Физика низких температур, 1996, т. 22, № 12, с. 1452–1458

Упругие и релаксационные свойства ВТСП композитов BSCCO(2223)+(0–100)% Ag в интервале 5–300 K

П. П. Паль-Валь, Л. Н. Паль-Валь, В. Д. Нацик, И. Ф. Кисляк, В. И. Доценко

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47

Статья поступила в редакцию 23 мая 1996 г., после переработки 7 июня 1996 г.

Изучены акустические и сверхпроводящие свойства керамических композитов $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$—Ag при вариациях концентрации серебра *c* в широком интервале от 0 до 100%. В температурном спектре поглощения ультразвука в образцах чистой керамики BSCCO(2223) выявлен пик поглощения вблизи 150 K, высота которого немонотонным образом изменяется при введении в керамику серебра. Установлена релаксационная природа пика и определены активационные параметры соответствующего релаксационного процесса, локализованного на границах зерен керамики. В образцах композита BSCCO(2223)—Ag наблюдается другой релаксационный пик поглощения вблизи 70 K, интенсивность которого увеличивается с ростом концентрации серебра. Обнаружена корреляция между аномалиями на концентрационных зависимостях акустических свойств и ширины сверхпроводящего перехода, которая показывает, что введение серебра в межзеренные промежутки в значительной мере определяет как упругие и релаксационные, так и сверхпроводящие свойства исследованных композитов.

Вивчено акустичні та надпровідні властивості керамічних композитів $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$—Ag при зміненні концентрацій срібла *c* в широкому інтервалі від 0 до 100%. У температурному спектрі поглинання ультразвуку в зразках чистої кераміки BSCCO(2223) виявлено пік поглинання поблизу 150 K, висота якого немонотонним чином змінюється при введенні в кераміку срібла. Встановлено релаксаційну природу піка і визначено активаційні параметри відповідного релаксаційного процесу, локалізованого на межах зерен кераміки. В зразках композита BSCCO(2223)—Ag спостерігається ще один релаксаційний пік поглинання поблизу 70 K, інтенсивність якого збільшується з ростом концентрації срібла. Знайдено кореляцію між аномаліями на концентраційних залежностях акустичних властивостей та ширини надпровідного переходу, яка свідчить про те, що введення срібла в міжзеренні проміжки значною мірою визначає як пружні та релаксаційні, так і надпровідні властивості досліджених композитів.

Введение

Прессованные порошковые композиты BSCCO(2223)—Ag представляют собой перспективные конструкционные материалы для создания изделий, пригодных по своим технологическим, механическим, сверхпроводящим и другим характеристикам для использования в сильноточных устройствах. В то время как электрические, магнитные и структурные свойства этих композитов достаточно подробно исследованы (см., например, [1–7]), данные о механических и акустических свойствах в литературе практически отсутствуют. Ранее нами были подробно изучены сверхпроводящие, структурные и акустические свойства композита YBCO(123)—Ag [8,9] и был определен интервал концентраций серебра, обеспечивающий оптимальное сочетание эксплуатационных характеристик. Настоящая работа является продолжением этих исследований и содержит результаты изучения упругих и релаксационных свойств композитов BSCCO(2223)—Ag при содержании Ag до 100%, сверхпроводящий керамический компонент которых имеет более высокую T_c по сравнению с YBCO(123).

Эксперимент

Образцы изготовляли в виде брусков размерами 3×3×25 мм холодным прессованием смешанных сухих порошков керамики $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ и металлического серебра под давлением около 1 ГПа. Объемная концентрация серебра увеличивалась для каждого состава (от 0 до 20%) на 5% и далее на 10% до содержания Ag 100%. Спекание проводилось при температуре 835 °C в течение 100 ч. Рентгеноструктурный анализ образцов показал, что все примесные образцы двухфазны,

