

The complex formation of cupric ions  $\text{Cu}^{2+}$  with 1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid (HEDPH) and N-(2-hydroxyethyl) iminodiacetic acid (HEIDA) in the presence of such additional low dentate ligands as 2 – amino ethanol and ethylene diamine in aqueous solutions was researched by spectrophotometric and ionometric methods.

Formation of binuclear different-ligand hydroxyethylidene diphosphonates was investigated by spectrophotometric method of “permanent molar series”. The location of absorption maximum of copper(II) complex with 1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid essentially depends on the second ligand presence.

The complexes containing copper(II) : HEDPH : low-dentate ligand and their stability constants were determined by potentiometric titration method followed by computer modelling.

Formation of mixed-ligand complexes consisting of copper(II) : HEIDA : low-dentate ligand was examined by spectrophotometric method. The complex particles accumulation occurs at pH 7.0-8.0 in water solutions containing two different ligands.

The constants of ligand adjunction and general stability constants of mixed-ligand complexes of 1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid and N-(2-hydroxyethyl) iminodiacetic acid with additional ligands 2 – amino ethanol and ethylene diamine were calculated.

The ethylene diamine complexes possess larger stability constants than the similar complexes of 2 – amino ethanol both for HEDPH and HEIDA. The complex particles  $[\text{Cuheidamea}]$  and  $[\text{Cuhedpamea}]^{2-}$  have close value of adjunction constants so it could be an evidence of their similar structure. The constants of additional ligands adjunction for  $[\text{Cuhedpaen}]^{2-}$  and  $[\text{Cuheidaen}]$  complexes differ considerably because of supposedly bidentate effect of ethylene diamine in such different-ligand complexes unlike 2 – amino ethanol.

The binuclear complexonates of N-(2-hydroxyethyl) iminodiacetic acid both homo- and hetero-ligand were not detected under experimental conditions. It could be explained by steric difficulties for this ligand to form binuclear different - ligand complexes.

**Key words:** mixed ligand complex compounds, cupric ions, 1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid, N-(2-hydroxyethyl) iminodiacetic acid.

**Кутолей Денис Алексеевич** – аспирант кафедры неорганической химии, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», руководитель по научно-производственным связям ООО «НПЦ» РЕАКОМ», г.Днепропетровск, Украина, email: [kutoley@mail.ru](mailto:kutoley@mail.ru).

**Безбородько Сергей Анатольевич** – канд.мед.наук, доцент кафедры клинической лабораторной диагностики, Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара, г.Днепропетровск, Украина.

**Штеменко Александр Васильевич** – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г.Днепропетровск, Украина; email: [shtemenko@ukr.net](mailto:shtemenko@ukr.net)

УДК 538.95+945

**В.Ф. Русаков**, д-р физ.-мат.наук (Донецкий национальный университет)

## РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РТУТНОЙ КЕРАМИКЕ И НИОБИЕВЫХ СПЛАВАХ

В работе представлен обзор результатов, связанных с размерными эффектами, возникающими в сверхпроводящих сплавах, относящихся к жестким сверхпроводникам второго рода, в переменных внешних магнитных полях. Показано, что аномальные необратимые явления в поглощении гранулярной ртутной керамики можно объяснить наличием вихрей Абрикосова в гранулах и их влиянием на критический ток слабосвязанной среды. Пик поглощения в сверхпроводящих  $\text{Nb}_3\text{Al}$  и  $\text{NbTi}$  возникает при определенном соотношении между характерным размером образца и глубиной проникновения магнитного поля. Модель размерного эффекта позволяет рассчитать сопротивление сверхпроводника в режиме течения магнитного потока.

**Ключевые слова:** размерный эффект, жесткий сверхпроводник второго рода, гранулярная сверхпроводящая керамика, намагниченность, радиочастотное поглощение, термически активированное течение магнитного потока.

## 1 Импеданс гранулярной пластины $\text{Hg}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ и размерные эффекты; роль сильного магнитного поля

В первой части работы рассматривается намагниченность и радиочастотное поглощение в пластине ртутной керамики с температурой сверхпроводящего перехода  $T_c=135\text{K}$  [1]. Объясняются особенности аномальных необратимых явлений в поглощении, на основе модели, учитывающей влияние вихрей Абрикосова в джозефсоновских контактах на критический ток слабосвязанной среды.

Гетерогенная природа ВТСП керамик, влияет на их магнитные и электрические свойства, проявляясь через необратимые и нелинейные явления. Такие объекты представляются как матрица джозефсоновски соединённых сверхпроводящих гранул, в которой границы зерен действуют как джозефсоновские контакты. Джозефсоновский ток, проходящий через границы гранулы, является намного более слабым, чем индуцированный экранирующий ток внутри самой сверхпроводящей гранулы. Измерение статической намагниченности и эксперимент в переменном поле являются информативными относительно меж - и внутригранульных сверхпроводящих свойств. Применение указанных экспериментальных методов, позволило авторам [1] получить характеристики  $\text{Hg}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  керамики во внешнем магнитном поле до 12Тл.

### 1.1. Образцы и методы измерений

Исследование импеданса  $Z=R+iX$  было проведено на автодинном детекторе. В эксперименте регистрировалось изменение поглощения  $\Delta R \sim \Delta \chi''$ , а также изменение резонансной частоты  $\Delta f \sim \Delta X \sim \Delta \chi'$ , где  $\chi'$  и  $\chi''$  соответственно мнимая и действительная части динамической восприимчивости. Магнитные измерения выполнены на вибрационном магнитометре. Образцы  $\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  были приготовлены по оригинальной методике, которая отличается от стандартной созданием условий для дополнительного кислородного допирования. Для этой цели прекурсор  $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_3\text{O}_y$  был синтезирован при 920К в течение 72 часов в кислородной атмосфере. Заключительная фаза синтеза также проводилась в атмосфере кислорода в течение 6 часов; с использованием исходных материалов  $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,  $\text{HgO}$  и  $\text{PbO}$ , которые смешивались в соотношении 1:0.8:0.2. Рентгеновский анализ показал, что в состав образцов входит приблизительно 30% фазы Hg-1223 со следующими параметрами:  $a=b=3.856\text{\AA}$ , и  $c=15.89(2)\text{\AA}$ .

Экспериментальные исследования проведены при различных значениях температур и внешних магнитных полей.

### 1.2. Результаты

**Намагниченность.** На рис. 1.1 представлены результаты измерения статической намагниченности  $M$  при охлаждении в нулевом (ZFC) и не нулевом (FC) магнитных полях.

