

05

© 1990 г.

ДИАМАГНИТНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ПРОЦЕНТНОГО СОДЕРЖАНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ФАЗЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

П. Н. Михеенко, Ю. Е. Кузовлев, Е. Н. Малышев

В рамках самосогласованной задачи проведено описание диамагнитных свойств трехмерной металлооксидной керамики в терминах относительного диамагнитного отклика, коэффициента пористости, процентного содержания сверхпроводящей фазы, размагничивающего фактора и коэффициента, отражающего степень проникновения магнитного поля в объем гранул сверхпроводника. Экспериментально проверены основные следствия модельных расчетов. Разработан и применен к конкретным системам способ определения процентного содержания сверхпроводящей фазы металлооксидов.

Введение

В настоящее время проводятся интенсивные исследования высокотемпературных сверхпроводящих соединений с целью использования их в качестве рабочих элементов микроэлектроники, в системах магнитной экранировки и токопередачи. Первым из звеньев на пути к практическому использованию соединений являются синтез и исследование их физических свойств.

Современная технология получения высокотемпературных сверхпроводящих соединений такова, что первоначально вещество синтезируется в виде трехмерной гранулированной системы. Необходимо уже на этом этапе получения максимальной информации о свойствах полученного состава с целью доведения его до оптимального уровня с переходом к изготовлению пленочных, монокристаллических и длинномерных токопроводящих изделий.

Одним из наиболее важных параметров, характеризующих металлооксидные сверхпроводники, является процентное содержание сверхпроводящей фазы p . Пусть объем V керамики составлен из сверхпроводящей фазы V_c , вещества с такой же плотностью, но в несверхпроводящем состоянии V_n и обладающих пренебрежимо малой плотностью пор V_p . Поскольку в технологическом смысле наиболее важно знать, какое количество соединения (без учета пор) обладает сверхпроводящими свойствами, то определим p как $V_c/(V_c + V_n)$. При учете пор $p = V_c/V$.

К наиболее важным причинам, приводящим к отсутствию сверхпроводящих свойств вещества, имеющего сформированную кристаллическую решетку, можно отнести нестехиометрию по кислороду [1, 2] и наличие дефектов структуры [3], какими являются инородные включения, плоскости двойникования, а также границы зерен керамики. Целью технологических операций является как можно большее приближение к $p=1$ при сочетании с высокой плотностью и оптимальными прочностными характеристиками керамики.

В настоящей работе описываются принципы и разработанный способ определения процентного содержания сверхпроводящей фазы керамических металлооксидов. Способ базируется на использовании устройства по низкочастотному измерению магнитной проницаемости¹ методом регистрации сдвига частоты

¹ Необходимо отметить, что сама идея использования магнитных измерений для определения состава многокомпонентных систем не является новой и была использована ранее для интерметаллических соединений и металлических сверхпроводников [4, 5].

настраиваемого резонансного контура при внесении во включенную в него катушку тестируемого образца и теоретических расчетах, описывающих поведение проницаемости среды при рассмотрении керамики как случайного трехмерного набора сверхпроводящих (с локальной проницаемостью $\mu=0$) и не-сверхпроводящих ($\mu=1$) зерен заданной формы.

Методика измерений

Полная информация о процентном содержании сверхпроводящей фазы металлооксидной керамики может быть извлечена из измерений эффективной магнитной проницаемости материала μ , на возможно более низких частотах ω , чтобы, во-первых, выполнить требование $\delta \gg l$, где δ — глубина скин-слоя, l — максимальный линейный размер образца (в этом случае снимается информация со всего объема металлооксида), во-вторых, чтобы спизить вклад в полезный сигнал за счет омической проводимости керамики в нормальном состоянии. Глубина скин-слоя задается формулой

$$\delta = c(2\pi\mu\sigma)^{-1}, \quad (1)$$

где σ — проводимость материала.

Даже для такого хорошо проводящего ($\sigma=7 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) немагнитного ($\mu=1$) материала, как медь, на частоте 50 Гц $\delta=9.4$ мм. Для металлооксидной керамики, проводимость которой при температуре выше критической на 2—3 порядка ниже, значение δ еще в 10—30 раз больше.

Таким образом, для керамических образцов с линейными размерами $l \leq \leq 1$ см вполне оправдано применение частот ~ 10 Гц. В проведенных измерениях ω составляла 64—69 Гц.