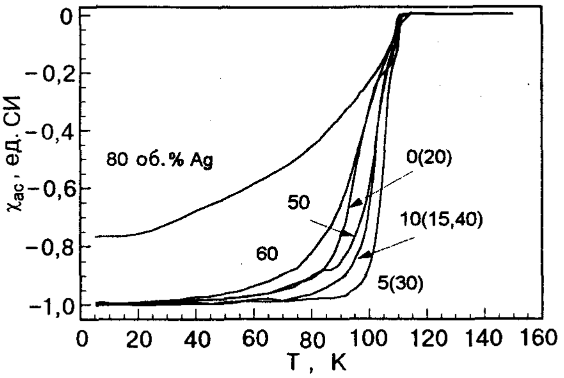

Рис. 1. Температурные зависимости *ac* магнитной восприимчивости χ_{ac} (в скобках указаны концентрации серебра, для которых кривые $\chi_{ac}(T)$ соответствующих образцов имеют незначительные отличия, не превышающие ±5% измеряемой величины).

т.е. наблюдаются системы рефлексов орторомбической фазы BSCCO(2223) и кристаллического серебра. Кристаллическая структура зерен керамики BSCCO(2223) остается неизменной до $c = 60$ об.% Ag. Более подробные сведения о методике приготовления образцов и данные рентгеноструктурного анализа приведены в [10].

Диагностика сверхпроводящих свойств исследованных образцов осуществлялась путем измерения температурных зависимостей *ac* магнитной восприимчивости χ_{ac} на частоте 100 Гц при амплитуде измерительного поля 0,1 мТл (рис. 1). Переход композитных образцов в сверхпроводящее состояние происходил вплоть до концентрации $c = 80$ об.% Ag. При этом температура начала сверхпроводящего перехода T_{c0} оставалась практически неизменной, а ширина перехода ΔT_c немонотонным образом зависела от концентрации серебра и имела два минимума — при $c = 5$ и 30 об.% Ag. Эти и другие характеристики исследованных образцов представлены в таблице.

Таблица

c, об.% Ag	ρ_{theor}, г/см^3	ρ, г/см^3	Пористость, %	T_{c0}, K	ΔT_c, K
0	6,51	4,54	30	109,0	26,8
5	6,70	4,90	27	110,1	11,1
10	6,91	5,12	26	109,6	17,8
15	7,10	5,24	26	110,3	19,4
20	7,31	5,24	28	110,4	36,2
30	7,70	6,16	20	109,8	11,6
40	8,11	6,76	17	110,0	17,2
50	8,51	7,09	17	109,1	28,1
60	8,90	7,82	12	108,2	38,2
80	9,70	9,07	6	108,0	69,3
90	10,10	9,50	6	—	—
100	10,50	9,65	8,1	—	—

Акустические измерения проводились в интервале температур 5–300 К методом двойного составного вибратора на частотах ~ 73 кГц. Во всем исследованном интервале температур в образцах возбуждались продольные стоячие волны с постоянной амплитудой деформации $\varepsilon_0 \approx 2\cdot 10^{-7}$.

Результаты измерений и их обсуждение

1. Керамика BSCCO(2223)

1.1. Поглощение ультразвука. На рис. 2 показаны температурные зависимости декремента колебаний $\delta(T)$, измеренные в исследованных образцах (чтобы не перегружать рисунок, данные для ряда промежуточных концентраций не приведены). Для образцов, не содержащих серебра, в температурном спектре поглощения ультразвука в области 150 К наблюдается широкий максимум (пик поглощения P_{gb}). Ранее подобный пик был выявлен при исследовании температурных зависимостей поглощения энергии упругих колебаний в керамике BSCCO(2223) в достаточно широком интервале частот f [11–15]. На рис. 3 эти данные показаны в координатах $\lg f - T_p^{-1}$. Линейный характер графика свидетельствует о том, что данный пик поглощения является результатом резонансного взаи-