По-видимому, имеют место три фазы сверхпроводящего перехода с соответствующими значениями критической температуры  $T_c$ : 135К, 124К и 60К.

На вставках рис. 1.2 ( $\chi = \frac{M}{H}$  - статическая восприимчивость) видно, что при  $T=4.2\text{K}$  критическое поле межгранульных связей составляет  $H_{c1}^j=5$  эрстед, а для

гранул  $H_{c1}^g = 70$  эрстед. Магнитные гистерезисные петли записывались в температурном диапазоне от 4.2К до 115К во внешнем поле до 12Тл.

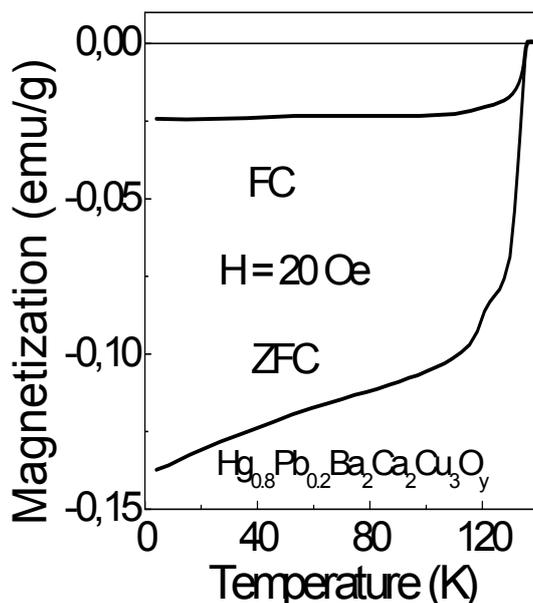


Рис. 1.1. DC - измерения намагниченности  $M$  при охлаждении в нулевом (ZFC) и не нулевом (FC) магнитных полях

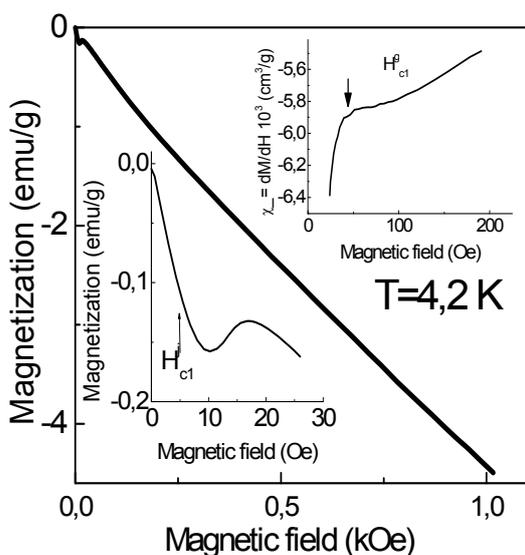


Рис. 1.2. Зависимость намагниченности от магнитного поля

На рис. 1.3, представлен типичный вид петель гистерезиса намагниченности, на основе которых проводились оценки внутригранульной плотности критического тока, оценки выполнены в модели Бина:

$$J = 30 \frac{\Delta M}{a}, \quad (1.1)$$

где  $\Delta M(\text{emu}/\text{cm}^3)$  - ширина гистерезисной петли,  $a$  - характерный размер гранулы, ( $a \approx 10 \mu\text{m}$ ).

Зависимость  $J_c(T)$  представлена на рис. 1.4. Непрерывные линии могут быть

аппроксимированы экспоненциальной зависимостью  $A(H)\exp(-T/T_0)$ , где  $A(H=1\text{Tл})=3A/\text{см}^2$ ,  $A(H=0.5\text{Tл})=4A/\text{см}^2$ ,  $T_0 \approx 12\text{K}$ .

**Радиочастотное поглощение.** На рис. 1.5 представлены  $R$  и  $X$  как функции температуры при различных значениях магнитного поля. Наблюдаются два пика поглощения электромагнитного поля. В соответствии с моделью, предложенной в [2], первый из них,  $T_{max}^i$  связывается с размерным эффектом на толщине пластины  $d$  (радиочастотное проникновение на глубину  $\delta$  вдоль границ гранул равно  $d/2$ ).

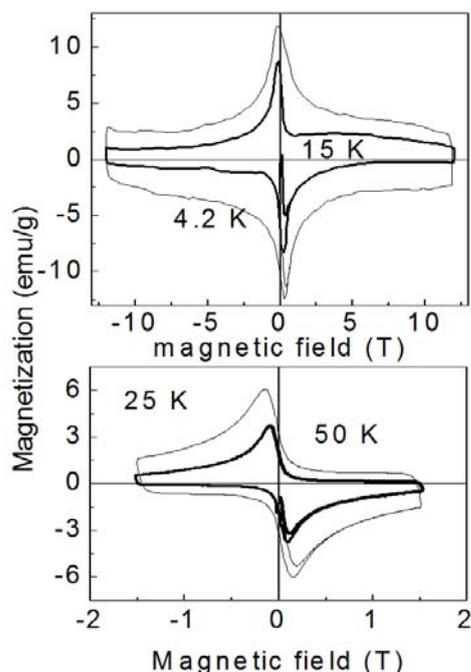


Рис. 1.3. Типичные петли гистерезиса намагниченности при различных температурах

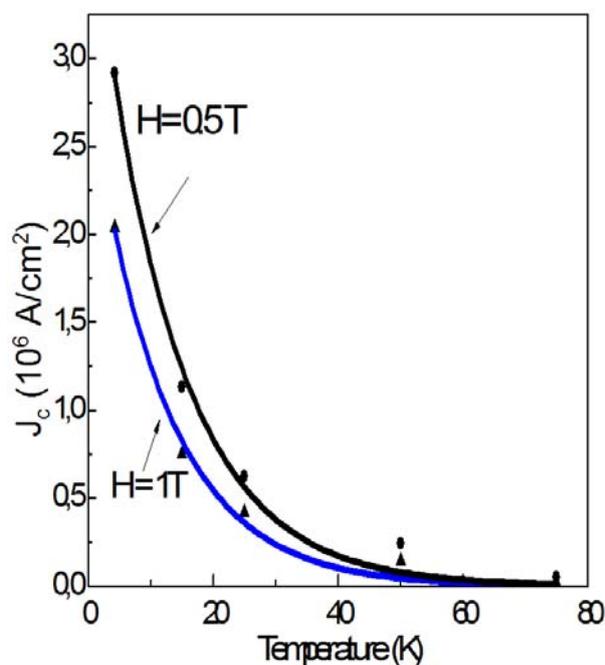


Рис. 1.4. Зависимость критического тока от температуры, при различных значениях магнитных полей

Второй максимум  $T_{max}^g$  является размерным эффектом на гранулах. Минимум  $R(T)$ , при  $T_{min}$ , разделяет межгранулярный и внутригранулярный вклады в RF - поглощение. Температура  $T_{min}$  приблизительно равна температуре фазовой когерентности (температуре межгранулярного токового состояния) для слабосвязанной среды  $\text{HgPbBaCaCuO}$ . Определенная таким образом  $H$ - $T$  диаграмма проникновения и поглощения электромагнитного поля показана на рис. 1.6.

