

Изобретение относится к области материалов с аномально высокой температурой сверхпроводящего перехода.

Известны попытки изменения температуры перехода с помощью воздействия на металлы сверхвысокого давления. Так, в работе (Н.Б. Брандт, Н.И. Гинзбург. Влияние высокого давления на сверхпроводящие свойства металлов. - УФН. - Т.85. - С.485, 1965) в процессе воздействия на олово, индий, тантал, цирконий и др. однородного изостатического давления 20 - 40 кбар измеряли низкотемпературную проводимость и обнаружили, что такая обработка понижает температуру перехода.

Наиболее близким к нашему изобретению является дефектный металл с повышенной температурой перехода, предложенный в работе (B. Lasarew, A. Galkin. On the variation of superconductivity of tin under the influence of inhomogeneous strain. Journal of Physics, v. VIII, p.371, 1944).

В этой работе с помощью деформирования оловянной проволоки растяжением при гелиевых температурах продемонстрировано повышение T_c олова с 3,72 до 9 К. Авторы считают ответственными за этот эффект структурные микродефекты кристаллической решетки олова, заключающиеся в повышенной плотности дислокаций и упругих искажениях. Мы считаем, что такие дефекты на уровне кристаллической решетки не могут обеспечить существенного повышения температуры сверхпроводящего перехода. Таким образом, недостатком этого изобретения-прототипа является малая величина эффекта.

В основу нашего изобретения поставлена задача повышения температуры сверхпроводящего перехода металлических монокристаллов путем создания в них структуры с наличием специальных макродефектов. Нами предложены металлические монокристаллы со структурными дефектами, представляющими собой нарушения сплошности металла и являющимися квазидвумерными образованиями, обладающими свободной поверхностью. Линейный размер макродефектов составляет $1 \div 5 \mu\text{м}$, а их концентрация в материале находится в пределах $10^8 - 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Эти дефекты практически не подвержены воздействию внешней среды, что обуславливает высокую активность внутренних участков свободной поверхности и их высокую стабильность. Как известно, такие свободные поверхности являются источником электронов и ионов, что лежит в основе явления экзэмиссии. Так, например, в работе (Крылова И.В. Новые физические и химические аспекты экзэмиссии. XX Всесоюзная конференция по эмиссионной электронике. - К., 1987. - Т.2. - С.203) экспериментально доказана связь свежегенерированных свободных поверхностей с электронно-ионной экзэмиссией. Такие электроны являются свободными и обладают проводимостью, стремящейся к бесконечности, поскольку отсутствует их взаимодействие с колебаниями решетки. Поэтому эти макродефекты с равновесной концентрацией электронов можно рассматривать, как металлические фазы с более высокой проводимостью, чем окружающая матрица.

По Бардину (Bardeen J., Phys. Rev.97, 1727

(1955)) сверхпроводящее состояние материала, как идеально диамагнитное, непосредственно связано с так называемым эффектом Мейсснера. Поэтому этот эффект, как бесконтактный метод, используется для индикации сверхпроводящего состояния или его элементов. Так, например, в одной из недавних работ по ВТСП-керамике (Н.Е. Алексеевский, А.В. Митин, Е.П. Хлыбов и др. Избыточная проводимость и диамагнетизм в сверхпроводящих перовскитоподобных системах; перспективы повышения критической температуры. - ЖЭТФ. - Т.97. - С.263, 1990) для оценки сверхпроводящего перехода используются результаты исследования магнитной восприимчивости в диамагнитной области. Изменение знака магнитной восприимчивости с положительного на отрицательный иллюстрирует проявление Мейсснера, а точка перегиба и является температурой начала сверхпроводящего перехода.

Для оценки элементов сверхпроводящего состояния в металлических монокристаллах мы также использовали проявление эффекта Мейсснера при построении полевых температурных зависимостей магнитной восприимчивости.