В процессе эксперимента в измерительную катушку вводился участок штанги с нагревательным элементом, выполненный из немагнитных материалов. Даже при нагревании образца до температуры $T=150$ К катушка находилась в жидком гелии при температуре 4.2 К, что позволяло избежать сдвига частоты колебаний вследствие изменения ее добротности за счет нагрева витков. Проверочные измерения при помещении в катушку образцов и пустой штанги показали, что никакие другие явления, кроме изменения магнитной проницаемости керамики при переходе ее в сверхпроводящее состояние, не сказываются на резонансной частоте контура.

Величина сдвига частоты $\Delta\omega$ является тем полезным сигналом, который характеризует переход образца в сверхпроводящее состояние. При $\Delta\omega/\omega \ll 1$ $\Delta\omega$ с хорошей точностью пропорционально изменению индуктивности измерительной ячейки ΔL . Имея это в виду, обратимся к связи ΔL с магнитной проницаемостью вносимого в катушку образца, имеющего для определенности форму эллипсоида.

Магнитная проницаемость и индуктивность измерительной ячейки

Индукцированное током J поле в цилиндрической катушке равно

$$H_0 = J \cdot 4\pi\nu/c, \quad (2)$$

где ν — число витков на единицу длины.

Разность потенциалов на обмотке при изменении J и H_0 дается известным выражением

$$U = (d\Phi/dt)/c, \quad (3)$$

где магнитный поток в катушке

$$\Phi = \nu \left(\int_{\Omega} \mathbf{B} d^3x \right)_{\parallel}, \quad (4)$$

Ω — объем катушки; $(\dots)_{\parallel}$ — проекция на ось катушки, т. е. на направление стороннего поля H_0 ; B — индукция.

Если токи намагничивания в образце j учтены материальным соотношением

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad (5)$$

то полное магнитное поле \mathbf{H} можно искать в потенциальном виде. Тогда, считая катушку достаточно длинной, а образец достаточно малым в сравнении с катушкой, получим

$$\Phi = \nu \left[H_0 \Omega + \int_V (\mathbf{B} - \mathbf{H})_{||} d^3x \right]. \quad (6)$$

Если образец имеет приблизительно эллипсоидальную форму, то, как известно, он намагничивается однородно [6]. При этом внутри образца имеет место соотношение

$$(1 - \hat{n}) \mathbf{H} + \hat{n} \mathbf{B} = \mathbf{H}_0, \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 / [1 + \hat{n} (\mu - 1)], \quad (7)$$

где \hat{n} — тензор размагничивания и учтено выражение $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$.

Из (6) и (7) получаем

$$\Phi = \nu [(H_0 \Omega + V (\mu - 1) [1 / (1 + \hat{n} (\mu - 1))]_{z'z'} H_0)]. \quad (8)$$

Здесь $(\dots)_{z'z'}$ означает $z'z'$ -компоненту тензора. Если одна из главных осей тензора \hat{n} параллельна оси катушки z' , то

$$\Phi = \nu [H_0 \Omega + V (\mu - 1) [1 / (1 + n_0 (\mu - 1))] H_0], \quad (9)$$

где $n_0 = (\hat{n})$.

Таким образом, для индуктивности катушки L , определяемой формулой $U = L dJ / dt$, получаем

$$L = L_0 [1 + V (\mu - 1) / \Omega (1 + n_0 (\mu - 1))], \quad L_0 = 4\pi (\nu / c)^2 \Omega. \quad (10)$$

Отношение изменений индуктивности при внесении образца и идеального диамагнетика (такой же формы и размера) равно

$$z \equiv \Delta L / \Delta L_{ид} = (1 - \mu) (1 - n_0) / [1 - n_0 (1 - \mu_0)]. \quad (11)$$

Эффективная магнитная проницаемость смеси сверхпроводящей и нормальной фаз композитного сверхпроводника

Перейдем к самосогласованным расчетам μ . Для этого представим металлооксидный сверхпроводник в виде трехмерной совокупности случайно расположенных сверхпроводящих и несверхпроводящих гранул материала. Тогда можно ввести эффективную магнитную проницаемость

$$\mathbf{B} \equiv \mu_s \mathbf{H}, \quad (12)$$

где \mathbf{B} и \mathbf{H} — усредненные по объему (либо по статистическому ансамблю) значения индукции и поля.

Рассмотрим μ_s в модели гранулированного композитного сверхпроводника, пренебрегая объемом межзеренных границ и протеканием сверхтока (фазовой когерентностью) между гранулами. Последнее отвечает достаточно сильному измерительному полю, разрушающему слабые связи между гранулами.

В произвольной точке x проницаемость $\mu = \mu(x)$ принимает одно из двух значений: $\mu = 0$ или $\mu = 1$ с вероятностью соответственно p и $(1 - p)$, где p — искомая относительная объемная концентрация сверхпроводящей фазы. Тогда

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = (1 - p) \mathbf{H}_n, \quad (13)$$

где \mathbf{H}_n — среднее поле в нормальной фазе.