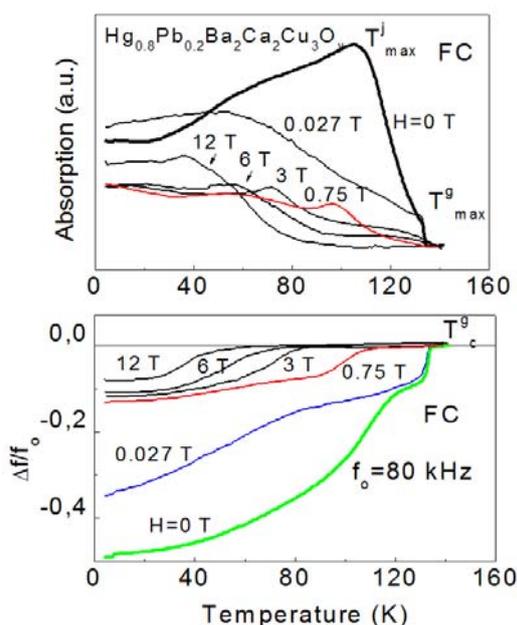


Рис. 1.5.  $R$  и  $X$  как функции температуры при различных значениях магнитного поля

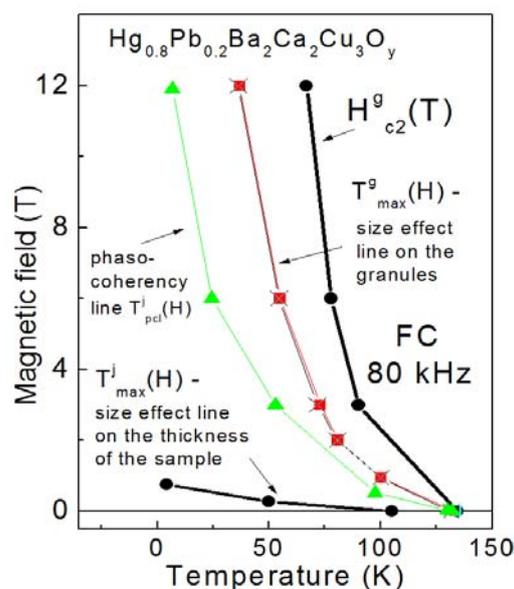


Рис. 1.6. Линия размерного эффекта на толщине образца  $T_{max}^g(H)$ , линия размерного эффекта на гранулах  $T_{max}^g(H)$  и линия фазовой когерентности  $T_{phc} \cong T_{min}(H)$  и второе критическое поле

На этом рисунке представлены: линия размерного эффекта на толщине образца  $T_{max}^i(H)$ , линия размерного эффекта на гранулах  $T_{max}^g(H)$ , линия фазовой когерентности  $T_{phc}^i \cong T_{min}(H)$  и второе критическое поле гранул, как функция температуры  $H_{c2}^g(T)$ . Измерения проведены в ФС – режиме на частоте 80кГц. Однако при уменьшении температуры может иметь место (например, в соответствии с моделью, представленной в работе [3]) проявление нелинейного отклика, сопровождающего установление фазовой когерентности между гранулами, который может быть использован для более точного определения температуры фазовой когерентности  $T_{phc}^i$  как в объёмных ВТСП со слабыми связями [4], так и в плёнках [5].

Гранулированные высокотемпературные сверхпроводники хорошо известны своими аномальными необратимыми явлениями [6,7], обусловленными в основном наличием джозефсоновских контактов и пиннингом магнитного потока в них. Из данных, представленных на рис. 1.7, видно, что в ртутной керамике также присутствует аномальный гистерезис и увеличение поглощения при уменьшении магнитного поля. Таким образом, гистерезис  $R(H)$ , когда  $\delta > d/2$ , обуславливается аномальным гистерезисом критического тока  $J_c(H)$ , который характеризуется возрастанием величины  $J_c$  в процессе реверса сканирующего магнитного поля.

