(1988)782-784
211. Mazurek B., Woźny L., "Badanie przejść fazowych w nadprzewodnikach metodą emisji akustycznej", raport Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej nr SPR 281, 1989
212. Mazurek B., Ranachowski J., Woźny L., "Acoustic emission from high- T_c superconductors", Acoustic Letters 13(1990)201-203

213. Woźny L., Mazurek B., Ranachowski J., "Acoustic emission out of superconducting materials", praca przyjęta do druku w Bull. Ac. Sci. (1990)
214. Woźny L., Mazurek B., Ranachowski J., "Acoustic emission to accompany the superconducting transition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ", Physica B 173(1991)309-312
215. Woźny L., Mazurek B., Szymańda J., "Wpływ parametrów wytwarzania nadprzewodników wysokotemperaturowych na emisję akustyczną", raport Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej nr 290, 1990