С учетом очевидного соотношения

$$\mathbf{H} = (1 - p) \mathbf{H}_n + p \mathbf{H}_s, \quad (14)$$

где \bar{H}_s — среднее поле в сверхпроводящей фазе, из (12) и (13) имеем

$$B = \bar{H} - p\bar{H}_s \equiv \mu_s \bar{H}. \quad (15)$$

Выразим теперь H_s через \bar{H} и найдем μ_s в приближении эффективной среды. Для этого заменим случайно неоднородное окружение данной сверхпроводящей гранулы усредненной однородной средой и искомой эффективной проницаемостью μ_s .

Будем считать гранулы примерно округлыми, что позволяет рассматривать их с точки зрения фактора размагничивания как шары. Если эллипсоид из материала с проницаемостью μ помещен в поле \bar{H} в среду с проницаемостью μ_s , то для поля внутри него имеет место обобщающее (7) соотношение

$$H = \bar{H}/(1 + \hat{n}(\mu/\mu_s - 1)). \quad (16)$$

В частности, для интересующего нас случая сверхпроводящего тела ($\mu=0$) округлой формы имеем $\hat{n}=1/3$ (тензор размагничивания шара). Поле внутри сверхпроводника при этом выразится соотношением

$$H_s = 3\bar{H}/2. \quad (17)$$

Отсюда и из (15)

$$\mu_s = \begin{cases} 1 - 3p/2 & (p < 2/3), \\ 0 & (p > 2/3). \end{cases} \quad (18)$$

Из (18) видно, что существует критическое значение концентрации сверхпроводящей фазы p_c , при которой исчезает бесконечный кластер нормальной фазы (точка перколяции). Для округлых гранул оно равно $2/3$.

Если сверхпроводник кроме нормальной фазы содержит определенное количество пор с $\mu=1$, то p заменяется на $p(1-k)$, где k — коэффициент пористости. Из (11) и (18) следует тогда

$$1/z \equiv \Delta L_{вк}/\Delta L = 2/[3(1-n_0)p(1-k)] - n_0/(1-n_0), \quad (19)$$

т. е. зависимость $1/z$ от $1/(1-k)$ должна быть линейной.

Учет проникновения поля по границам гранул металлооксида

Выше мы фактически предполагали, что типичный диаметр гранул достаточно сильно превышает лондоновскую глубину проникновения магнитного поля в материал сверхпроводящей гранулы. Однако характерное значение λ для высокотемпературных сверхпроводников порядка 10^{-5} см, а $D \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ [7, 8], так что учет проникновения поля в общем необходим.

Можно показать, что для системы округлых гранул, несильно отличающихся по размеру, эффективная проницаемость μ_s равна

$$\mu_s(p) = (1 - 2\alpha - x + \sqrt{(1-x)^2 + 4\alpha x})/2(1-\alpha), \quad (20)$$

где $x = (3p/2)(1-3\alpha)(1-k)$, $\alpha = (2\lambda/D) \operatorname{cth}(D/2\lambda) - (2\lambda/D)^2$.

Из (20) имеем, в частности,

$$\mu_s(p) = \begin{cases} 1 - 3p(1-3\alpha)/2 + \alpha [(3/2)p(1-3\alpha)]^2, & \text{если } p \ll 1, \\ 2\alpha/(1-\alpha), & \text{если } p \approx 1. \end{cases} \quad (21)$$

Отсюда видно, что проникновение поля в материал сверхпроводящих гранул приводит при $p \leq 2/3$ по сравнению с (18) к замене p на величину $p_s = p(1-3\alpha) < p$, т. е. к эффективному уменьшению объема сверхпроводящей фазы. Полагая $D \gg \lambda$, находим

$$p_s = p(1 - 6\lambda/D) \quad (22)$$

при $\alpha \approx 2\lambda/D$. Для отмеченных выше порядков величин λ и D это уменьшение может быть очень значительным. В результате проникновения даже в отсутствие нормальных гранул проницаемость оказывается неравной нулю.

При $D \gg \lambda$ из (20), (21) получаем

$$\mu_p(1) = 4\lambda/D. \quad (23)$$

Вместо (19) имеем теперь из (20)

$$1/z = [(1 + x + \sqrt{(1-x)^2 + 4\alpha x})/2x - n_0]/(1 - n_0), \quad (24)$$

или

$$1/z \approx 2/3(1 - n_0)(1 - k)(1 - 3x)p + (\alpha - n_0)/(1 - n_0), \quad (25)$$

если $p(1-k) \leq 1/3$. Здесь, как и раньше, с учетом искусственного разбавления нормальной фазой сделана замена p на $p(1-k)$. Формулы (24), (25) являются основными для определения процентного содержания сверхпроводящей фазы металлооксидных сверхпроводников. С другой стороны, эти формулы могут быть использованы и для измерения отношения λ/D .