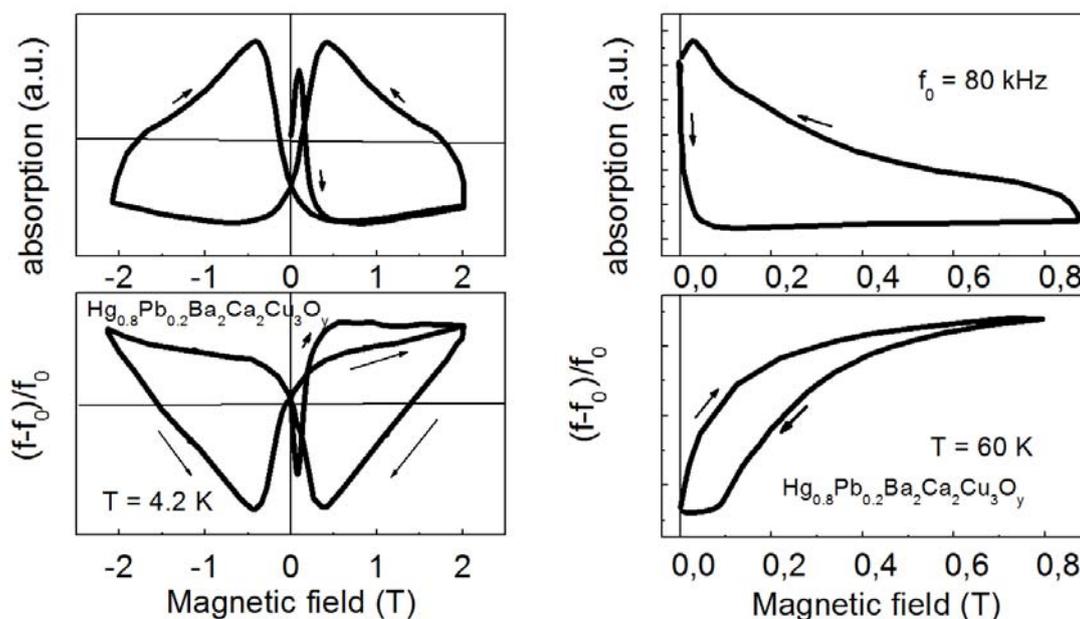


Рис. 1.7. Зависимость поглощения от магнитного поля

В соответствии с моделями, предложенными в работах [8,9] причина такого поведения  $J_c(H)$  объясняется тем, что часть захваченного гранулами магнитного потока, может менять направление во время реверса внешнего магнитного поля, что приводит к ослаблению локальных межгранульных полей. Такие компенсационные модели, по крайней мере, качественно способны объяснить гистерезис плотности критического тока  $J_c$  в низких полях ( $H \leq 100 \text{ э}$ ), т.е. когда намагниченность гранул  $M_g$ , обусловленная захватом магнитного потока, имеет порядок величины внешнего магнитного поля. Однако гистерезисные явления также имеют место и в больших полях, до  $H = 10 \text{ Тл}$ , когда выполняется неравенство  $\mu_0 H \gg M_g$ , и, следовательно, захваченный гранулами магнитный поток, не может существенно влиять на величину межгранульного поля. Результаты детального исследования этих явлений, представленные в

[10] показывают, что явление гистерезиса динамической восприимчивости для керамик со слабыми связями и, вероятно, необратимые явления, наблюдающиеся при изучении других характеристик, могут быть объяснены существованием гистерезиса критического тока межгранульных контактов во всём диапазоне изменения внешнего поля  $H \leq 12 \text{ Тл}$ . При таком подходе не требуется компенсации межгранульных полей. Рассмотрение строится следующим образом.

Отклик критического тока джозефсоновских связей на магнитное поле  $H$ , определяется не самой величиной магнитного поля  $H$  между границами сверхпроводящих гранул, как обычно предполагается, а величиной индуцированного в гранулах поверхностного тока  $J_{sf}$ , который, в соответствии с уравнением Максвелла, задаётся производной поля  $H$  по нормали к поверхности образца  $J_{sf} = -dH/dy$ . Если вихри Абрикосова еще не проникли в берега слабосвязанного контакта, то поверхностный ток в гранулах  $J_{sf}$  совпадает с мейсснеровским экранирующим током  $J_{sm}$ , экспоненциально убывающим вглубь гранулы [10]. В этом случае критический ток джозефсоновских контактов определяется стандартной зависимостью от магнитного поля [11].

Как только абрикосовские вихри начинают проникать в берега контакта, появляется градиент плотности этих вихрей, который порождает дополнительную составляющую поверхностного тока  $J_c^g$ . При этом амплитуда мейсснеровской составляющей плотности поверхностного тока  $J_{sm}$  определяется скачком индукции на границе раздела межзёренное пространство – гранула, а не величиной магнитного поля в зазоре. Таким образом, получается, что  $J_{sm}$  определяется обратимой частью намагниченности гранул  $M_{eq}$ , а именно:  $J_{sm} = -M_{eq}/\lambda_g$ ; ( $\lambda_g$  – глубина проникновения поля в гранулы). Т.е. после того как вихри уже вошли в гранулы, поверхностный ток состоит из обратимой "мейсснеровской" составляющей  $J_{sm}$ , направление которой определяется ориентацией внешнего магнитного поля, и необратимой составляющей  $J_c^g$ , определяемой критическим током гранул и обусловленной пиннингом абрикосовских вихрей в гранулах. В нарастающем поле  $H \uparrow$ , когда вихри входят в сверхпроводящую гранулу, их плотность в поверхностном слое выше, чем в объеме и, таким образом,  $J_c^g$  складывается с  $J_{sm}$ :  $J_{sf}(H \uparrow) \approx J_{sm} + J_c^g$ , здесь  $J_{sf}(H \uparrow)$  – суммарная плотность поверхностного тока в возрастающем магнитном поле. В убывающем поле  $H \downarrow$ , плотность вихрей в объеме убывает по мере приближения к поверхности гранулы, поэтому  $J_c^g$  меняет знак, тогда как направление  $J_{sm}$ , связанное с направлением межгранульного поля, не изменяется. Это приводит к уменьшению суммарной плотности поверхностного тока, т.е.  $J(H \downarrow) = J_{sm} - J_c^g$ . Возникающее различие в величине плотности поверхностных токов гранул в возрастающем  $J(H \uparrow)$  и убывающем  $J(H \downarrow)$  магнитных полях, приводит к гистерезису плотности критического тока керамики  $J_c$ . Наиболее выражено, гистерезисные явления должны проявляться в сверхпроводниках, у которых плотность обратимой "мейсснеровской" составляющей  $J_{sm}$  и плотность критического тока гранул  $J_c^g$  – имеют одинаковый порядок величины. Для отдельных джозефсоновских контактов критический ток в нарастающем поле меньше, чем в убывающем, а именно:  $J(H \uparrow) < J(H \downarrow)$ . В соответствии с доминирующими концепциями, RF – поглощение  $R$  прямо связано с  $J_c$ :  $R \sim J_c$  для  $\delta > d/2$  и  $R \sim 1/J_c$  для  $\delta < d/2$ . Следовательно:  $R(H \uparrow) < R(H \downarrow)$ . Таким образом, физическая сущность основных

характеристик гистерезиса поглощения (рис.1.7) может быть объяснена на основе модели размерных эффектов, предложенной в работе [10].

## 2 Размерный эффект в соединениях Nb<sub>3</sub>Al и NbTi

В данном разделе представлены результаты измерения импеданса сверхпроводящего поликристаллического сплава Nb<sub>3</sub>Al, характеризующегося высокой плотностью критического тока и большим значением второго критического поля, как функции температуры и магнитного поля [12] и сверхпроводящего сплава NbTi. Используя эти результаты и применяя модель размерного эффекта, авторами [12] рассчитана проводимость в режиме течения потока для сверхпроводящего сплава Nb<sub>3</sub>Al вблизи критической температуры.

