

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

На правах рукопису

Османов Темраз Шамсудінович

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ
НАДПРОВІДНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ТАЛІЮ

01.04.07 - фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1994

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича Академії наук України

Науковий керівник:

доктор фізико-математичних наук І. С. Щоткін

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор М. Д. Смолін,
кандидат фізико-математичних наук О. Л. Касаткін

Провідна організація - Київський державний університет
ім. Т. Г. Шевченко

Захист відбудеться " ____ " _____ 1994 р. о ____ год.
на засіданні Спеціалізованої ради Д 016.23.01
при Інституті проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича АН України.

252680 Київ 680, вул. Кржижанівського, 3.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці ІПМ АН України
Автореферат розіслано " ____ " _____ 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради
кандидат технічних наук



Ю. В. Падерно

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00756498 (\$)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Відкриття високотемпературної надпровідності стало однією з найважливіших подій фізики твердого тіла останніх років. Інтерес до високотемпературної надпровідності та надії, які покладались на нові надпровідники, визвали інтенсивні дослідження як учених, які вивчають фундаментальні питання цієї проблеми, так і інженерів, які вбачають перспективи технічного застосування нових надпровідникових матеріалів.

Структура і властивості високотемпературних надпровідників (ВТНП) виявилися складними, їх вивчення вимагає значних зусиль багатьох спеціалістів та наукових колективів. В експериментальних дослідженнях ВТНП використовуються практично всі розроблені на теперішній час методики та вивчаються електронні, оптичні, магнітні, електричні, структурні та інші властивості ВТНП.

Не дивлячись на все це, до цього часу не з'ясовано механізм надпровідності в цих матеріалах, який приводить до таких вигідних критичних температур надпровідного переходу. Великим гальмом в цьому напрямку є недостача кількості та якості експериментальних даних про фундаментальні параметри надпровідності, про електронні та ґраткові характеристики нормального стану, що є також результатом неоднозначності технологій одержання ВТНП.

В зв'язку з цим в роботі була поставлена основна ціль: всебічні дослідження особливостей технологій синтезу, електронних, ґраткових і надпровідних особливостей ВТНП-матеріалів на основі талія та вибір оптимальної теоретичної моделі вивчених особливостей.

Для виконання цієї задачі розроблено температурно-часові режими синтезу високотемпературних надпровідних матеріалів на основі талія, створена технологія отримання товстоплівкових ВТНП-покриць, досліджено залежності електричного опору та критичних струмів від температури, теплопровідності, термо-ЕРС і вольт-амперних характеристик ряду складів талієвої кераміки Tl-Ba-Ca-Cu-O.

Основні положення, які виносяться на захист, складаються з наступного:

- Одержання ВТНП-кераміки наступних композицій: $TlBa_2CaCu_2O_x$, $TlBa_2Ca_2Cu_3O_x$, $Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$, $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$, створення компо-

зиційних матеріалів (паст) на основі талієвих ВТНП-керамік та температурно-часових режимів товстоплівкових ВТНП-покрить на різних підкладках;

- Проведення досліджень електричного опору від 300 К до температури переходу в надпровідний стан;

- Дослідження в широкій області температур залежності термо-ЕРС від температури;

- Вивчення температурної залежності теплопровідності в нормальному та надпровідному стані;

- Дослідження вольт-амперних характеристик при різних температурах;

- Встановлення температурної залежності густини критичних струмів як товстоплівкових ВТНП-покрить, так і масивних зразків талієвої кераміки;

- Встановлення закономірностей структурних та технологічних особливостей з фундаментальними фізичними характеристиками нормального та надпровідного стану;

- Модельні уявлення про механізми надпровідності в ВТНП-матеріалах.

Наукова та практична значимість. Наукова новизна полягає в удосконаленні технології одержання масивних зразків талієвої кераміки складу: $TlBa_2CaCu_2O_x$, $TlBa_2Ca_2Cu_3O_x$, $Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$, $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$, в створенні температурно-часових режимів композиційного матеріалу (пасти) на основі цих керамік, в розробці оригінальних технологій товстоплівкових ВТНП покрить на підкладках з сапфіра, фіаніта, алунда, срібла, $SrTiO_3$, ZrO_2 , MgO з критичними температурами $T_c^0 \sim 100-122$ К (Патент 1830230 по заявці 4901317 СРСР), в досягненні високих критичних температур надпровідного переходу $T_c^0 - 122$ К товстих плівок на MgO , пріорітетних дослідженнях теплопровідності в нормальному та надпровідному стані, термо-ЕРС в широкій області температур, вольт-амперних характеристик при різних температурах, в отриманні значного обсягу інформації на основі цих даних про фундаментальні характеристики в нормальному та надпровідному стані та встановленні закономірностей між ними.

Практичне значення роботи визначається розширенням можливостей використання ВТНП-матеріалів в електроніці, радіотехніці, в силовому обладнанні, в магнітних вимірюваннях, в НВЧ-системах, в приймально-передаючих пристроях і т. д.