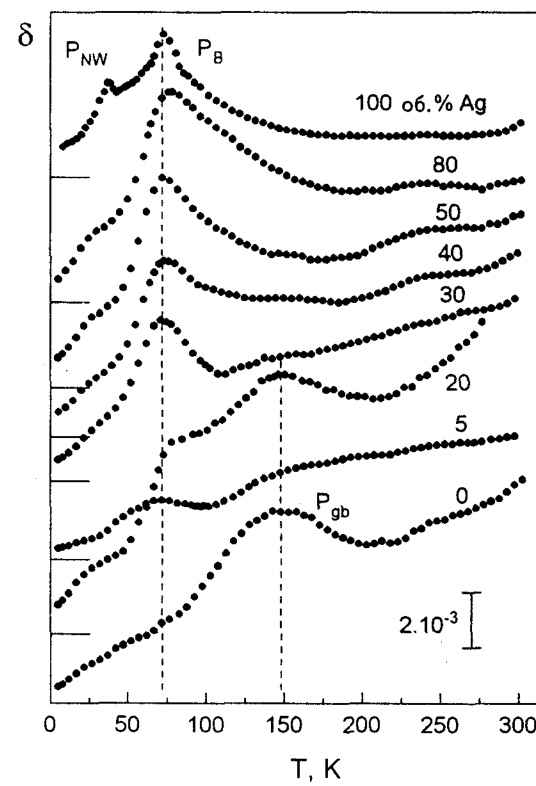

Рис. 2. Температурные зависимости декремента колебаний δ композитов с различным содержанием серебра.

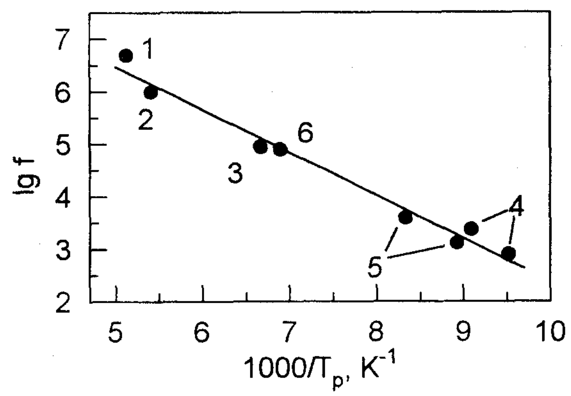

Рис. 3. Зависимость обратной температуры пика T_p от логарифма частоты колебаний f по данным различных авторов: [11] (*1*); [12] (*2*); [13] (*3*); [14] (*4*); [15] (*5*); наши данные (*6*).

модействия звуковых колебаний с термически активированным релаксационным процессом. Наклон прямой на рис. 3 дает оценку активационных параметров соответствующего релаксационного процесса (энергия активации $U \approx 0{,}16$ эВ, частота попыток $\nu_0 \approx 2{,}4 \cdot 10^{11}$ с$^{-1}$). Ввиду значительной ширины пика P_{gb} приведенные значения энергии активации и частоты попыток являются средними при наличии некоторого статистического разброса этих величин [16].

1.2. Скорость ультразвука. На рис. 4,*а* изображены температурные зависимости эффективной скорости продольного ультразвука $V_l(T)$ для чистой керамики. Экспериментальные данные не приводились к нулевой пористости, как это было сделано на основе модельных представлений в [17]. Кривые $V_l(T)$, измеренные при первом охлаждении (прямой ход измерений) и последующем отогреве образцов (обратный ход), не совпадали между собой в области температур выше 50–60 K, образуя широкий и разомкнутый при высоких температурах гистерезис. При этом кривая обратного хода располагалась ниже кривой прямого хода измерений. В работе [18] при высоких частотах в монокристалле BSCCO(2212) также наблюдался разомкнутый гистерезис температурной зависимости скорости продольного ультразвука, однако кривая обратного хода была расположена выше кривой прямого хода. Отметим, что один из возможных механизмов гистерезиса температурной зависимости скорости звука в металлооксидных соединениях при термоциклировании предложен в работе [19]. В ней гистерезис объясняется бистабильным поведением апексного кислорода O(4) в матрицах YBCO и BSCCO. По мнению авторов [19], инверсия ветвей гистерезиса является следствием изменения при переходе от одного соединения к другому структуры слагаемого в гамильтониане апексного кислорода, описывающего его взаимодействие с матрицей.