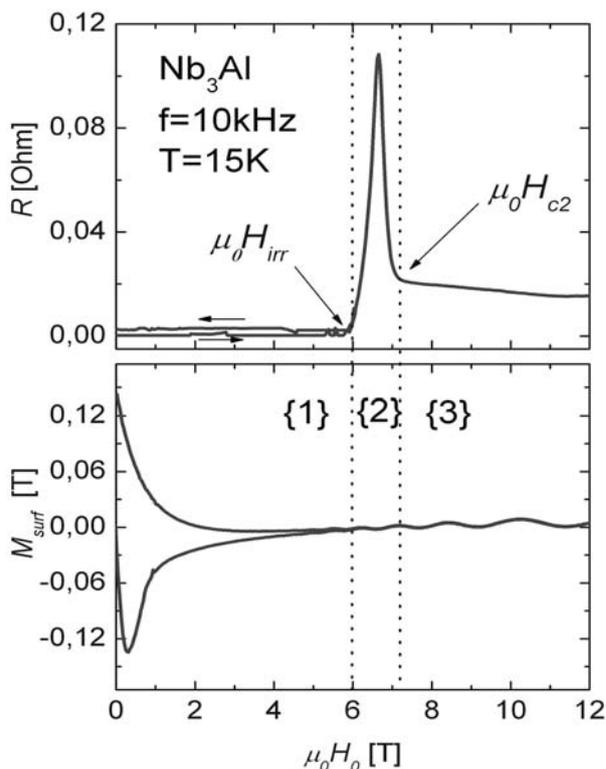
Одним из основных методов изучения электродинамики сверхпроводящего состояния является измерение комплексной восприимчивости,  $\chi = \chi' - i\chi''$ . Результаты, полученные этим методом, могут быть сопоставлены с результатами по измерению импеданса,  $Z = R + iX$ , ( $R \sim \chi''$ ,  $X \sim \chi'$ ). Впервые такой подход был использован в работах [13, 14]. В этих работах наблюдался максимум в поглощении в стандартных сверхпроводниках (олово, оловянно-свинцовые сплавы). Авторы работ, связали этот максимум со степенью чистоты и волокнистости структуры исследуемого материала. В работе [15] были проведены измерения для бездефектного сплава NbTa. Для описания наблюдаемого максимума, Clem и др. использовали модель средней проводимости в режиме течения потока. В работе [16] было показано, что пик в поглощении связан с вихревыми токами, подобно тому, как это имеет место в нормальном металле. Кроме того, с использованием модели средней проводимости, было показано, почему пик поглощения не наблюдается в чистых материалах. В работах [17,18] изучалось явление термически активированного течения потока (TAFF). Было обнаружено, что это явление возникает между температурой необратимости и критической температурой, т.е. когда  $J < J_c$  и пиннинг слаб. В работе [12] эта модель была использована для изучения проводимости в режиме течения потока в поликристаллическом сверхпроводнике Nb<sub>3</sub>Al.

Авторами [12] проведены измерения реальной и мнимой частей импеданса поликристаллической пластинки Nb<sub>3</sub>Al, следующих размеров 11×7×2мм<sup>3</sup>. В связи с большими значениями транспортных токов, необходимых для перевода образца в режим течения потока и выделяемым при этом количеством теплоты, которое может разрушить критическое состояние, был предложен бесконтактный метод измерения. Необходимая величина тока создавалась за счет индукционной э.д.с., возникающей в самом образце, при изменении пронизывающего его магнитного потока.

Образец помещался в катушку индуктивности, которая состояла из 50 витков медной проволоки. Наиболее длинная грань образца была параллельна переменному и постоянному внешним магнитным полям. Измерения импеданса были выполнены с использованием высокоточного RLC-метра (Agilent Technologies, модель 4284A) в режиме стабилизации напряжения. На катушку подавалось напряжение  $U_{rms} \approx 1$ В. Амплитуда переменного магнитного поля в катушке не превышала величину  $\mu_0 h_0 \approx 5 \cdot 10^{-4}$ Тл. Катушка с образцом помещалась в криостат сверхпроводящего магнита на 12Тл. Измерения проводились при различных постоянных температурах в интервале от 4.2К до 15.5К. Частота переменного поля составляла 10кГц. Температура контролировалась термопарой, закрепленной на поверхности образца.

Внешнее постоянное магнитное поле изменялось от нуля до 12Тл, со скоростью порядка 1Тл/мин и контролировалось датчиком Холла.

На верхней части рисунка 2.1, представлены экспериментальные результаты измерения



**Рис. 2.1.** Вверху: действительная часть импеданса пластины Nb<sub>3</sub>Al, измеренная при 10 кГц и T=15K, внизу: dc намагниченность, измеренная при той же температуре. 1- область критического состояния. 2 – область течения потока. 3 – область нормального состояния.  $\mu_0 H_{irr}$  и  $\mu_0 H_{c2}$  поле необратимости и второе критическое поле, соответственно

(плотность критического тока равна нулю); 3 – область нормального состояния. В областях 2 и 3 может быть использована модель размерного скин-эффекта. В области 1, поглощение сверхпроводника может быть определено из модели критического состояния.

## 2.1. Модель

Расчет импеданса катушки со сверхпроводником II рода,  $Z_{coil}$  в режиме течения потока может быть выполнен [17,18] с использованием следующего соотношения для восприимчивости сверхпроводящей пластины в TAFF-режиме:

$$\chi = \frac{1}{u} \left[ \frac{sh(u) + \sin(u)}{ch(u) + \cos(u)} - u - i \frac{sh(u) - \sin(u)}{ch(u) + \cos(u)} \right], \quad (2.1)$$

где  $u = 2d/\delta_{ff}$ ,  $\delta_{ff} = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \omega \sigma_{ff}}}$ ,  $\sigma_{ff}$  – проводимость в режиме течения потока,

$\omega$  – частота,  $2d$  – толщина пластины,  $\mu_0$  – магнитная постоянная. В рассматриваемом случае проводимость в режиме течения потока зависит от магнитного поля  $\sigma_{ff} = \sigma_{ff}(\mu_0 H)$ , где  $H = H_0 + h$ .  $H_0$  – величина постоянного внешнего магнитного поля,  $h$  – величина внешнего переменного магнитного поля,  $h \ll H_0$ . Для анализа можно воспользоваться соотношением (2.1), если подставить в него полевую зависимость проводимости в режиме течения потока,  $\sigma_{ff}(\mu_0 H) \approx \sigma_{ff}(\mu_0 H_0)$ . Связь между импедансом катушки со сверхпроводящим образцом и комплексной восприимчивостью, для случая цилиндрической геометрии, определяется следующим соотношением [20]:

$$Z_{coil} = \gamma d \omega \mu_0 N^2 [\chi'' + i(1 + \chi')], \quad (2.2)$$

где  $\gamma$  – параметр, связанный с коэффициентом взаимной индукции катушки и конечными размерами образца,  $N$  – число витков катушки. Используя соотношения (2.1) и (2.2), в работе [12] был получен импеданс катушки со сверхпроводником  $Z_{coil} = R_{coil} + iX_{coil}$ :

$$R_{coil} = \gamma N^2 \frac{1}{\delta_{ff} \sigma_{ff}} \left[ \frac{sh(2d/\delta_{ff}) - \sin(2d/\delta_{ff})}{ch(2d/\delta_{ff}) + \cos(2d/\delta_{ff})} \right], \quad (2.3)$$