К преимуществам предлагаемых нами металлических монокристаллов относится проявление ими сверхпроводящего состояния в области комнатных температур в магнитных полях до 500 Э.

На фиг.1 представлена электроннооптическая микрофотография квазидвумерных макродефектов в монокристалле цинка после специальной обработки (увеличение 10000 раз); на фиг.2 - полевые зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов цинка с различной концентрацией структурных дефектов (линейный размер макродефекта $1 \div 5 \mu\text{м}$) при комнатной температуре (300 К):

1 - исходный не содержащий макродефектов монокристалл цинка;

2 - монокристалл цинка с концентрацией макродефектов 10^8 см^{-3} ;

3 - " " " " 10^9 см^{-3} ;

4 - " " " " 10^{10} см^{-3} ;

5 - " " " " 10^{10} см^{-3} ;

6 - " " " " 10^{11} см^{-3} ;

На фиг.3 показаны полевые зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов молибдена с различной концентрацией структурных дефектов (линейный размер макродефекта $1 \div 5 \mu\text{м}$) при комнатной температуре (300 К):

1 - исходный не содержащий макродефектов монокристалл молибдена;

2 - монокристалл молибдена с концентрацией макродефектов 10^8 см^{-3} ;

3 - " " " " 10^9 см^{-3} ;

4 - " " " " 10^{10} см^{-3} ;

5 - " " " " 10^{10} см^{-3} ;

6 - " " " " 10^{11} см^{-3} ;

На фиг.4 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости в поле 2,75 кЭ монокристаллов цинка:

1 - исходный не содержащий макродефектов монокристалл цинка;

2 - монокристалл цинка с концентрацией макродефектов 10^{10} см^{-3} .

Пример 1. Образцы цинка готовились из монокристалла чистоты 99,995%. Разрезание заготовки и приготвление ориентированных образцов в форме параллелепипеда размером $2,2 \times 2,2 \times 6 \text{ мм}$ осуществляли с помощью установки для химической ориентированной резки с использованием водного раствора соляной кислоты. Монокристалл молибдена чистоты 99,995% разрезался на образцы размером $3,3 \times 3,3 \times 6 \text{ мм}$ при помощи электроискорежущего станка с водяным охлаждением образцов. Для снятия поверхностных повреждений образцы подвергались электролитической полировке в растворе серной кислоты в пропиловом спирте, до получения металлического блеска. Приготовленные образцы имели размеры $2,9 \times 3,0 \times 5,6 \text{ мм}$.

С помощью специальной обработки в объем монокристаллов цинка и молибдена вносились квазидвумерные структурные макродефекты, обладающие свободной поверхностью. Размеры этих дефектов и их концентрацию определяли с помощью металлографического исследования шлифов при ионном травлении в оптическом и электронном микроскопах при увеличениях до 10000 раз, а также с помощью фрактографического исследований изломов на растровом электронном микроскопе при увеличении до 15000 раз. Микрофотография монокристалла цинка с генерированными дефектами представлена на фиг.1.

Наиболее активными, дающими наибольший эффект, оказались макродефекты с линейными размерами $1 \div 5 \text{ мкм}$. Дефекты менее 1 мкм неустойчивы и упруго захлопываются после окончания обработки. При этом исчезает свободная поверхность, а, следовательно, и исследуемый эффект. Крупные (размером более 5 мкм) дефекты становятся протяженными, магистральными, сообщаются с внешней поверхностью образца и, таким образом, с внешней газовой средой. Это приводит к загрязнению ювенильных поверхностей примесями, блокированию экзоелектронной эмиссии и подавлению эффекта сверхпроводимости.