Экспериментальные основы метода определения процентного содержания сверхпроводящей фазы

Для правильного определения всех входящих в формулу (25) величин проанализируем изменение диамагнитного отклика с температурой и величиной магнитного поля. На рис. 1 для примера представлена серия температурных зависимостей диамагнитного отклика металлооксида $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, записанных

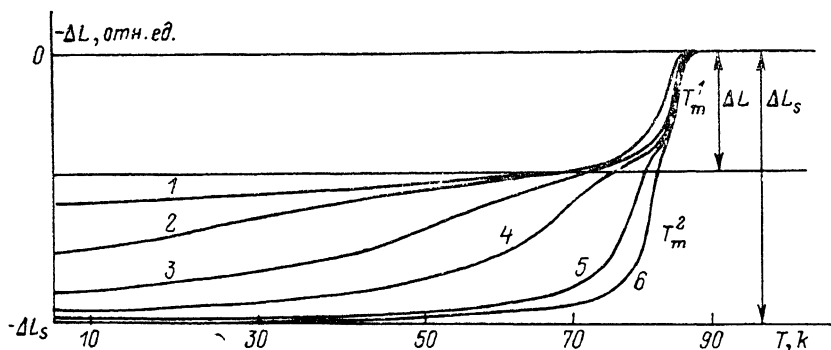


Рис. 1. Температурная зависимость диамагнитного отклика металлооксидной керамики $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при различных значениях магнитного поля модуляции.

1 — 54.3, 2 — 31.4, 3 — 19.0, 4 — 11.0, 5 — 4.3, 6 — 3.0 Э. $T_m^{1,2}$ — характерные температуры перехода гранул в сверхпроводящее состояние (T_m^1) и установления связей между ними (T_m^2). Стрелками выделены диамагнитный отклик гранул ΔL и отклик ΔL_s идеального диамагнетика, который приобретает образец достаточно высокого качества при установлении всех межгранульных связей.

при разной величине магнитного поля модуляции. Из рисунка видно, что кривые имеют двухступенчатую форму. Верхняя ступенька отвечает переходу в сверхпроводящее состояние отдельных гранул, нижняя — установлению межгранульных связей, следствием которого является вытеснение магнитного потока из всего объема образца. Такая точка зрения (см. также [9, 10]) подтверждается записью температурной зависимости диамагнитного отклика образца, растертого в порошок. При растирании нижняя ступенька пропадает, верхняя остается в практически неизменном виде.

Размытость ступенек связана как с разбросом гранул по критическим температурам, так и (в большей степени) с неоднородным характером проникновения в образец магнитного поля.

Проверкой подтверждено, что для образцов достаточно высокого качества с малым разбросом критических температур отдельных гранул и высоким процентным содержанием сверхпроводящей фазы при выходе кривой $L(T)$ на насыщение величина полного диамагнитного отклика в точности равняется отклику помещенной в то же место катушки и имеющей такую же форму и объем свинцовой копии.

Следовательно, величину ΔL , можно находить как сравнением с откликом реперного образца, так и записью полной температурной зависимости диамагнитного отклика керамики. Такое правило, однако, нарушается при плохом контакте сверхпроводящих гранул, сильно разбавлении сверхпроводника порами или несверхпроводящими включениями. Свидетельством нарушения является возможный невыход кривых на насыщение даже при малых величинах магнитного поля модуляции.

Трансформация кривых с величиной h свидетельствует о том, что межгранульные слабые связи эффективно разрушаются полями в несколько эрстед. Это обусловило выбор используемых величин в интервале 1—60 Э.

Как следует из рисунка, входящий в формулы (24), (25) параметр ΔL может быть определен двояким образом: а) выделением амплитуды верхней ступеньки при последовательном наложении при записи $L(T)$ магнитных полей разной величины, б) записью величины диамагнитного отклика тщательно размолотой металлооксидной керамики.