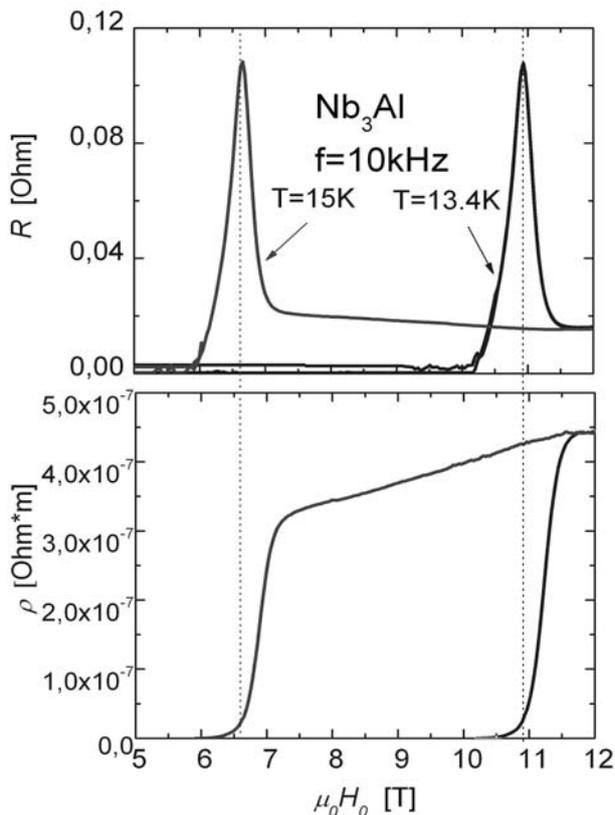
$$X_{coil} = \gamma N^2 \frac{1}{\delta_{ff} \sigma_{ff}} \left[ \frac{sh(2d/\delta_{ff}) + \sin(2d/\delta_{ff})}{ch(2d/\delta_{ff}) + \cos(2d/\delta_{ff})} \right]. \quad (2.4)$$

В соотношении (2.3) предполагается, что поглощение пустой катушки мало по сравнению с поглощением сверхпроводника, что позволяет им пренебречь.

## 2.2. Результаты

Сопrotивление пластины из  $Nb_3Al$ , в режиме течения потока, было рассчитано при двух температурах  $T=13.4K$  и  $T=15K$ . Результаты представлены на рис. 2.2. На верхней части рисунка представлены оригинальные экспериментальные результаты, полученные с помощью методики, описанной в разделе 2.1. На нижней части рисунка представлено удельное сопротивление в режиме течения потока  $\rho_{ff} = 1/\sigma_{ff}$ . Сопrotивление рассчитано численно по формуле (2.4), при следующих значениях параметров:  $N=50$ ,  $\omega=2\pi \cdot 10^4$  Гц,  $d=0.001$  м. Значение параметра  $\gamma=1.315$ , было получено с использованием величины поглощения в максимуме экспериментальной кривой при  $2d/\delta=2.254$  [18]. Полученное значение сопротивления в нормальном состоянии находится в хорошем согласии с результатами, полученными другими авторами [20].

Для применения изложенной в пункте 2.1 модели, необходимо определить область магнитных полей и температур, где диссипативные силы в



**Рис. 2.2.** Вверху: действительная часть импеданса пластины Nb<sub>3</sub>Al, измеренная при частоте 10 кГц и температурах T=13.4K и T=15K. Внизу: сопротивление в режиме течения потока, полученное из экспериментальных данных по импедансу

режиме течения потока преобладают над силами пиннинга. Силы пиннинга и диссипативные силы определяются следующими формулами [21]:

$$f_p = J_c B, \quad f_d = \eta v_l, \quad (2.5)$$

где  $\eta = \sigma_n B B_{c2}$  – коэффициент вязкости в режиме течения потока ( $B_{c2}$  – второе критическое поле),  $v_l = E_l / B$  – скорость вихря. Амплитуда электрического поля  $E_l$  определялась по измерениям переменного напряжения на катушке,  $E_l = U / Nl$ , где  $U$  – напряжение на катушке,  $l$  – её периметр,  $N$  – число витков. Используя определения сил (2.5), получим:

$$\left( \frac{f_p}{f_d} \right)_{\max} = \frac{J_c(T) B N l}{\sigma_n B_{c2} U}. \quad (2.6)$$

В случае исследуемого образца Nb<sub>3</sub>Al второе критическое поле  $B_{c2}(0K) = 40$ Тл,  $\sigma_n = 2.5 \cdot 10^6$

(1/Ом·м),  $U=1$ В,  $l=0.018$ м.  $J_c \approx 10^5$  А/м<sup>2</sup> для  $T=15$ К и  $\mu_0 H_0 = 6.1$ Тл,  $J_c \approx 3 \cdot 10^5$  А/м<sup>2</sup> для  $T=12.5$ К и  $\mu_0 H_0 = 10.5$ Тл (плотность критического тока определялась на основе результатов по намагниченности [22]). При температуре 15К и  $\mu_0 H_0 = 6.1$ Тл, получим  $\frac{f_p}{f_d} = 0.055$ . При температуре 12.5К и

$\mu_0 H_0 = 10.5$ Тл,  $\frac{f_p}{f_d} = 0.28$ . В области температур, близких к критической, плотность

критического тока обращается в нуль, и, следовательно  $f_p / f_d = 0$ . Например  $f_p / f_d = 0$  при температуре  $T=12.5$ К и  $\mu_0 H_0 > 11.05$ Тл, как, впрочем, и при температуре  $T=15$ К и  $\mu_0 H_0 > 6.3$ Тл [22]. В соответствии с проведенными оценками, можно констатировать, что пик на кривой поглощения в переменном поле, может быть объяснен с учётом размерного скин-эффекта в режиме течения потока.

Аналогичные измерения, с целью определения зависимости эффективного сопротивления от магнитного поля, были проведены авторами [23] для NbTi сверхпроводника, который имел форму бруска размерами 31.5×22×3мм<sup>3</sup>. Экспериментальные параметры несколько отличались от

предыдущего случая, например скорость протяжки магнитного поля составляла 0.3Т/мин.