Магнитную восприимчивость измеряли по методу Фарадея на магнитных весах с автокомпенсацией. Метод основан на измерении механической силы, которая действует на образец, помещенный в неоднородное магнитное поле. Исследуемый образец помещается непосредственно в область максимального градиента поля и размер образца выбирается таким, чтобы в его объеме градиент поля существенно не изменялся. Для определения восприимчивости используется вещество с известной магнитной восприимчивостью. Если исследуемый образец и эталон помещать в одну и ту же область поля, то отношение их восприимчивостей оказывается пропорциональным отношению сил, действующих на эталон и исследуемый образец

$$\chi = \frac{m_0}{m} \chi_0 \frac{f_z}{(f_z)_0},$$

где χ, χ_0 - магнитные восприимчивости образца и эталона,

m, m_0 - массы образца и эталона,

f_z, f_{z0} - силы, действующие на образец и эталон.

В данной установке в качестве силы, действующей на образец, измеряется ток, компенсирующий отклонение образца при изменении магнитного поля, которое создается электромагнитом.

Кривые 1 на фиг.2 и 3 представляют полевые зависимости магнитной восприимчивости исходных не содержащих макродефектов монокристаллов цинка и молибдена соответственно. Как видно из рисунка, магнитная восприимчивость исходных образцов остается постоянной при изменении магнитного поля и имеет значения $-1,25 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$ и $7,69 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$ для цинка и молибдена соответственно.

Образцы, в которых были созданы макродефекты с концентрацией 10^7 см^{-3} , показали незначительное смещение магнитной восприимчивости в парамагнитную область. При этом для молибдена наблюдается монотонно убывающая зависимость χ от поля; стремящаяся к значению исходного образца в области больших полей. Для цинка имеет место не зависящее от поля уменьшение диамагнетизма с $-1,25 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$ до $-1,05 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$.

Таким образом, монокристаллы с концентрацией квазидвумерных макродефектов $< 10^7 \text{ см}^{-3}$ не проявляют повышения температуры с верх проводящего перехода из-за малого количества указанных дефектов в объеме образца.

Пример 2. Приготовление образцов и измерение магнитной восприимчивости осуществлялись так же, как и в примере 1. Причины выбора линейного размера макродефектов $1 \div 5 \text{ мкм}$ также изложены в примере 1. Концентрация вносимых макродефектов со свободной поверхностью составляла 10^8 см^{-3} (кривые 3), 10^9 см^{-3} (кривые 4) и 10^{10} см^{-3} (кривые 5) на фиг.2 для цинка и на фиг.3 для молибдена.

Образцы цинка и молибдена с указанными концентрациями макродефектов показали значительное увеличение парамагнетизма по сравнению с исходными бездефектными образцами. Каждая из кривых обладает парамагнитным максимумом и имеет загиб в диамагнитную область при малых ($< 400 \text{ Э}$) магнитных полях. Этот диамагнитный уход магнитной восприимчивости свидетельствует о наличии сверхпроводящих фаз в материале (проявление эффекта Мейсснера). Как общий рост парамагнетизма в полях $> 400 \text{ Э}$, так и предельно достижимые диамагнитные значения восприимчивости очень сильно зависят от концентрации макродефектов в образцах, увеличиваясь с повышением концентрации этих дефектов.

Максимум парамагнетизма цинка составил $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ в поле $0,52 \text{ кЭ}$, для молибдена $6,9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ в поле $0,78 \text{ кЭ}$.

Наибольшие диамагнитные значения, которые были достигнуты $-23,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ в поле 34 Э для молибдена и $-24,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ в поле 16 Э для цинка.

Все предельные значения (и парамагнитные и диамагнитные) были достигнуты при концентрации макродефектов 10^{10} см^{-3} . При такой концентрации разрушение сверхпроводимости происходит в поле $\sim 300 \text{ Э}$ для цинка и $\sim 400 \text{ Э}$ для молибдена. Для

меньших концентраций сверхпроводимость разрушается раньше.

Таким образом, внося в металлические монокристаллы определенную концентрацию квазидвумерных макродефектов, которые обладают свободной поверхностью, можно поднять температуру сверхпроводящего перехода до комнатной в полях до 400Э.