Апробація роботи: Матеріали дисертації доповідались та обговорювались на наступних міжнародних, всесоюзних і міжрегіональних конференціях, нарадах та семінарах:

I Всесоюзній міжгалузевій нараді "Применение различных методов распыления для выращивания тонких пленок" (Йошкар-Ола, жовтень 1990р.), III Всесоюзній конференції по ВТНП (Харків, 1991р.), II Європейському симпозиумі "Восток-Запад по материалам и процессам", MatTech'91 (Фінляндія, 1991р.), 14-й Міжнародній конференції по криогенній техніці і матеріалам (Київ, 1992р.), III Міжгалузевій нараді "Тонкие пленки в электронике" (Москва - Йошкар-Ола, 1992р.), III Європейській конференції "Материалы и технологии", MatTech'92 (Франція, 1992р.), I Науковому семінарі "Теория электронного строения и свойства тугоплавких соединений и металлов" (Донецьк, 1992р.), Науковому семінарі "Теория электронного строения и свойства тугоплавких соединений и металлов" (Херсон, 1993р.).

Публікації: Матеріали дисертації викладено в 18 друкованих роботах.

Структура та обсяг дисертації: Дисертація складається з трьох розділів, вступу та висновків, містить 25 рисунків, 3 таблиці, список використаної літератури з 125 першоджерел. Загальний обсяг тексту 106 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульовані мета роботи та основні положення, які виносяться на захист.

Перший розділ присвячується огляду теоретичних і експериментальних робіт, які мають пряме відношення до теми дисертації, викладена теорія надпровідності Бардіна-Купера-Шриффера, двухзонна модель надпровідності, модель сильної електрон-фононої взаємодії, плазмонні та екситонні механізми.

Приведені існуючі в літературі дані про теплопровідність, термо-ЕРС та вольт-амперні характеристики класичних гелієвих надпровідників, а також деякі з незначної кількості дані про фізичні властивості високотемпературних керамічних зразків.

Другий розділ містить опис способів приготування масивних зразків ВТНП кераміки складу $TlBa_2CaCu_2O_x$, $TlBa_2Ca_2O_{3.5}O_x$, $Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$, $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$, тиск пресування зразків, темпера-

турні та часові режими спікання, процеси охолодження та нагріву.

Викладається послідовність створення композиційного матеріалу з надпровідного порошку з використанням різноманітних концентрацій органічного зв'язуючого, а також приведені дані про комплексні дослідження ряду фізичних та надпровідних характеристик усіх вище означених зразків і сполук.

Вихідна шихта готується з порошків Tl_2O_3 , BaO , $CaCO_3$, CuO в мольному співвідношенні 4:2:3:4. Здобута суміш порошків пресувалася в таблетки під тиском 3 кбар, діаметром 10 мм, товщиною 5-6 мм і масою 1 г. Потім проводився синтез таблеток в закритих тиглях в пічі при температурі $T=850^\circ C$ протягом 10 годин.

Для приготування пасти таблетки роздрібнювалися до розміру частинок 10-15 мкм і до одержаного порошку додавали органічне зв'язуюче в кількості 12-16 % від маси порошка, потім все старанно перетиралося до повної гомогенізації.

Методом трафаретного друку суміш наносилася на різноманітні підкладки (сапфір, фіаніт, алунд, NiO , $SrTiO_3$, срібло, ZrO_2 , MgO) з товщиною 30-70 мкм, і після сушки, яка проводилася 15-20 хвилин при температурі $300^\circ C$, здійснювався нагрів плівок з швидкістю $30-40^\circ C/хвил$ до температури $880^\circ C$, потім проводилося відпалювання плівок при температурах: $880^\circ C$ - 1,5-2 хвил., $870^\circ C$ - 10 хвил. і $860^\circ C$ - 105 хвил. Охолодження здійснювалось спочатку повільно: $30^\circ C/хвил$. до $800^\circ C$, а потім скоріше - $60-70^\circ C/хвил$ до кімнатної температури. Під час процесу випалювання, півки знаходились у тиглі з притертою кришкою.

Температурні залежності електроопору товстоплівкових покриттів на різних підкладках приведено на рис. 1.

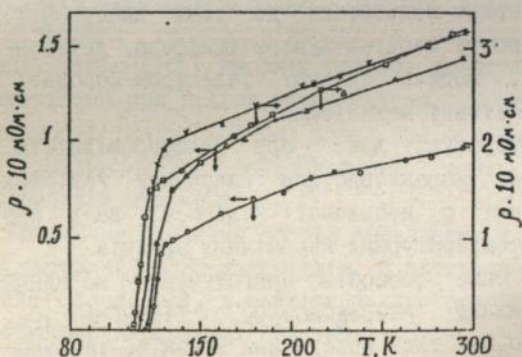


Рис. 1. Температурні залежності електроопору товстоплівкових покриттів $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ на підкладках: MgO (о), $SrTiO_3$ (Δ), ZrO_2 (x) та фіаніта (\square).

Залежність електроопору від температури лінійна в області від температур початку переходу в надпровідний стан до 300 К як для товстоплівкових ВТНП-покрить, так і для масивних зразків (рис.1). В області температур 200 К спостерігається злам лінійної частини $R(T)$.

Як видно з рис.1, найбільші критичні температури надпровідного переходу мають плівки, одержані на підкладках MgO .