Получена температурная зависимость поглощения исследуемого образца, при различных частотах. В окрестности критической температуры  $T_c \cong 9$  К, наблюдается пик поглощения. Пик смещается в область более высоких температур при увеличении частоты и исчезает при частоте порядка 80кГц. Такое поведение пика поглощения соответствует модели размерного эффекта [15]. В соответствии с линейной моделью проводимости максимум поглощения наблюдается при условии  $\frac{2d}{\delta} \approx 2.25$  [18] где  $2d$  – толщина пластины,

$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \omega \sigma_{eff}}}$  – глубина проникновения магнитного поля, зависящая от частоты

$\omega$  и эффективной проводимости  $\sigma_{eff}$ . Эффективная проводимость  $\sigma_{eff}$  зависит от свойств смешанного состояния сверхпроводника и очень чувствительна к изменению температуры и магнитного поля [14]. Учитывая, что пик поглощения исчезает при частоте 80кГц, беря  $d = 1.5$ мм, авторы [23] оценили удельное сопротивление в нормальном состоянии,  $\rho_n(T \geq T_c) \cong 56$  мОм·см. Это значение находится в хорошем согласии с результатом, полученным в работе [24]. Некоторое различие между рассчитанным значением удельного сопротивления и значением, полученным из экспериментальных данных, может быть объяснено использованием линейной модели проводимости.

### Выводы

1. Показано, что модель размерных эффектов может быть использована для изучения явлений, связанных с проникновением магнитного поля в пластину гранулярного сверхпроводника  $Hg_{1-x}Pb_xBa_2Ca_2Cu_3O_y$ . На основе модели, объясняющей влияние вихрей Абрикосова в берегах джозефсоновских контактов на критический ток слабосвязанной среды, объяснены аномальные гистерезисные явления в поглощении изучаемого материала.

2. Теория размерного скин-эффекта позволяет провести анализ экспериментальных данных по импедансу вблизи критической температуры в пластине из  $Nb_3Al$ . Для описания сверхпроводимости в этой области может быть использована модель течения потока.

3. Линейная модель проводимости позволяет рассчитать полевую зависимость удельного сопротивления ниобий – титанового сплава.

Автор выражает благодарность В.В. Чабаненко за плодотворные дискуссии в процессе подготовки статьи.

### Список использованной литературы

1. Chabanenko V.V. Phase diagram and "abnormal" irreversible phenomena in RF-absorption of weakly linked medium of  $Hg_{1-x}Pb_xBa_2Ca_2Cu_3O_y$  / V.V. Chabanenko, M.V. Zalutskii, V.F. Rusakov, H. Szymczak, S. Piechota, A. Nabialek, N.D. Dung, R.V. Lutcv, M.V. Matviiv, Ju.N. Mjasoedov // Proceeding of 8-th Intern. Workshop on Critical Current (IWCC) KITAKYUSHU, JAPAN, 27-29 MAY, 1996. — P. 223–226.
2. Clem J.R. Granular and superconducting – glass properties of the high-temperature superconductors / Clem J.R. // J.R. Clem // Physica. — 1988. — Vol. 50. — P. 153–155.
3. Ting-Kang Xia. Nonlinear electrodynamics and nonresonant microwave absorption in

ceramic superconductors / Ting-Kang Xia, D. Stroud // *Phys. Rev. B.* — 1989. — Vol. 39, N 7. — P. 4792–4795.

4. Чабаненко В.В. Высокочастотные потери и межзеренные связи в высокотемпературных сверхпроводниках / В.В. Чабаненко // *СФХТ.* — 1991. — Vol. 4. — P. 1821–1834.

5. D'yachenko A.I. Nonlinear irreversible rf impedance of granular YBaCuO films / A.I. D'yachenko, V.V. Chabanenko // *Sov. J. Low. Temp. Phys.* — 1994. — Vol. 20. — P. 185–190.

6. Evetts J.E. Relation of critical current irreversibility to trapped flux and microstructure in polycrystalline YBaCuO / J.E. Evetts, B.A. Glowacki // *Cryogenics.* — 1988. — Vol. 28. — P. 641–649.

7. Chabanenko V.V. Irreversible phenomena in electromagnetic field absorption / V.V. Chabanenko, A.I. D'yachenko // *Cryogenics.* — 1992. — Vol. 32. — P. 319–322.

8. Indu Dhingra. Hysteretic behavior of AC susceptibility in HTSCs / Indu Dhingra, V.N. Moorthy, B.K. Das // *Supercond. Sci. Technol.* — 1995. — Vol. 8. — P. 252–258.

9. Levy P. Irreversibility effects in polycrystalline high- $T_c$  superconductors studied by AC-susceptibility / P. Levy, H. Ferrari, C. Acha [et.al.] // *Physica C.* — 1994. — Vol. 222. — P. 212–218.

10. Дьяченко А.И. Необратимые явления в поглощении электромагнитного поля в пластинах ВТСП / А.И. Дьяченко, В.В. Чабаненко // *ФНТ.* — 1992. — Т. 18. — С. 826–837.

11. Кулик И. О. Эффект Джозефсона в сверхпроводящих туннельных структурах / И.О. Кулик, И.К. Янсон. — М.: Наука, 1970. — С. 272.

12. Alekseev P. Size Effect in Impedance of Nb<sub>3</sub>Al Superconductor / P. Alekseev, A. Nabialek, S. Vasiliev, V.F. Rusakov, V.V. Chabanenko [et.al.] // *Acta Phys. Pol. A.* — 2006. — Vol. 109, № 4-5. — P. 555–559

13. Maxwell E. Filamentary Structure in Superconductors / E. Maxwell, M. Strongin // *Phys. Rev.* — 1963. — Vol. 10. — P. 212–216.

14. Strongin M. Complex AC susceptibility of some superconducting alloys / M. Strongin, E. Maxwell // *Phys. Lett.* — 1963. — Vol. 6. — P. 49–51.

15. Hein R.A. AC magnetic susceptibility, Meissner effect, and bulk superconductivity / R.A. Hein // *Phys. Rev. B.* — 1986. — Vol. 33, N 11. — P. 7539–7549.

16. Clem J.R. AC permeability of defect-free type-II superconductors / J.R. Clem, H.R. Kerchner, S.T. Sekula // *Phys. Rev. B.* — 1976. — Vol. 14. — P. 1893–1901.

17. Kes P.H. Thermally assisted flux flow of small driving forces / P.H. Kes, J. Aarts, J. van den Berg [et.al.] // *Superconductor Sci.&Technol.* — 1989. — Vol. 1. — P. 242–248.