Пример 3. Приготовление образцов и измерение магнитной восприимчивости осуществлялись так же, как в примере 1.

Концентрация вносимых макродефектов составляла 10^{11} см^{-3} .

Как видно из кривых 6 фиг.2 (для цинка) и фиг.3 (для молибдена), металлические монокристаллы с избыточно большой концентрацией макродефектов показывают незначительное увеличение парамагнетизма, но сверхпроводящий эффект на них отсутствует. Причина явления заключается в том, что дефекты начинают сливаться друг с другом, их протяженность резко возрастает.

При этом они начинают сообщаться с поверхностью образца и внешней средой. Это ведет к загрязнению ювенильных поверхностей, блокированию внутренней эмиссии электронов и исчезновению эффекта сверхпроводимости.

Пример 4. Образцы цинка готовились так же, как и в примере 1.

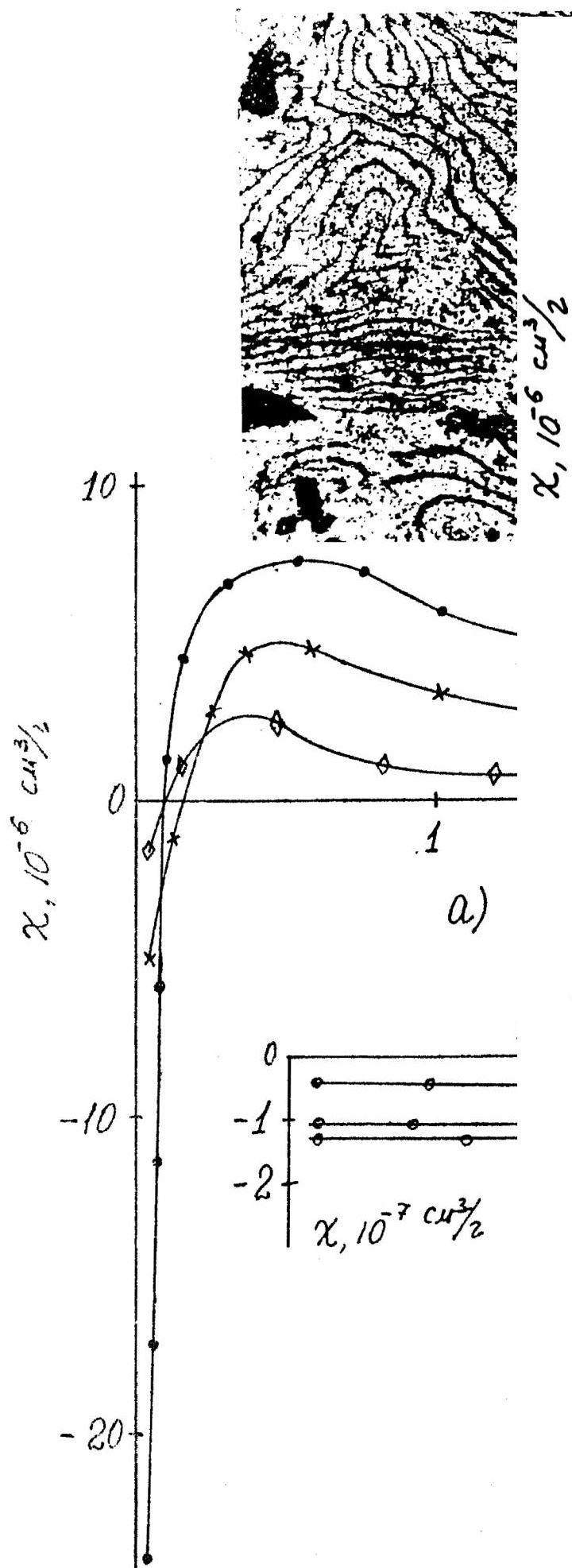
В отличие от предыдущих примеров поле, при котором измерялась магнитная восприимчивость, было фиксированным (2,75кЭ), а снималась температурная зависимость в интервале $4,2 \div 300 \text{ К}$.