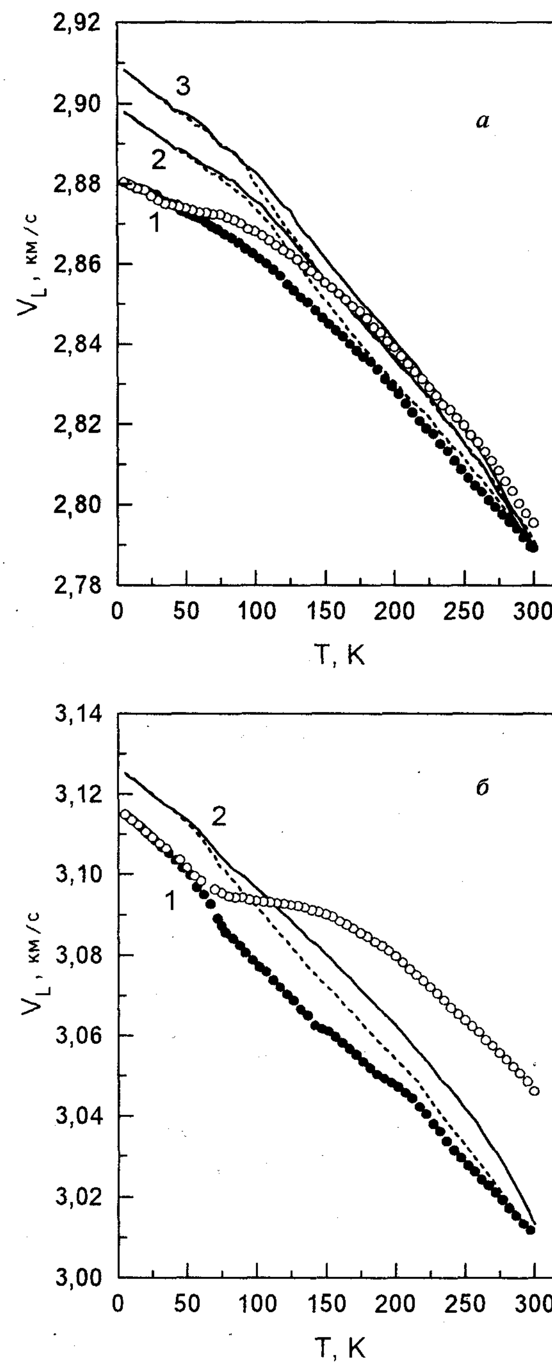

Рис. 4. Температурные зависимости скорости продольного ультразвука V_l, измеренные во время последовательных термоциклов в чистой керамике (*а*) и в композите с $c = 40$ об.% Ag (*б*). ○, ● — первое охлаждение и отогрев образца; ——, – – – — последующие охлаждения и отогревы образца соответственно; *1*, *2*, *3* — номера термоциклов.

Наличие разомкнутой петли гистерезиса свидетельствует о необратимых аккомодационных изменениях в образцах под действием термоупругих напряжений в процессе их первого охлаждения (образование свежих дислокаций, двойников, микротрещин, разворот зерен, изменение формы и объема пор и т.д.). Термоупругие напряжения возникают из-за температурных градиентов вследствие конечной скорости охлаждения образцов, а в поликристаллических средах и керамиках — вследствие анизотропии кристаллитов. При повторном термоциклировании петля гистерезиса уменьшается и замыкается вблизи 300 K. Максимальная остаточная величина замкнутой петли гистерезиса незначительна и не превышает в чистых образцах 0,2 % измеряемой скорости ультразвука.