Критичні температури повного надпровідного переходу для покрить, одержаних на різноманітних матеріалах, приведені у таблиці

Деякі характеристики талієвих товстоплівкових ВТНП-покрить і масивних зразків

Матеріал підкладки	Сполука	$T_{\text{синт.}}$, °C	t синт., хвил.	T_c^0 , K	$\rho(300K)$ МОм·см	$n, 10^{21}$ $1/\text{см}^3$	T, K злам
MgO	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$	860-880	105	122	9,8	0,51	211
$STiO_3$	—"	—"	—"	119	14,5	0,23	192
Фіаніт	$TlBa_2Ca_2Cu_3O_x$	—"	75	116	28,3	0,19	201
ZrO_2	—"	—"	—"	116	31,7	0,16	203
Сапфір	—"	—"	—"	115	30	0,18	183
Полікор	$Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$	890	18	103	48	0,13	190
Al_2O_3	—"	885	25	103	53	0,11	186
Ag	$TlBa_2CaCu_2O_x$	860	60	90	3,3	0,8	200
NiO	$Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$	870	45	105	33	0,14	184
	$Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$	860-885	35	103	10	0,56	195
Масивні зразки	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$	902-910	95	118	0,73	0,93	186
	$Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$	850-860	5	107	2,17	0,82	213
	—"	850-880	900	111	3,2	0,81	193

Критична температура повного надпровідного переходу $T_c^0 = 122$ К, яка одержана на пластинах монокристалічного оксиду магнію, являється рекордною досягнутою критичною температурою для товстих ВТНП-плівок у світі. Одержані іншими дослідниками значення знаходяться в межах $T_c^0 = 108-114$ К.

В цьому розділі приведено рентгеноструктурні аналізи таблеток і товстоплівкових ВТНП покрить. Таблетки являються багатофазовими, і мають критичні температури надпровідного переходу $T_c^0 = 100$ К.

Товстоплівкові покриття на MgO містять в основному (70-80%) фази $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ і мають T_c^0 - 120-122 К.

Також описано спосіб створення оптимальних електричних контактів, розроблений експериментальний стенд для дослідження залежностей електричного опору від температури, критичних струмів, термо-ЕРС, вольт-амперних характеристик та теплопровідності. Детально викладено спосіб створення містків з ефективним перерізом $S - 10^4 - 10^6 \text{ см}^2$, процес обробки зразків та формування електродів для проведення досліджень термо-ЕРС і теплопровідності. Приведено експериментальні дані для теплопровідності і термо-ЕРС, вольт-амперних характеристик і температурної залежності критичних токів.

Температурні залежності термо-ЕРС і електричного опору представлені на рис. 2.

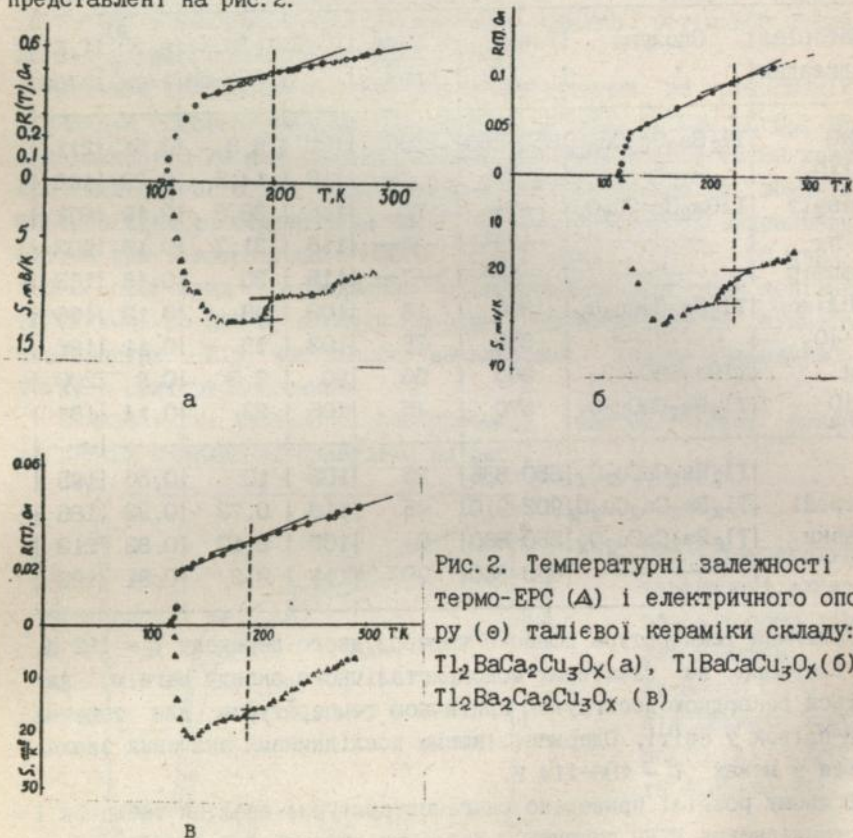


Рис. 2. Температурні залежності термо-ЕРС (Δ) і електричного опору (\circ) талієвої кераміки складу: $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ (а), $TlBaCaCu_3O_x$ (б), $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ (в)

Необхідно відзначити, що абсолютні значення термо-ЕРС в цьому

інтервалі температур для сполук, які досліджувались, виявилися позитивними, як і у випадку ітрієвих керамік, що засвідчує р-тип провідності в цих системах і є, певно, загальною властивістю всіх ВТНП-керамік. В області температур 180-200 К залежність $S(T)$ всіх композицій має особливість: або стрибок (рис. 2, а), або стрибкообразне змінення характеру температурної залежності. Саме при цих температурах виявляється злам в лінійній залежності електричного опору від температури, що може бути обумовлено зміною електрон-фононної взаємодії, як це пропонується і в літературі. З початку переходу зразка в надпровідний стан термо-ЕРС, як і електричний опір, зменшується і стає рівна нулю при повному надпровідному стані.