Что касается других параметров, то коэффициент пористости может быть найден из отношения реальной геометрической плотности образца ρ и его рентгеновской плотности ρ_0

$$k = 1 - \rho/\rho_0. \quad (26)$$

Рентгеновская плотность может быть определена из атомных масс, входящих в состав керамики элементов и параметров решетки соединения. Например, для металлооксида $XBa_2Cu_3O_7$, где X — редкоземельные элементы Y, Gd, Dy, H_0 , Yb, Tm, Er, La, Sm, ρ_0 составляет, согласно [11], для Y 6.35, Gd 6.97, Dy 7.05, Yb 7.11, H_0 , Tm 7.09, Er 7.12, La 6.58, Sm 6.86 г/см³. Подчеркнем, что при данном способе определения k предусматривается, что в керамике, кроме соединения с заданной плотностью ρ_0 и пор, не содержится никаких других примесей инородного состава.

Размагничивающий фактор n_0 может быть рассчитан для наиболее часто встречающихся форм исследуемых образцов. Например, а) для длинного параллелепипеда со сторонами основания a , b и длиной вдоль поля c при условии $c \gg a$, b

$$n_0 = (\hat{n})_{z,z'} \approx (1/\pi c) \{ a - \operatorname{arcsch}(b/a) + b \operatorname{arcsch}(a/b) + (1/3) \times [b^2/a + a^2/b - (a^2/b + b/a) \sqrt{a^2 + b^2}] \} - ab/2\pi c^2, \quad (27)$$

б) для цилиндра с диаметром основания D и длиной образующей, направленной вдоль поля c , при условии $c \gg D$

$$n_0 \approx 4D/3\pi c - (D/c)^2/8, \quad (28)$$

в) для полутаблетки радиуса R и толщиной d , расположенной вдоль поля, при условии $R \gg d$

$$n_0 \approx (d/2\pi R) [\ln(2\pi R/d) + 1.2]. \quad (29)$$

Практически указанные условия можно считать выполненными, если максимальный размер, ориентированный вдоль поля, превышает остальные хотя бы в два—три раза; n_0 может быть также определен в специальных градуировочных экспериментах конкретно для данного объема и формы исследуемых образцов. Целью подобных экспериментов могут быть также оценка пределов применимости формул (24), (25) и выявление случаев, в которых требуется введение к ним тех или иных поправок. Необходимы также градуировочные эксперименты с целью определения коэффициента α .

Градуировочные и проверочные эксперименты

Для определения коэффициента α проводились специальные градуировочные эксперименты на трех параллелепипедах из однофазного по данным рентгеновской дифрактометрии материала иттриевой и самариевой керамики $YBa_2Cu_3O_x$ и $SmBa_2Cu_3O_x$. Градуировка состояла в независимом определении

для всех трех брусков таких величин, как z , k , n_0 (расчет по формуле (27)), и восстановлении α по формуле (24), полагая $p=1$.

Было получено, что для трех брусков отличие α не превосходит 2 % и составляет 0.069. Найденное значение α является весьма разумным. Принимая во внимание приближенную формулу $\alpha=2\lambda/D$, находим, что при среднем $D \approx 4$ мкм λ составляет около 1500 Å, что находится в соответствии с экспериментальными данными по определению этой величины [7, 8].

В дальнейшем для того типа керамики, для которого была проведена градуировка, будет использоваться именно это значение α . Естественно, изменение технологического режима может привести главным образом за счет изменения D к трансформации этой величины. В этом случае потребуются дополнительные градуировочные эксперименты.

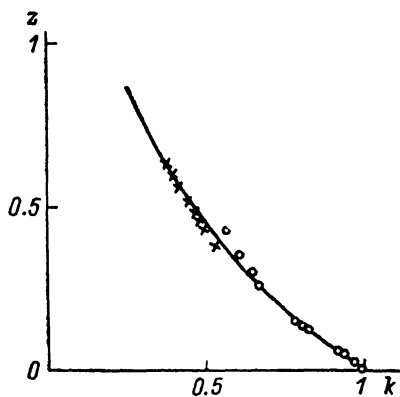


Рис. 2. Зависимость от коэффициента пористости приведенного диамагнитного отклика градуированного металлооксидного соединения $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

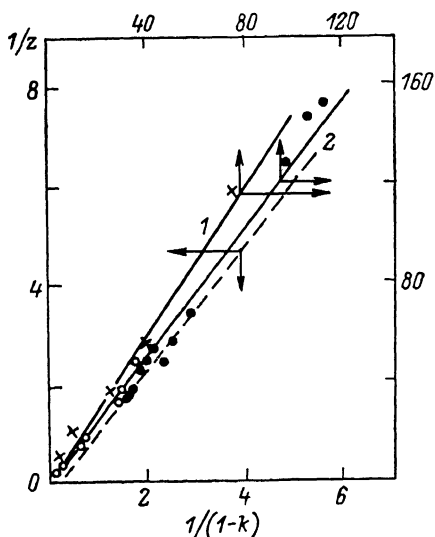


Рис. 3. Зависимость от $1/(1-k)$ обратного диамагнитного отклика $1/z$ спрессованных с буферным веществом и без него металлооксидных соединений $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (2) и $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (1) в форме полутаблетки (1) и длинного цилиндра (2).