Интересно отметить, что при повторных термоциклированиях значения скорости звука V_l (а значит, и эффективного динамического модуля Юнга $E = \rho V_l^2$, ρ — плотность образца) в области низких температур систематически возрастают, оставаясь практически неизменными вблизи комнатной температуры, т.е. наблюдается отрицательный по величине и уменьшающийся с температурой дефект модуля $(\Delta E/E)(T) = (E_i(T) - E_{i+1}(T))/E_i(T)$, где i — порядковый номер цикла охлаждения (см. рис. 4,*а*). Наличие отрицательного дефекта модуля свидетельствует скорее об ограничении подвижности уже имеющихся деформационных дефектов, чем об образовании новых. С другой стороны, известно, что если отрицательный дефект модуля обусловлен уменьшением подвижности деформационных дефектов (вследствие их закрепления, аннигиляции и др.), то при увеличении температуры он должен *возрастать* по абсолютной величине, делая зависимость $E(T)$ менее крутой (см., например, [20–23]). В нашем случае при увеличении температуры одновременно возрастает крутизна $E(T)$ и уменьшается абсолютная величина отрицательного дефекта модуля. Столь необычное поведение упругих свойств не наблюдалось ранее ни в иттриевой керамике, ни, насколько нам известно, в других исследованных материалах. К сожалению, имеющихся в настоящее время экспериментальных данных недостаточно даже для качественного объяснения наблюдаемого эффекта, поэтому в данной статье мы вынуждены ограничиться лишь констатацией аномального поведения дефекта модуля. Очевидно, оно является результатом суперпозиции нескольких одновременно действующих микроскопических механизмов перестройки дефектной структуры образцов при многократном термоциклировании.

2. *Композит BSCCO(2223) + Ag*

2.1. Поглощение ультразвука. Введение в керамику уже небольших добавок серебра приводит к существенному изменению температурных спектров поглощения ультразвука (см. соответствующие кривые на рис. 2). Высота релаксационного пика поглощения P_{gb} в области 150 K немонотонным образом зависит от концентрации серебра: при небольших добавках серебра c = 5–15 об.% Ag она резко уменьшается, но при концентрациях порядка 20 об.% Ag возрастает почти до высоты пика в чистой керамике, а затем снова резко падает, и при $c > 50$ об.% Ag пик в данной области температур более не наблюдается. В этом состоит основное отличие от температурных спектров поглощения ультразвука, полученных для композитов YBCO(123)—Ag, в которых характерные для чистой керамики пики сохранялись вплоть до самых высоких концентраций серебра [9]. Рентгеноструктурный анализ изучаемых здесь композитов [10], а также данные других авторов показывают, что во всем интервале концентраций серебро не входит в заметных количествах в кристаллическую решетку зерен сверхпроводящего компонента и располагается главным образом по границам зерен и в порах керамики, существенно изменяя состояние и свойства межзеренных промежутков [7,24,25]. Поэтому мы можем предположить, что выявленный релаксационный процесс протекает не в зернах керамики, а локализован на межкристаллитных границах. Это предположение подтверждается, в частности, наличием корреляции концентрационных зависимостей акустических и сверхпроводящих свойств исследованных композитов. Наиболее ярко такая корреляция проявляется при сопоставлении $V_l(T)$ и $\Delta T_c(T)$, что ниже будет обсуждаться более подробно. Здесь же можно отметить, что ширина сверхпроводящего перехода ΔT_c также немонотонно зависит от концентрации серебра в композите: после существенного уменьшения величины ΔT_c при малых добавках Ag наблюдается резкое ее увеличение при c = 20 об.% Ag. Ширина сверхпроводящего перехода в керамиках обусловливается главным образом сверхпроводимостью в системе слабых связей на межзеренных границах. Заполнение межзеренного пространства серебром изменяет свойства этих связей и соответственно влияет на все процессы в областях вблизи границ, в том числе и на существующую в чистой керамике акустическую релаксацию при 150 K.

Начиная с концентрации c = 5 об.% Ag на зависимостях $\delta(T)$ при температуре близкой к 70 K по-является еще один хорошо выраженный пик поглощения P_B, высота которого растет с увеличением концентрации серебра, достигает максимальной величины при $c = 80$ об.% Ag, а затем несколько снижается. В работе [9] аналогичный пик был обнаружен при той же температуре при введении серебра в иттриевую керамику. Полученные в [9] активационные параметры пика (энергия активации $U = 0{,}076$ эВ, частота попыток $\nu_0 = 2{,}4 \cdot 10^{10}\ \text{с}^{-1}$) позволили сделать вывод о том, что наиболее вероятным микроскопическим процессом, ответственным за этот пик, является термоактивированное образование парных перегибов на дислокациях в кристаллическом серебре (так называемая низкотемпературная дислокационная релаксация Бордони [16]). Дополнительным свидетельством правильности идентификации данного пика как пика Бордони служит наличие его низкотемпературного сателлита P_{NW} — пика Библетта—Уилкса.