Так как в примерах 1 - 3 изменения в поведении магнитной восприимчивости проявились ярче всего при концентрации макродефектов 10^{10} см^{-3} , то для изучения температурной зависимости были выбраны образцы с указанной концентрацией дефектов.

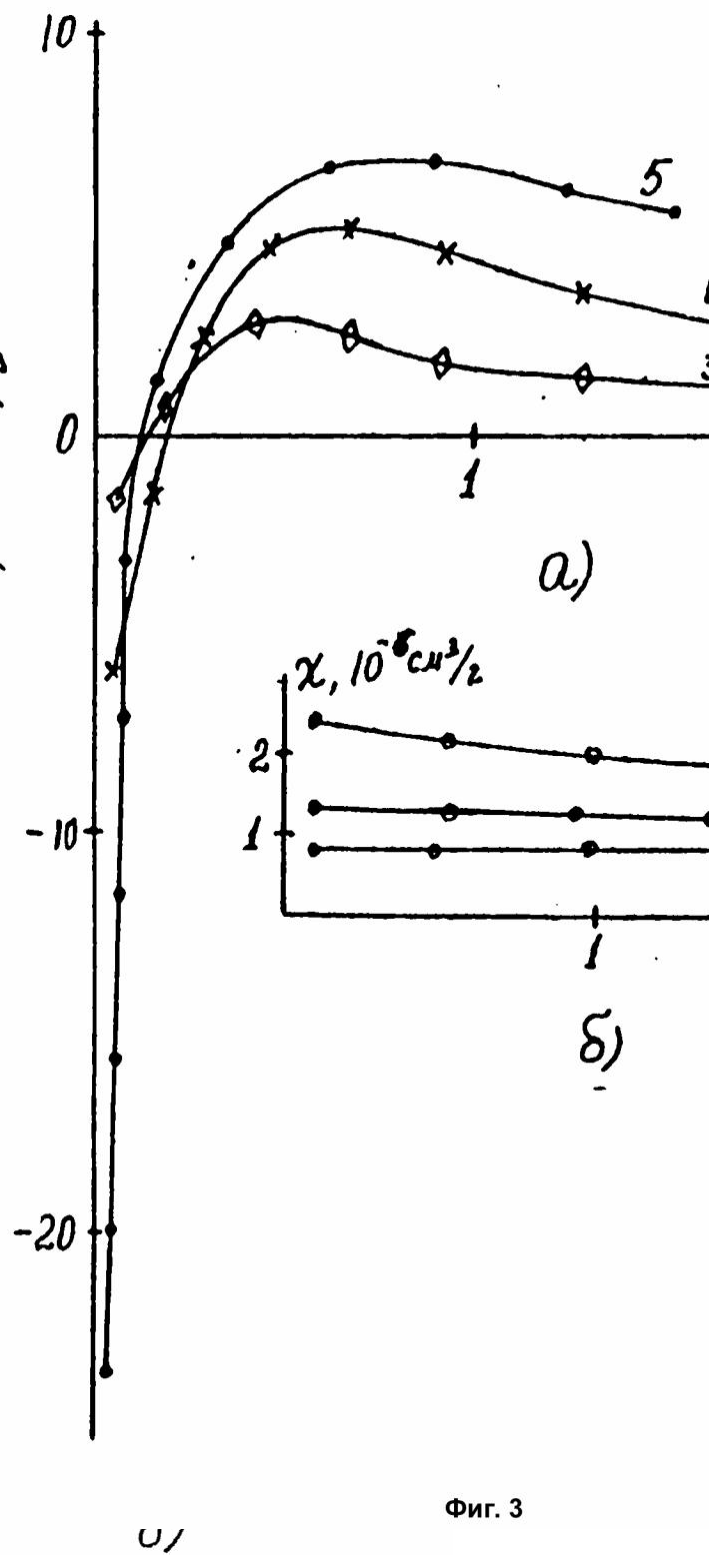
На фиг.4 (кривая №1) представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости исходного не содержащего макродефектов образца цинка. Видим, что восприимчивость отрицательна ($\chi = -1,18 \text{ см}^3/\text{г при } 300 \text{ К}$) и незначительно увеличивает диамагнетизм с понижением температуры.