Дослідження температурної залежності теплопровідності та електричного опору зразків складу $Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$ були проведені в інтервалі температур 300-80 К на спеціальному вакуумному калориметричному обладнанні при вакуумі в робочій камері 10 мм рт.ст (рис. 3). Вище надпровідного переходу крива електроопору містить дві лінійні ділянки із зломом при $T \sim 190$ К, що характерно для всіх зразків и композицій талієвих керамік. Крива теплопровідності знижується із зменшенням температури від 300 К до 190 К, тобто до температури зламу в $R(T)$, потім залишається практично постійною до $T = 130$ К, після чого різко підвищується і досягає максимуму при 90 К, а нижче 80 К починається її зниження до нуля.

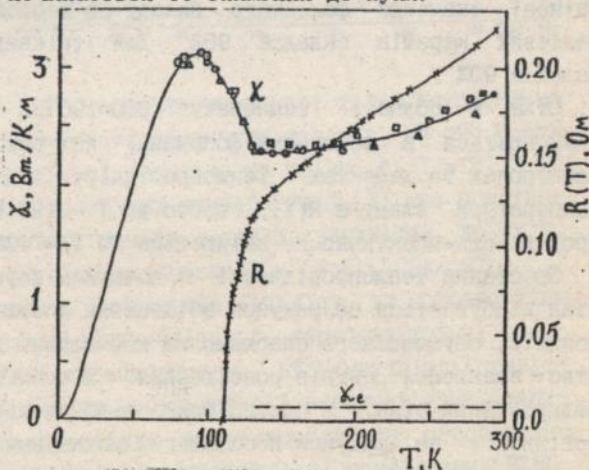


Рис. 3. Температурні залежності теплопровідності (χ) і електроопору (R) $Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$.

Порівняльний характер експериментальних даних наших зразків $Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$ та зразків інших авторів $YBa_2Cu_3O_x$, $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$

приведених на рис. 4 у відносних координатах для інтервалу температур 77 - 300 К, засвідчує ідентичність поведінки теплопровідності в ВТНП-кераміках.

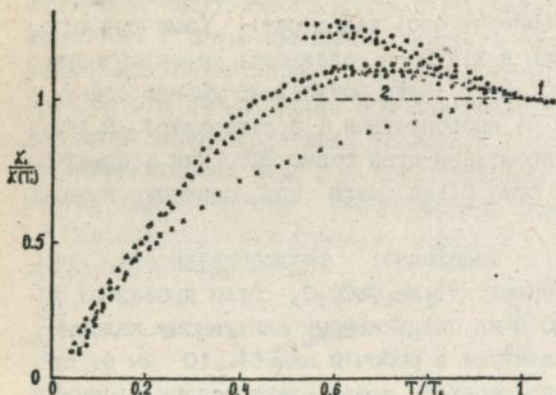


Рис. 4. Залежність теплопровідності від температури надпровідних зразків $Tl_2Ba_2CaCu_2O_x(\square)$, $YBa_2Cu_3O_x(\Delta)$, $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x(o)$ та ненадпровідного зразка $YBaCuO(x)$. Затемнені значки відповідають теоретичній поведінці теплопровідності з урахуванням тільки фонон-електронного розсіювання.

Такий хід поведінки теплопровідності характерний для надпровідників з великою концентрацією домішок, де головну роль грає градкова теплопровідність. Використовуючи дані теплопровідності, а також дані електричного опору, з закону Відемана-Франца були оцінені значення фононного вкладу в теплопровідність, що для талієвих керамік складає 95%. Для ітрієвих керамік цей вклад складає 90%.

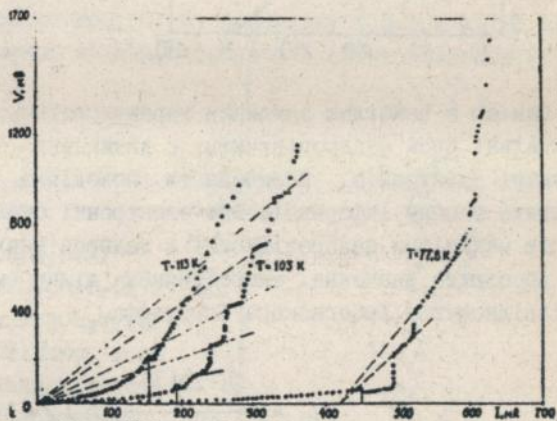
Отже, в області температур 300-190 К перенесення тепла здійснюється в основному фононами, які розсіюються на фононах, електронах та дефектах. Теплопровідність лінійно зменшується до температури зламу в $R(T)$, тобто до $T = 190$ К, але потім теплопровідність практично не змінюється до $T = 130$ К.

Зростання теплопровідності з початком переходу в надпровідний стан відбувається за рахунок збільшення довжини вільного пробігу фононів, обумовленого спарюванням нормальних носіїв, і як слідство - зменшення центрів розсіювання. В процесі переходу зразка в надпровідний стан, з одного боку, відбувається зростання теплопровідності за рахунок послаблення механізму розсіювання фононів на електронах, а з другою боку - повинно спостерігатися зменшення її, внаслідок виморожування фононів при зменшенні температури та

наявності різних структурних дефектів. В залежності від відносної величини внеску цих механізмів в загальний тепловий опір, крива $\chi(T)$ може мати пік різної висоти (в міру послаблення фонон-електронного розсіювання) або стати монотонною при великих концентраціях дефектів.