Различный наклон прямых связан с разными значениями размагничивающего фактора.

Определив α , остановимся на экспериментах, проведенных с целью проверки функциональной зависимости формулы (25), пригодной для достаточно высокого разбавления сверхпроводников. В них осуществлялось измерение z при вариации величины k для образцов имеющих форму цилиндров длиной 5 см и диаметром 0.3 см, полутаблеток диаметром 1.5 см и толщиной 0.15 см, длинных и коротких прямоугольных брусков размерами $1.5 \times 0.35 \times 0.2$ см и $0.7 \times 0.35 \times 0.2$ см. Короткие бруски располагались при этом как поперек, так и вдоль направления магнитного поля.

В случае длинных цилиндров для изменения k производилась тщательное растирание довольно качественной эрбиевой керамики $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и наполнение полученным порошком толстостенной кварцевой трубки. Разные значения пористости достигались разной степенью подпрессовки порошка (крестики на рис. 2). Более высокие разбавления (кружки на рис. 2) достигались смешиванием порошка керамики с буферным немагнитным веществом, в качестве которого был выбран крахмал.

Для сопоставления с уравнением (25) зависимость $z(k)$ была перестроена в координатах $1/z - 1/(1-k)$, между которыми при достаточно высоком разбавлении должно наблюдаться линейное соотношение (рис. 3).

На рис. 3 экспериментальные данные для керамики $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ представлены точками. Точки соответствуют малому масштабу (до 8 елиниц) и отно-

ся к нижней и левой шкалам $1/z$ и $1/(1-k)$, кружки — в 20 раз более крупному (до 160 единиц), их положение задается верхней и правой шкалой.

В расширенном и суженном масштабе точки удовлетворительно ложатся на одну и ту же прямую, проходящую вблизи начала координат. Линейность $1/z$ ($1/(1-k)$) подтверждает справедливость формулы (24). К сожалению, высокий разброс точек и приближенный характер формулы при малых k не позволяют определить независимо по отсечке на оси $0-1/z$ (член $(\alpha-n_0)/(1-n_0)$ в (24)), однако можно воспользоваться расчетными значениями этого параметра.

Согласно (28) и (29), для цилиндра $n_0=0.025$, для полутаблетки $n_0=0.15$. Тогда по наклону приведенных на рис. 3 прямых и из (25) находим, что при $\alpha=0.069$ для эрбиевой керамики $p=68\%$, гадолиниевой — 67% .

Отметим, однако, одну важную деталь. Несколькоими экспериментами установлено, что, если градуировка проведена по монолитной керамике, найденные значения α следует использовать именно для определения p монолитных образцов. Существует две причины: ухудшение кислородного состава керамики при размоле [12] и уменьшение среднего размера зерен или кристаллических блоков с недоступным магнитному потоку объемом, которые приводят к трансформации α в порошковом материале так, что найденные значения p оказываются несколько заниженными. Для их корректи-

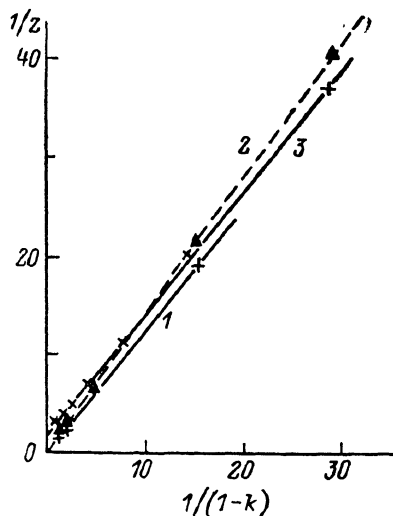


Рис. 4. Зависимость диамагнитного отклика гранул от коэффициента пористости в координатах $1/z-1/(1-k)$ для трех серий брусков металлооксидной керамики, разбавленной буферным немагнитным веществом.

1, 3 соответствуют сериям с различными значениями α , но равными n_0 . 2 — укороченным и развернутым поперек поля (при этом происходит значительное увеличение n_0) образцам первой серии.

ровки нужны порошковые градуировочные измерения. На данном этапе нам, однако, достаточно только констатации этого факта.