Кривая 2 на фиг.4 отображает температурную зависимость магнитной восприимчивости образца с концентрацией макродефектов 10^{10} см^{-3} . Эти макродефекты увеличили резко парамагнетизм цинка до значения $36,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$ при комнатной температуре. А в низкотемпературной области имеется загиб в диамагнитную область. Это проявление эффекта Мейсснера свидетельствует о появлении сверхпроводящих фаз при температурах ниже 26К.

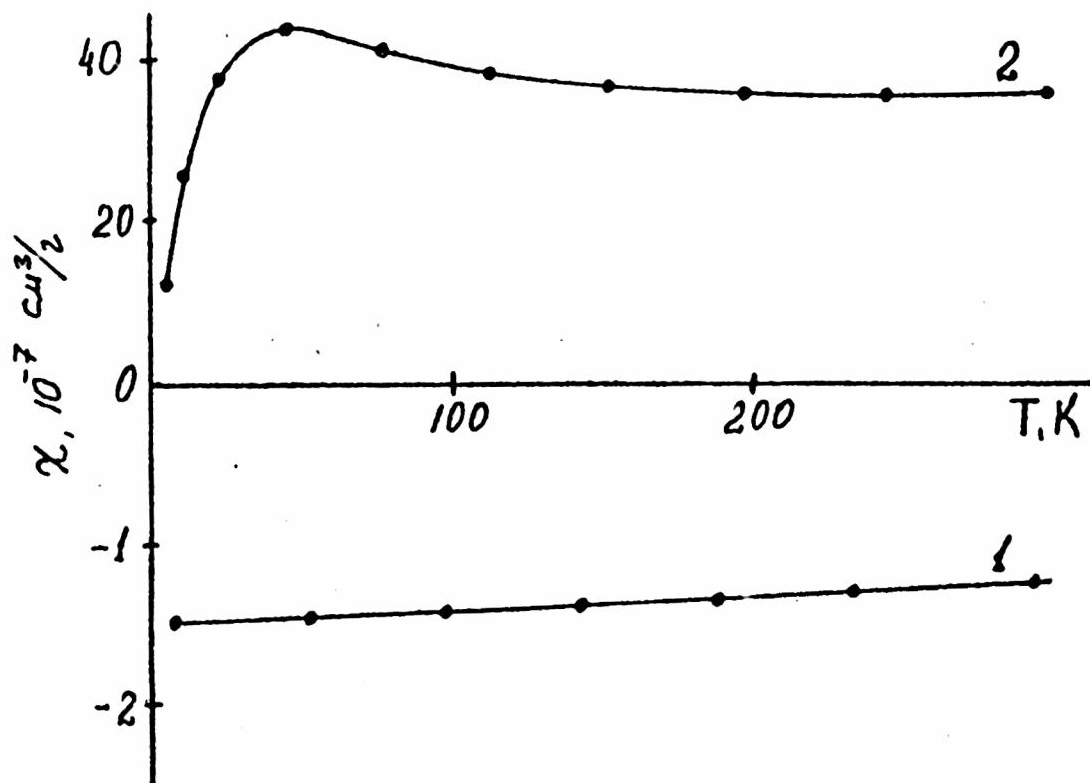
Таким образом, внося в металлические монокристаллы определенное количество макродефектов с открытой поверхностью, можно значительно поднять критическое поле (2,75кЭ) при низких температурах (~30К) или, как в примере 2, повысить температуру с верх про водящего перехода до комнатной в полях до 400Э.



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4