На рис. 5 зображені ВАХ, які характерні для більшості досліджених містків. Особливістю більшості з них є наявність піків напруги в області малих струмів. Така поведінка вольт-амперних характеристик спостерігається для класичних гелієвих надпровідників з двома енергетичними щілинами, менша з яких відповідальна за невеликий пік напруги на ВАХ при малих струмах, а більша пропорційна струмам руйнування надпровідності.

Рис. 5 Вольт-амперні характеристики містка при $T=113$ К, $T=103$ К і $T=77,8$ К.



Для товстоплівкових ВТНП-покрить на основі талію встановлено характер температурної залежності критичних струмів. На рис. 6 приведені найкращі результати, які одержано на плівці з $T = 121,3$ К. Як видно з рис. 6, поблизу критичних температур $J_c(T)$ має позитивну кривизну, а потім спостерігається лінійна залежність до 78 К. Густина струму при $T = 78$ К має значення $J_c^0 = (3-4) \cdot 10^3$ А/см².

Третій розділ дисертації присвячено аналізу та обговоренню експериментальних даних про електрофізичні, термоелектричні, термодинамічні та надпровідні характеристики ВТНП-матеріалів талієвих систем, встановленню закономірностей і взаємозв'язку електронних, графкових і надпровідних властивостей та обговоренню найбільш імовірних механізмів надпровідності в досліджених ВТНП-матеріалах.

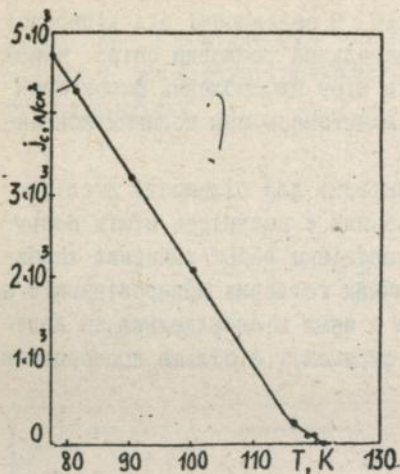


Рис. 6. Залежність критичних струмів від температури.

Однією з найбільш важливих характеристик, яка обумовлює фундаментальні риси надпровідників, є виникнення енергетичної щілини в спектрі електронів. Величина та поведінка енергетичної щілини містить значну інформацію про електронні стани, критичні параметри та механізми надпровідності в надпровідних системах.

Абсолютне значення енергетичних щілин можна одержати із співвідношення Амбегаокара-Баратоффа

$$J_c = \frac{\mathcal{H} \cdot \Delta(T)}{2 e R_L} \operatorname{th} [\Delta(T)/2k_B T]. \quad (1)$$

Використовуючи дані експериментів по критичним струмам і нормальному опору R_L при відповідних температурах, одержимо;

$$\Delta(0) = (2-3) k_B T_c, \quad (2)$$

що узгоджується з результатами інших авторів, одержаних із даних мікроконтактної спектроскопії $-2,2 k_B T_c$, з теплоємності $-2,75 k_B T_c$, з тунельних вимірювань $-1,7 k_B T_c$.

Значення енергетичної щілини також можна одержати з даних про теплопровідність.

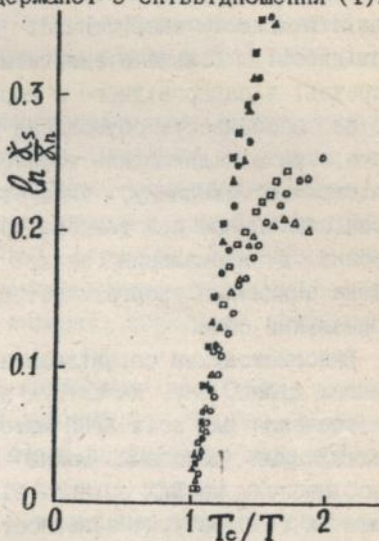
Зростання теплопровідності нижче T_c (рис.3) є наслідком виникнення енергетичної щілини в спектрі електронних збуджень. Дійсно, з пониженням температури нижче T_c відбувається спарювання нормальних електронів в куперовські пари, які не розсіюють фо-

нони. Таким чином, кількість нормальних електронів i , отже, розсіюючих центрів експоненціально зменшується, а довжина вільного пробігу фононів збільшується, що приводить до різкого росту теплопровідності. При цьому справедливе співвідношення:

$$\chi_{PS} / \chi_{PN} = A \exp [\Delta(T) / k_B T], \quad (3)$$

де $\Delta(T)$ - енергетична щільність в спектрі електронів; χ_{PS} - теплопровідність в надпровідному стані і χ_{PN} - в нормальному стані. Оцінки для $\Delta(T)$ можуть бути одержані з кута нахилу прямої, проведеної по затемненим точкам рис.7. Величина щільності при $T = (0,6 - 0,7)T_c \sim 1,1 k_B T_c$, і як слідство $\Delta(0)$ буде порядку $1,6 - 1,8 k_B T_c$, що можна порівняти з величиною щільності, одержаної з співвідношення (1).