2.2. Скорость ультразвука. Поведение кривых $V_l(T)$ в композитах было качественно подобно их поведению в чистой керамике (значительный разомкнутый гистерезис при первом охлаждении и отогреве образцов, замыкание и сравнительно небольшая величина петли гистерезиса при повторных циклах). Так же как и в чистой керамике, при повторном термоциклировании значения скорости звука в области низких температур систематически возрастали, оставаясь практически неизменными вблизи комнатной температуры, т.е. наблюдался отрицательный по величине и уменьшающийся с температурой дефект модуля. В качестве примера на рис. 4,*б* приведены температурные зависимости скорости продольного ультразвука V_l для концентрации $c = 40$ об.% Ag, полученные при первом и втором термоцикликлировании в интервале температур 300 — 5 — 300 К. Величина необратимого разомкнутого гистерезиса сильно и немонотонно зависела от концентрации серебра и достигала 1,3% измеряемого значения V_l при $c = 30$ об.% Ag (рис. 5). В то же время величина обратимого замкнутого гистерезиса гораздо слабее зависела от концентрации серебра, была максимальной при $c = 50$ об.% Ag и не превышала 0,4 % во всем интервале концентраций. Эти результаты отличаются от данных, полученных для композитов YBCO(123)—Ag в [9], где величина замкнутого гистерезиса систематически уменьшалась при увеличении содержания серебра в композите.

Зависимости скорости продольного ультразвука и эффективного динамического модуля Юнга E от объемной концентрации серебра в композите ока-

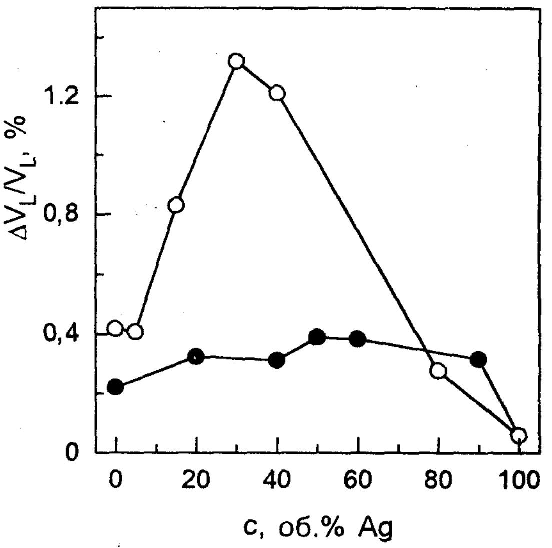

Рис. 5. Концентрационные зависимости гистерезиса скорости ультразвука: величина разомкнутого гистерезиса при первом термоцикле (○); величина обратимого гистерезиса при повторных термоциклах (●).

зались немонотонными (рис. 6,*б*). Однако в отличие от композитов YBCO(123)—Ag, для которых кривые $V_l(c)$ и $E(c)$ имели максимум скорости звука при $c = 15$–20 об.% Ag и модуля Юнга при $c = 25$–30 об.% Ag, в данном композите на концентрационных зависимостях скорости ультразвука и модуля Юнга после подъема при $c = 5$ об.% Ag наблюдался провал с минимумом при $c = 20$ об.% Ag. Следует отметить, что наличие провала в этой области концентраций коррелирует с увеличением ширины сверхпроводящего перехода (рис. 6,*а*). Это, по-видимому, связано с тем, что как ширина сверхпроводящего перехода, так и величина эффективного динамического модуля в композите на основе сверхпроводящей керамики определяются состоянием межзеренных промежутков. Причина резкого «смягчения» межзеренных контактов при концентрациях $c = 20$ об.% Ag в рамках использованной технологии приготовления образцов пока остается не до конца понятной. В работе [24] наблюдалась немонотонная концентрационная зависимость ширины сверхпроводящего перехода и положения пика на температурной зависимости мнимой части *ac* магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ в композитах BSCCO(2223)—Ag, спекание которых производилось в течение 21 ч при $T = 840$ °C. Увеличение продолжительности времени спекания до 264 ч при этой же температуре приводило к резкому сужению ширины сверхпроводящего перехода при всех концентрациях серебра и к практически полному отсутствию концент-