Были также проведены эксперименты по измерению диамагнитного отклика разбавленных буферным немагнитным веществом брусков размерами $15 \times 3.5 \times 2$ мм. При измерении они располагались вдоль оси измерительной катушки. Полученные данные двух из них приведены крестиками на плоскости $1/z-1/(1-k)$ рис. 4.

Далее все образцы серии 2 с различным количеством буферного вещества были укорочены до размеров $7 \times 3.5 \times 2$ мм и измерения были проведены снова с размещением брусков как вдоль, так и поперек направления внешнего магнитного поля.

Соответствующие данные представлены на рис. 4 треугольниками. Отчетливо видно, что связанное с ростом n_0 уменьшение наклона прямой к оси абсцисс для образца поперек поля (кривая 2) по сравнению с прямой для бруска, расположенного по полю (кривая 1).

Как видно из рис. 4, линейность $1/z$ ($1/(1-k)$) для параллелепипедов выполняется более четко, чем для описанного выше случая полутаблеток и цилиндров. Видимо, в последнем случае это было связано с разными способами достижения различных k (прессовка и разбавление) и неоднородностью сжатия порошка вдоль оси цилиндра.

Восстановленное значение p для образцов обеих серий рис. 4 составило 77% .

Измерения процентного содержания сверхпроводящей фазы

Возвращаясь к проблеме в целом, напомним, что для измерения процентного содержания сверхпроводящей фазы необходимо знание четырех величин:

очень больших временах отжига, содержит не менее 10—20 % пор и обладает величинами z 0.7—0.8.

Наконец, на рис. 6 для сравнения представлена z — k -номограмма для металлооксидной керамики с $n_0=0.08$ без учета просачивания магнитного потока по межгранульным областям и поверхностям зерен. Видно, что в этом случае реализуются явление магнитной перколяции и неоднозначность в величине p для образцов с $k \leq 1/3$. Как указывалось выше, учет просачивания снимает эту неоднозначность полностью.

Обобщая, можно сказать, что при учете всех тонкостей задачи метод определения процентного содержания сверхпроводящей фазы гранулированных высокотемпературных систем является достаточно простым и надежным. Его применение позволит решить многие задачи, связанные с целенаправленным синтезом высококачественных высокотемпературных соединений.

Приложение

Поскольку рассмотренная выше методика конкретизирована для гранулированных сверхпроводников второго рода, то в ней не учитывается такое явление как эффект близости. Вклад от него в эффективную магнитную проницаемость значительно меньше, чем вклад от безвихревого лондоновского проникновения поля в гранулы, учитываемого параметром α . Не рассматривается также проникновение вихрей в гранулы керамики. Измерения специально проводятся в интервале полей, когда межгранульные связи разрушены, но поле еще не вошло в сами кристаллиты.

Вместе с тем, поскольку выше задача решена для гранул определенной, округлой, формы, полезно проанализировать влияние на точность измерений p отклонений от этой формы. Кроме того, нужно оценить погрешность, обусловленную возможным отличием распределения разнотипных гранул в керамике от хаотического распределения.

В общем случае эффективная магнитная проницаемость гранулированной керамики μ_e определяется по методу самосогласованного поля из основного общего уравнения теории, которое можно записать в виде

$$\sum_i P_i \chi_i(\mu_e) = 0, \quad (\text{П1})$$

где i нумерует всевозможные сорта гранул (включая их размеры, форму, ориентацию); $\chi_i(\mu_e)$ — магнитная поляризуемость гранулы 1-го сорта (на единицу объема), помещенной в среду с (искомой) магнитной проницаемостью μ_e ; P_i — объемная доля гранул данного сорта.

Для иллюстрации эффекта формы рассмотрим случай несферических сплюснутых («лепешкообразных»), хаотически ориентированных гранул и сравним соответствующую зависимость μ_e от p с зависимостью (20) с параметром α , определяемым по эталонному образцу.

Форма гранулы описывается тензором размагничивания. Для лепешкообразной гранулы главные значения этого тензора равны $(q, q, 1-2q)$, где $q < 1/3$. Будем считать, что гранула имеет, например, форму таблетки. Тогда приближенно (при $D > h$)

$$q = h [\ln(D/h) + 1.2]/D,$$

где D и h — диаметр и толщина таблетки.

Очевидно, что при $D=10h$ форма существенно несферическая. При этом q примерно равно 0.15.

Можно показать, что уравнение (П1) принимает в данной ситуации следующую форму:

$$p' [(\mu - a)/((1 - 2q)a + 2\mu q) + 2(\mu - b)/(bq + 2\mu(1 - q))] / 3 + 3(1 - p')(\mu - 1)/(1 + 2\mu) = 0, \quad (12)$$

где параметры a и b равны

$$a = 6\alpha q / (1 - 3\alpha(1 - 2q)), \quad b = 3\alpha(1 - q) / (1 - 3\alpha q) \quad (\text{ПЗ})$$

и, как и раньше, $\mu = \mu_0$, $p' = (1 - k)p$. Параметр α был определен выше.