Рис.7. Залежність $\ln(\chi_S/\chi_N)$ від (T_c/T) зразків $YBa_2Cu_3O_x$ (Δ), $Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$ (\square), $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ (\circ). Затемнені значки відповідають теоретичній поведінці теплопровідності з урахуванням тільки фонон-електронного розсіювання.



Оцінки енергетичної щільності можуть також бути одержані з експоненціального закону виморожування нормальних електронів з пониженням температури нижче T_c :

$$\chi_e \sim \exp [- \Delta(T) / k_B T]. \quad (4)$$

Електронну складову теплопровідності можна знайти з закону Відемана-Франца,

$$\chi_{el} = (\pi^2 k_B^2 / 3 e^2) \cdot T \sigma_N \quad (5)$$

Підставляючи значення σ_L (рис. 3) при $T = 150$ К, отримуємо $\chi_{\text{енг}} = 0,09$ Вт/К. Остаточо, для енергетичної щільності отримуємо $\Delta(0) / k_B T_c \sim 2,4$, що також узгоджується з вищезазначеними значеннями для енергетичних щільностей.

Дослідження вольт-амперних характеристик, виконаних на містках з перерізом $S \sim 10^{-5}$ см² при різних температурах, дають найбільш об'єктивну інформацію про величину та характер поведінки енергетичних щільностей в ВТНП-матеріалах.

При вивченні ВАХ нами вперше на талієвих ВТНП-матеріалах було отримано і всебічно досліджено ряд особливостей. Як видно з рис. 5, на початкових ділянках ВАХ спостерігаються стрибки напруги при малих струмах. Така особливість вольт-амперних характеристик притаманна класичним гелієвим надпровідникам і обумовлена наявністю меншої енергетичної щільності в моделі двозонної надпровідності. Більша з енергетичних щільностей проявляється при різкому переході з надпровідного в нормальний стан. Підтвердженням того, що ця особливість обумовлена меншою енергетичною щільністю, є той факт, що з підвищенням температури стрибок напруги на ВАХ розмивається в сходинку, зміщується в область меншого струму і повністю зникає при температурах, близьких до температур переходу зразка в нормальний стан, відображаючи тим самим зменшення та повне зникнення енергетичної щільності з повним переходом зразка в нормальний стан.

Використовуючи співвідношення $\Delta(0) \sim 2 k T_c$ для більшої з енергетичних щільностей, яке, як слідує з вищевикладеного, відображає реальні значення для всіх ВТНП-матеріалів, одержаних різними експериментальними методами, можна по встановленим експериментальним особливостям на ВАХ оцінити відношення цих двох щільностей та побудувати їх температурні залежності в відносних координатах (рис. 8).

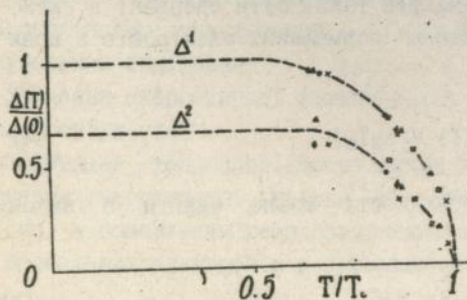


Рис. 8. Температурні залежності енергетичних щільностей.

Як видно з рис. 8, весь набір точок, отриманих для різних плівок із вольт-амперних характеристик при декількох температурах, з незначним розкидом укладається на криві для більшої (Δ_1) та меншої (Δ_2) щілин.

Співвідношення щілин Δ_2/Δ_1 , одержані таким шляхом, знаходяться в межах 0,3-0,7. Близькі співвідношення до отриманих значень (0,4-0,6) для щілин були одержані іншими дослідниками з тунельних експериментів для ітрієвих керамік, а також з даних по інфрачервоному поглинаю для ітрієвих і вісмутових керамік.

Знаючи співвідношення $\Delta_2/\Delta_1 \sim (0,3-0,7)$ і значення більшої енергетичної щілини з ВАХ $\Delta(0) \sim (2-3) \cdot k_B T_C$, і із теплопровідності $\Delta(0) \sim (1,8-2,4) \cdot k_B T_C$, можна оцінити величину меншої енергетичної щілини, яка дорівнює $(0,8-1,5) k_B T_C$.

Таким чином, накопичено достатньо експериментальних підтверджень на користь наявності двох енергетичних щілин в усіх ВТНП-матеріалах.

Додаткові аргументи в користь наявності двох енергетичних щілин і двох груп носіїв, в спектрах яких виникають ці щілини в високотемпературних надпровідниках, впливають із характеру температурної залежності густини критичних струмів (рис. 6) цих сполук. Практично усі значення критичних струмів, одержаних на різних зразках і при різноманітних температурах, укладаються на одну криву (рис. 6), яка має яскраво виражену позитивну кривизну поблизу T_C .

Така поведінка критичних струмів і критичних магнітних полів спостерігається в надпровідниках типу A_3B (Nb_3Sn , Nb_3Ge), у яких атоми В утворюють кубічну ґратку, а атоми перехідного металу (А) розташовані попарно на гранях куба і утворюють лінійні ланцюги в трьох перпендикулярних напрямках, в твердих розчинах системи ніобій-титан та в шаруватих сполуках типу TX_2 і TX_3 , де Т - перехідний метал (Ta, Nb, V, Ti, ...), а Х - халькоген (S, Se, Te, ...).