18. Geshkenbein V.B. AC absorption in the high- $T_c$  superconductors: Reinterpretation of the irreversibility line / V.B. Geshkenbein, V.M. Vinokur, R. Fehrenbacher // *Phys. Rev. B.* — 1991. — Vol. 43. — P. 3748–3751.

19. Fisher H. Direct determination of skin depth by a radio-frequency size effect / H. Fisher, Y.H. Kao // *Solid State Comm.* — 1969. — Vol. 7. — P. 275–277.

20. Fisher L.M. Radio- frequency surface impedance of HTSC-ceramics and definition of critical current density / L.M. Fisher, N.V. Il'in, O.I. Ljubimov [et.al.] // *Sol. St. Comm.* — 1990. — Vol. 76. — P. 141–144.

21. Fisher L.M. Effect of microstructure on the magnetic-field dependence of the local critical current density in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  superconductors / L.M. Fisher, V.S. Gorbachev, N.V. Il'in [et.al.] // *Phys. Rev. B.* — 1992. — Vol. 46. — P. 10986–10996.

22. Clemente G. High magnetic field transport properties of liquid quenched Nb<sub>3</sub>Al and Nb<sub>3</sub>Al(Si, Ge) superconducting compounds / G. Clemente, F. Habbal, D. Turnbull [et.al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 1985. — Vol. 47(6). — P. 640–642.

23. Alekseev P. The magnetic field dependence of effective resistivity in a conventional superconductor: Contactless measurements / P. Alekseev, V. Chabanenko, A. Nabialek, S. Vasiliev [et.al.] // *Physica C.* — 2007. — Vol. 460–462. — P. 854–855.

24. Meingast C. Quantitative description of a high  $J_c$  Nb-Ti superconductor during its final optimization strain: I Microstructure,  $T_c$ ,  $H_{c2}$ . and resistivity / C. Meingast, P.J. Lee, D.C. Larbalestier // *J. Appl. Phys.* — 1989. — Vol. 66. — P. 5962–5970.

*Надійшла до редколегії 25.01.2013.*

**В.Ф.Русаков РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ У РТУТНІЙ КЕРАМІЦІ ТА НІОБІЕВИХ СПЛУКАХ**

В роботі представлено огляд результатів, що пов'язані з розмірними ефектами, які виникають у надпровідних сполуках, що відносяться до жорстких надпровідників другого роду, у змінних зовнішніх магнітних полях. Показано, що аномальні необоротні явища у поглинанні гранулярної ртутної кераміки можна пояснити наявністю вихорів Абрикосова у гранулах та їх впливом на критичний струм слабозв'язаного середовища. Максимум поглинання у надпровідних Nb<sub>3</sub>Al і NbTi виникає при певному співвідношенні між характерним розміром зразка та глибиною проникнення магнітного поля. Модель розмірного ефекту дозволяє розрахувати опір надпровідника в режимі плинну магнітного потоку.

**Ключові слова:** розмірний ефект, жорсткий надпровідник другого роду, гранулярна надпровідна кераміка, намагніченість, радіочастотне поглинання, термічно активований плин магнітного потоку.

**V.F. Rusakov SIZE EFFECTS IN MERCURIC CERAMICS AND NIOBIUM ALLOYS**

Review of results related to size effects arising in superconducting alloys referred to hard type II superconductors in alternating external magnetic fields is presented in the paper. Magnetization and radio-frequency absorption in a plate of mercuric ceramics Hg<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> is analyzed. Measuring of magnetization allows estimation of temperature dependence of the critical current at varied magnetic field. The results of study of radio-frequency absorption bear evidences that the observed absorption peaks are related to size effects associated with plate thickness and granules. Heterogeneous nature of high-temperature superconducting ceramics affects their magnetic and electric properties, being manifested as irreversible and non-linear phenomena. Such objects are treated as matrices of superconducting granules with Josephson bonds where grain boundaries play the role of Josephson junctions. Anomalous hysteresis is analyzed as well as increase in absorption as magnetic field decreases. It is demonstrated that anomalous irreversible phenomena in the course of absorption by granular mercuric ceramics can be explained by the presence of Abrikosov's vortices in Josephson's junctions and their effect on the critical current of a loosely coupled medium. The response of the critical current of Josephson's junctions to magnetic field H, is not determined by the very magnitude of the magnetic field between the boundaries of superconducting granules, as it usually suggested, but it is controlled by surface current J<sub>sf</sub> induced within granules. According to Maxwell equation, surface current is related to the derivative of the field H with respect to the normal to the sample surface  $J_{sf} = -\frac{dH}{dy}$ . If Abrikosov's vortices have still not penetrated the edges of a loosely coupled junction, surface current in granules J<sub>sf</sub> coincides with Meissner screening current J<sub>sm</sub>, which is exponentially decreasing toward the center of a granule. In this case, the critical current of Josephson junctions is determined by the standard field dependence.

When Abrikosov vortices start penetrating the edges of a junction, gradient of the density of vortices emerges that generates an additional component of the surface current J<sub>c</sub><sup>g</sup>. At the same time, the magnitude of Meissner component of the density of surface current J<sub>sm</sub> is controlled by the jump of induction at the interface between the intergranular space and the granule, not by the magnitude of the magnetic field in the spacing. Thus, the result is, J<sub>sm</sub> is determined by the reversible part of magnetization of granules M<sub>eq</sub>, that is J<sub>sm</sub> = -M<sub>eq</sub>/λ<sub>g</sub>; (λ<sub>g</sub> is the depth of field penetration to granules).

The analysis of the results of measurements of impedance of the superconducting polycrystal Nb<sub>3</sub>Al alloy and superconducting NbTi was carried out. The first alloy is characterized by high density of the critical current and high value of the second critical field depending on the temperature and the magnetic field. Absorption peak in superconducting Nb<sub>3</sub>Al and NbTi appears at certain ratio between the characteristic size of the sample and the depth of magnetic field penetration. The obtained results are interpreted within the frameworks of size effect model. The used model allows calculation of resistance of a superconductor in the mode of magnetic flux.

**Key words:** size effect, hard superconductor of type-II, granular superconductor's ceramic, magnetization, radiofrequency absorption, thermally assisted flux flow.

**Русаков Владимир Федорович** – д-р физ.-мат.наук, зав.кафедрой общей физики и дидактики физики Донецкого национального университета, г. Донецк, Украина, e-mail: nadezhda.rus@gmail.com