Следует заметить, что влияние несферичности и разброса формы гранул тем больше, чем слабее проникновение поля, так как при этом форма сильнее сказывается на взаимной диамагнитной экранировке гранул. Поэтому малая величина α соответствует наиболее неблагоприятной ситуации при определении погрешности. Для этого случая нетрудно вывести следующее, общее для выпуклых тел любой формы приближенное выражение:

$$\alpha = \lambda S / 3V, \quad (\text{П4})$$

где S — площадь поверхности тела, V — его объем (в частности, при $\alpha \ll 1/3$ для таблетки $\alpha = 2\lambda(1 + 2h/D)/3h$).

Положим далее $k=0.3$, $\alpha=0.1$ (подчеркнем, что всегда $\alpha < 1/3$). Выберем в (20) значение $\alpha = \alpha_0$, так, чтобы при $p=1_1$ (для эталонного образца) эффективная проницаемость совпадала с проницаемостью, вычисленной из выражений (П2), (П3). Численное сравнение зависимости проницаемости от p , найденной по формуле (20) и по формулам (П2), (П3) во всей области возможных значений p , показывает, что погрешность модели сферических гранул при использовании эталонного образца не превышает (даже в данном примере с сильной несферичностью гранул) 1.6 %.

Еще один источник погрешности вытекает из модельного предположения об отсутствии корреляции в расположении разноразмерных гранул. Рассмотренная модель соответствует максимально хаотической структуре, однако в расположении нормальных включений и прежде всего пустот возможен определенный порядок, выражающийся в отсутствии (или малой вероятности) контактов между ближайшими включениями. При этом понижается вероятность образования нормальных каналов (пор), способствующих просачиванию через образец силовых линий магнитного поля.

В частности, если в указанном смысле упорядочены пустоты (подобно пузырькам пены, разделенным стенками), то вместо (20) из (П1), как можно показать, получается видоизмененное уравнение

$$\mu_0 = m(1 + 2k + 2(1 - k)m) / (1 - k + (2 + k)m), \quad (\text{П5})$$

где $m = m(p, \alpha)$, а функция $m(p, \alpha)$ совпадает с правой частью (20) после замены $(1 - k)p$ на p .

Зависимость (20) приближенно совпадает с (П5) при замене в (20) параметра α эффективным значением α_0 , определяемым по эталонному образцу. Была сделана оценка соответствующей остающейся погрешности для характерного значения параметра $k=0.3$, показано, что во всей области значений p ошибка определения p не превышает 0.85 %.

Список литературы

- [1] Meuffels P., Rupp B., Rorschke E. // Physica C. 1988. Vol. 156. N 3 P. 441—447.
- [2] Приседский В. В., Михеенко П. Н., Иванченко Ю. М. и др. / ФНТ. 1989. Т. 15. № 1. С. 8—16.
- [3] Deutscher G. / Physica C. 1988. Vol. 153—155. P. 15—20.
- [4] Головашкин А. И., Онучкин В. М. / Краткие сообщения по физике. 1971. № 4. С. 48—53.
- [5] Галев В. Н., Рабинькин А. Г. / ЖЭТФ. 1973. Т. 65. Вып. 3. С. 1061—1075.
- [6] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 624 с.
- [7] Mansour A., Hilleke R. O., Felcher G. P. et al. / Physica B. 1989. Vol. 156—157. P. 867—870.
- [8] Harhman D. R., Schneemeyer L. F., Waszczak J. V. et al. / Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39. N 1. P. 851—854.
- [9] Calsona V., Cimberle M. R., Ferdeghini C. et al. / Physica C. 1989. Vol. 157. N 3. P. 425—430.

- [10] *Lera E., Rillo C., Navarro R. et al.* / *J. Magn. and Magn. Mat.* 1988. Vol. 74. N 1. P. 263—270.
- [11] *Алексеевский Н. Е., Хлыбов Е. П., Евдокимова В. В. и др.* / *Письма в ЖЭТФ.* 1987. Т. 46. Приложение. С. 3—6.
- [12] *Александров О. В., Иваненко О. М., Карасик В. Р. и др.* // *ФТТ.* 1988. Т. 30. Вып. 7. С. 2052—2056.

Донецкий физико-технический
институт АН УССР

Поступило в Редакцию
12 июня 1989 г.
В окончательной редакции
15 июня 1990 г.