Анізотропія усіх фізичних характеристик в таких матеріалах обумовлена пониженою розмірністю кристалічної ґратки, внаслідок чого фізичні властивості вздовж шарів або ланцюгів визначаються однією групою носіїв, а перпендикулярно до них - другою групою носіїв. Ці дві групи носіїв мають різну концентрацію, ефективну масу, рухливість, енергетичні щілини, величину електрон-фононої взаємодії, і при переході в надпровідний стан одним з наслідків цього є позитивність кривизни критичних струмів.

Як слідує із всебічних структурних досліджень, виконаних в працях Паркінса, ВТНП мають шарувату структуру, що найбільш виражена в талевих надпровідниках. Саме така структура, яка містить в собі перехідні метали, визначає наявність двох груп носіїв, які відповідають індивідуальним надпровідниковим параметрам, виявленим з комплексу досліджень фізичних характеристик і, в тому числі, з позитивної кривизни температурної залежності критичних струмів.

Як витікає з ряду досліджених характеристик, електрон-фононна взаємодія може бути сильною в одній групі і слабкою у другій.

Безпосередня інформація про величину електрон-фононної взаємодії походить з температурної залежності теплопровідності та електроопіру.

Виходячи з факту, що стрибок теплопровідності (в максимумі) більше приблизно на 30% від значення на початку переходу, свідчить про сильну електрон-фононну взаємодію. Досягнення максимуму при $T = 85-90$ К вказує на практично повну конденсацію всіх електронів, що припиняє ріст фононної складової, і початок її різкого зменшення, але це означає, що при $T/T_c \sim 0,7-0,8$ енергетичні щільності уже близькі до значення $\Delta(0)$, що також являється аргументом в користь сильної електрон-фононної взаємодії. В випадку слабкої взаємодії $\Delta(T) \sim \Delta(0)$ тільки при $T/T_c \ll 0,5$.

Величину електрон-фононного спарювання можна оцінити з даних теплопровідності по співвідношенню:

$$\hbar / \tau_{e-p} = 2 \pi \rho_{e-p} k T, \quad (6)$$

де τ_{e-p} - час релаксації електрон-фононного розсіювання і може бути оцінений з співвідношення:

$$(\rho_{e-p})^{-1} = n \cdot e^2 \cdot \tau_{e-p} / m^*. \quad (7)$$

Взяв за m^* - ефективну масу електронів, рівну масі вільного електрона, за $n \sim 0,4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ густину носіїв і підставляючи одержані експериментальні значення для ρ_{e-p} , одержимо $\tau_{e-p} = (3-3,6) \cdot 10^{-15} \text{ с}$. Малість часу між електрон-фононними співударяннями вказує на сильну електрон-фононну взаємодію:

Отримані значення для λ до і після зламу в $R(T)$ більші одиниці, що говорить про сильну електрон-фононну взаємодію. Різниця між значеннями λ до зламу в $R(T)$ ($\lambda \sim 2$) і після ($\lambda \sim 3$) вказує на зв'язок між зломом і електрон-фононною взаємодією.

Таким чином, виконані дослідження та аналіз дають достатньо

аргументів на користь реалізації механізму двозонної надпровідності з сильною електрон-фононою взаємодією в високотемпературних надпровідниках, і ці результати можуть бути використані для створення критеріїв підбору початкових матеріалів для одержання нових класів ВТНП.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Відпрацьована технологія отримання ВТНП-керамік слідууючих композицій: $TlBa_2CaCu_2O_x$, $TlBa_2Ca_2Cu_3O_x$, $Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$, $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$, розроблені композиційні сполуки (пасти) на основі цих керамік, створена оригінальна технологія одержання надпровідникових покриттів на підкладках MgO , ZrO_2 , сапфіра, фаніта, алунда, $SrTiO_3$, срібла, NiO . Покриття на MgO мають критичні температури до 122 К, що перевищує на 6-7 К кращі світові досягнення.

2. Розроблена методика створення оптимальних електричних контактів, які забезпечують високу точність дослідження фізичних характеристик і відпрацьован спосіб формування містків з параметрами $S \sim 10^{-4} - 10^{-6} \text{ см}^2$ для дослідження вольт-амперних характеристик.

3. Досліджені залежності електричного опору від температури, особливості надпровідного переходу, вивчені температурні залежності теплопровідності в нормальному та надпровідному стані, при різних температурах досліджені вольт-амперні характеристики, в широкій області температур вивчені термо-ЕРС, досліджені температурні залежності критичних струмів.

4. З комплексу експериментальних даних одержані значення ряду фундаментальних параметрів надпровідності і деякі характеристики нормального стану.

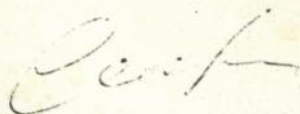
5. В результаті аналізу всієї сукупності експериментальних даних, одержані впевнені свідчення на користь реалізації в ВТНП-кераміках двозонного механізму надпровідності з сильною електрон-фононою взаємодією.