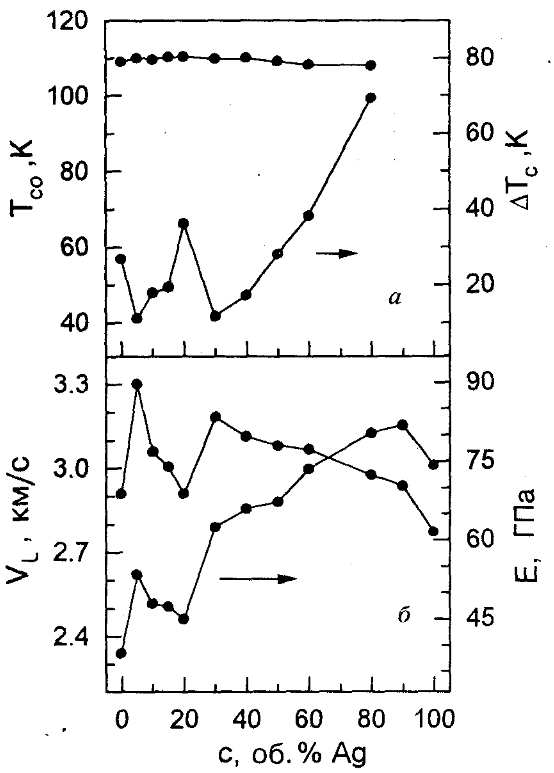

Рис. 6. Концентрационные зависимости температуры начала сверхпроводящего перехода T_{c0} и ширины сверхпроводящего перехода ΔT_c (*а*); скорости продольного ультразвука V_l и динамического модуля Юнга E (*б*).

рационной зависимости положения пика на $\chi''(T)$. Не исключено, что при содержании серебра 10–20 об.% измеряемые концентрационные зависимости акустических и сверхпроводящих свойств данного композита не являются устойчивыми по отношению к изменениям в технологии его приготовления. В связи с этим представляет интерес проведение дальнейших исследований на образцах, приготовленных с использованием различных технологических режимов.

Выводы

1. Впервые для композита BSCCO(2223)+Ag изучены концентрационные зависимости релаксационных и упругих характеристик продольного ультразвука.

2. Установлено, что наблюдаемые в изученном интервале температур релаксационные процессы локализованы на границах кристаллитов. Введение серебра в межзеренные промежутки подавляет один из каналов акустической релаксации, но образует новый канал, связанный собственно с серебром. Наиболее вероятным механизмом, ответственным за этот релаксационный процесс, является термоактивированное образование пар перегибов на дислокациях в кристаллическом серебре.

3. Обнаружена корреляция между аномалиями на концентрационных зависимостях скорости продольного ультразвука и ширины сверхпроводящего перехода при c = 10–20 об.% Ag. Наличие аномалий на указанных концентрационных зависимостях, по-видимому, отражает нерегулярное изменение свойств межзеренных промежутков при последовательном введении серебра в рамках использованной технологии приготовления композитов.

Авторы признательны В. Д. Филю и В. В. Демирскому за интерес к работе и полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета Украины по вопросам науки, техники и промышленной политики (проект № 09.01.01/033-92 «Материал»).