Основний зміст дисертації викладено в таких працях:

1. Шеткин И. С., Смирнягина Н. Н., Османов Т. Ш. и др. Сверхпроводимость таллиевой керамики и пленок различных составов // I Всесоюз. межотр. совещ. "Применение различных методов распыления для выращивания тонких пленок": Тез. докл. - Йошкар-Ола,

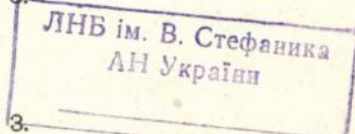
1990. -С. 17-18.
2. Шеткин И. С., Османов Т. Ш., Абрамов Н. В. и др. Кинетические характеристики таллиевых ВТСП //Техника средств связи: Сб. Сер. ТПО. -М.: Экос, 1990. -Вып. 5. -С. 28-33.
 3. Шеткин И. С., Османов Т. Ш. Исследование физических свойств толстых пленок на основе таллиевой ВТСП керамики //Техника средств связи: Сб. Сер. ТПО. -М.: Экос, 1990. -Вып. 5. -С. 36-38.
 4. Трефилов В. И., Шеткин И. С., Абрамов Н. В., Османов Т. Ш. Особенности вольт-амперных характеристик таллиевых ВТСП // Докл. АН СССР. -1991. -316, N 4. -С. 305-307.
 5. Шеткин И. С., Османов Т. Ш., Абрамов Н. В. и др. Кинетические характеристики таллиевых ВТСП //Физика низк. температур. -1991. -17, N 2. -С. 197-201.
 6. Трефилов В. И., Шеткин И. С., Османов Т. Ш. и др. Особенности вольт-амперных характеристик ВТСП-материалов на основе таллия// Физика низк. температур. -1991. -17, N 4. -С. 492-497.
 7. Трефилов В. И., Шеткин И. С., Османов Т. Ш., Абрамов Н. В. Исследование вольт-амперных характеристик Tl-Ba-Ca-Cu-O ВТСП-материалов // III Всесоюз. конф. по ВТСП: Тез. докл. -Харьков, 1991. -С. 24-25.
 8. Трефилов В. И., Шеткин И. С., Абрамов Н. В., Османов Т. Ш. Новые криоматериалы для электроники и радиотехники на основе таллиевых высокотемпературных сверхпроводников // 2-й Европ. симпоз. "Восток-Запад по материалам и процессам (MatTech'92)": Тез. докл. -Финляндия, 1991. -С. 260.
 9. Шеткин И. С., Османов Т. Ш., Абрамов Н. В. Двухзонная сверхпроводимость в таллиевых высокотемпературных сверхпроводниках // 14-я Междунар. конф. по криогенной технике и материалам: Тез. докл. -Киев, 1992. -С. 99.
 10. Трефилов В. И., Шеткин И. С., Османов Т. Ш., Абрамов Н. В. Получение и исследование физических свойств Tl-Ba-Ca-Cu-O ВТСП // 14-я Междунар. конф. по криогенной технике и материалам: Тез. докл. -Киев, 1992. -С. 138.
 11. Шеткин И. С., Шабло А. А., Османов Т. Ш. и др. Двухсвязный интерферометр на основе Tl-Ba-Ca-Cu-O ВТСП // 14-я Междунар. конф. по криогенной технике и материалам: Тез. докл. - Киев, 1992. -С. 134.
 12. Османов Т. Ш., Шеткин И. С. ВТСП пленочные элементы в электронике // Материалы III Межрег. совещ. "Тонкие пленки в электронике"

- ке": Тез. докл. - Москва - Йошкар-Ола, 1992. - С. 58-61.
13. Трефилов В. И., Шеткин И. С., Абрамов Н. В., Османов Т. Ш. Элементы электроники и радиотехники на основе Tl-Ba-Ca-Cu-O ВТСП // III Европ. конф. "Материалы и технологии" (MatTech'92): Тез. докл. - Страсбург (Франция), 1992. - С. 186.
 14. Шеткин И. С., Абрамов Н. В., Османов Т. Ш., Осовский А. В. Электронные и решеточные свойства таллиевых ВТСП // XI Науч. семинар "Теория электронного строения и свойства тугоплавких соединений и металлов": Тез. докл. - Донецк, 1992. - С. 25-26.
 15. Шеткин И. С., Османов Т. Ш. Эффекты сильного электрон-фононного взаимодействия в таллиевых высокотемпературных сверхпроводниках // Порошковая металлургия. - 1993. - N 4. - С. 95-98.
 16. Шеткин И. С., Абрамов Н. В., Османов Т. Ш., Осовский А. В. Кинетические термодинамические и сверхпроводящие свойства ВТСП-керамик // Материалы XII науч. семин. "Теория электронного строения и свойства тугоплавких соединений и металлов": Тез. докл. - Херсон, 1993. - С. 19-20.
 17. Шеткин И. С., Османов Т. Ш., Осовский А. В., Абрамов Н. В. Кинетические, теплофизические и сверхпроводящие свойства ВТСП-керамик. - Киев, 1993. - 20с. - (Препр. /АН Украины. Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича; N 3).
 18. Патент 1830230 СССР, МКИ H 01 L 39/12, 39/24. Способ получения сверхпроводящих пленок / И. С. Шеткин, Т. Ш. Османов - Опубл. 13. 10. 92,



Підписано до друку 13.05.94. Формат 60x84/16. Папір офс. Офсетний друк. Умовн. друк. арк. 1,0. Умовн. фарбо-відбитків 1,1. Обл.-вид. арк. 0,78. Тираж 100 прим. Зам. 467 Безкоштовно.

Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича АН України.
252680 Київ 680, вул. Кржижанівського, 3.
Ділянка оперативної поліграфії
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича АН України.
252680 Київ 680, вул. Кржижанівського, 3.



157505

AB 30.530