1. H. K. Lee and K. W. Lee, *Solid State Commun.* **72**, 701 (1989).
2. W. Gao, S.-C. Li, D. A. Rudman, and J. B. Vander Sande, *Physica* **C167**, 395 (1990).
3. P. S. Mukherjee, A. Simon, J. Koshy, P. Guruswamy, and A. D. Damodaran, *Solid State Commun.* **76**, 659 (1990).
4. Y. Ishida, J. Matsuzaki, T. Kizuka, and H. Ichinose, *Physica* **C190**, 67 (1991).
5. M. Muralidhar, S. Satiavathi, K. Nanda Kishore, O. Pena, and V. Hari Babu, *Physica* **C235–240**, 3199 (1994).
6. K.-H. Song, H. K. Liu, S. X. Dou, C. C. Sorrell, N. Savvides, and G. J. Bowden, *J. Mater. Sci.: Mater. in Electronics* **1**, 30 (1990).
7. Y. C. Guo, H. K. Liu, and S. X. Dou, *Math. Lett.* **18**, 336 (1994).
8. В. И. Доценко, И. Ф. Кисляк, П. П. Паль-Валь, Л. Н. Паль-Валь, В. Д. Нацик, *ФНТ* **19**, 49 (1993).
9. П. П. Паль-Валь, Л. Н. Паль-Валь, И. С. Брауде, В. Г. Хоменко, И. Ф. Кисляк, В. И. Доценко, В. Д. Нацик, *ФНТ* **19**, 56 (1993).
10. И. С. Брауде, В. И. Доценко, И. Ф. Кисляк, И. Ф. Кононюк, *Функциональные материалы* **2**, (1996) (в печати).
11. C. Fanggao, M. Cancurtaran, B. A. Saunders, D. P. Almond, P. J. Ford, and A. Al-Kheffaji, *Supercond. Sci. Techn.* **3**, 546 (1990).
12. P. V. Reddy and S. Shekar, *Supercond. Sci. Techn.* **6**, 785 (1993).
13. С. Г. Титова, Т. И. Арбузова, В. Ф. Балакирев, О. М. Федорова, П. П. Паль-Валь, Л. Н. Паль- Валь, *ФНТ* **22**, 1226 (1996).
14. Y. N. Wang, Y. N. Huang, and H. M. Chen, *Supercond. Sci. Techn.* 7, 441 (1994).
15. L. Sun and Y. Wang, *Phys. Lett.* **A154**, 59 (1991).
16. A. S. Nowick and B. S. Berry, *Inelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, New York-London (1972). Ch. 3.
17. H. M. Ledbetter, S. A. Kim, R. B. Goldfarb, and K. Togano, *Phys. Rev.* **B39**, 9689 (1989).
18. Y.-N. Wang, J. Wu, H.-M. Shen, J.-S. Zhu, X.-H. Chen, Y.-F,Yan, and Z.-X. Zhao, *Phys. Rev.* **B41**, 8981 (1990).
19. А. П. Сайко, В. Е. Гусаков, В. С. Кузьмин, *ФНТ* **19**, 1367 (1993).
20. П. П. Паль-Валь, Х.-Й. Кауфманн, *XXI Всес. сов. по физ. низк. темп.: тез. докл.*, Харьков (1980), с. 156.
21. П. П. Паль-Валь, Х.-Й. Кауфманн, *ФНТ* **9**, 325 (1983).
22. P. P. Pal-Val, M. Hamersky, Z. Trojanova, and P. Lukac, *Phys. Status Solidi* **125**, K17 (1991).
23. G. L. Wire and A. V. Granato, *J. de Phys.* **46**, C10-167 (1985).

24. P. Svoboda, P. Vasek, O. Smrckova, D. Sykorova, and D. Kolousek, *Phys. Status Solidi* A126, K63 (1991).
25. N. Savvides, A. Katsaros, and S. X. Dou, *Physica* C179, 361 (1991).

Elastic and relaxation properties of HTSC composites BSCCO(2223)+(0-100)% Ag in the temperature range 5–300 K

P. P. Pal-Val, L. N. Pal-Val, V. D. Natsik, I. F. Kisljak, and V. I. Dotsenko

Acoustic and relaxation properties of ceramic composites $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$—Ag have been studied in a wide range of silver concentrations (0–100%). In the vicinity of 150 K, an absorption peak is found in the temperature spectrum of sound absorption for the samples of BSCCO(2223) ceramics. The peak height changes non-monotonically when adding silver into the ceramics. The peak is found to be of the relaxation nature and activation parameters of the related relaxation process localized on the grain boundaries of the ceramics are determined. Another relaxation absorption peak near 70 K is observed in the BCCO(2223)—Ag samples. The intensity of the peak increases with silver concentration. The correlation revealed between the anomalies in the concentration dependences of the acoustic properties and the width of the superconducting transition shows that the adding of silver into integrain spaces is to a great extent responsible for the elastic, relaxation and superconducting properties of the composites studied.