

На правах рукописи



ЧЕРЕПАНОВА Любовь Александровна

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$
(R= Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Lu) В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 80 - 300 К**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель доктор физико-математических наук
Титова Светлана Геннадьевна

Официальные оппоненты: Захарова Галина Степановна,
доктор химических наук, старший научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт химии твердого тела Уральского
отделения Российской академии наук, главный научный
сотрудник лаборатории неорганического синтеза,
г. Екатеринбург

Наумов Сергей Владимирович,
кандидат физико-математических наук, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов Уральского отделения
Российской академии наук, старший научный сотрудник
лаборатории магнитных полупроводников,
г. Екатеринбург

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
университет», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «5» октября 2018 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д
004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу:
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского
отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения
Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Применение высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) – глобальный тренд для ряда отраслей, например, энергетики, транспорта, микроэлектроники, медицины. Сразу после открытия купратных ВТСП-систем в них были обнаружены скачки параметров элементарной ячейки и резкие изменения линейных коэффициентов теплового расширения (КТР). Для практического применения ВТСП материалов важно иметь постоянные значения КТР, близкие к соответствующим величинам для контактирующих материалов. Для решения этой задачи необходимо понимание причин аномального поведения ВТСП составов, для чего, в свою очередь, необходимы данные о том, как аномалии структуры зависят от концентрации носителей заряда. Для изменения концентрации носителей заряда мы планируем использовать варьирование содержания кислорода и неизовалентное замещение R^{3+}/Ca^{2+} , R – редкоземельный элемент. Другой актуальной проблемой является химическая стабильность купратов, поскольку при экспонировании на воздухе при комнатной температуре они взаимодействуют с парами воды и CO_2 , сверхпроводящая фаза при этом разрушается. Исследование и усовершенствование высокотемпературных сверхпроводящих составов расширит возможности практического использования сверхпроводящих материалов для создания новой техники, что окажет воздействие на все отрасли промышленности.

Степень разработанности темы исследования. К настоящему времени накоплен большой объём информации, связанный с физико-химическими основами технологий получения ВТСП купратных сверхпроводников, а также о зависимости кристаллической структуры и свойств от способа их получения. По некоторым вопросам опубликованные результаты противоречивы: в частности, противоречивы данные о влиянии замещения Y/Ca на критический ток, приводит это к росту критического тока [1, 2] или к его понижению [3], тем более не установлена природа такого влияния. Неизвестна причина скачков параметров элементарной ячейки и/или величин КТР в диапазоне температур 80- 300 К. В литературе отмечалось, что эти особенности связаны с изменением высот Cu-O₅ пирамид в структуре купратных сверхпроводников [4], но причина этого поведения не исследована. Поэтому в представленной работе рассмотрено влияние замещения Y/Ca и Y/R на фазовый состав, кристаллическую, электронную структуру и микроструктуру купратов; исследованы особенности кристаллической структуры для составов при варьировании наиболее важного параметра, определяющего все свойства купратов -

концентрации носителей заряда. Этот параметр изменяли при варьировании содержания кислорода и неизовалентного замещения R^{3+}/Ca^{2+} .

Объект исследования – высокотемпературные сверхпроводящие материалы $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$, $R=Y, Nd, Eu, Pr, Sm, Lu$ (R-123).

Предмет исследования – количественные взаимодействия между химическим составом, структурой и свойствами (температурой перехода в сверхпроводящее состояние).

Цель диссертационной работы – исследовать природу особенностей температурной зависимости параметров кристаллической структуры ВТСП материалов (R-123), используя замещение Y/R , Y/Ca и варьирование содержания кислорода, определить область химически устойчивых составов, имеющих слабо зависящие от температуры коэффициенты теплового расширения.

Для достижения цели исследования решались следующие задачи:

1. Синтез и аттестация образцов $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ с различным содержанием кальция ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$) и кислорода ($6,59 \leq y \leq 6,9$);
2. Синтез и аттестация образцов $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$, где $R= Pr, Nd, Sm, Eu, Lu$ с различным содержанием Ca ($x = 0; 0,1$) и кислорода ($6,6 \leq y \leq 6,85$);
3. Исследование кристаллической структуры полученных ВТСП-соединений в интервале температур 80 - 300 К.
4. Поиск составов, обладающих высокой химической стабильностью и постоянными величинами КТР; синтез и аттестация тонких пленок на основе обнаруженных составов.

Научная новизна:

1. Определены величины линейных и объемных коэффициентов теплового расширения для составов $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($R= Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Lu$) по данным рентгенографии в диапазоне температур 80 – 300 К. Построены карты КТР, позволяющие подбирать материал с требуемым КТР. Найдены составы $Y_{0,93}Ca_{0,07}Ba_2Cu_3O_y$ и $Nd_{0,5}Eu_{0,5}Ba_2Cu_3O_y$, которые при любом содержании кислорода обладают низкими и постоянными величинами КТР вдоль кристаллографических направлений a и b $\alpha_a \sim 2,4 \times 10^{-5} K^{-1}$.

2. Показано, что немонотонные температурные зависимости параметров элементарной ячейки, связанные с уменьшением высоты $Cu-O_5$ пирамид, сопровождаются усилением химической связи между Ba и атомом кислорода в вершине пирамиды, при этом в электронной структуре образуется пик плотности состояний с энергией 0,3 – 0,4 эВ под уровнем Ферми. При охлаждении распад локализованных состояний предшествует сверхпроводящему переходу. Результат

важен для понимания природы носителей заряда и механизма сверхпроводимости купратов.

3. Показано, что замещение Y/Ca увеличивает химическую стабильность по отношению к компонентам воздуха.

4. Впервые обнаруженная при допировании кальцием пластинчатая микроструктура с когерентной связью фаз Y-123 и Y_2BaCuO_5 позволяет рассчитывать на успешное использование последней в качестве буферного слоя при производстве эпитаксиальных пленок материалов с замещением Y/Ca.

Теоретическая и практическая значимость работы. Представленная работа вносит вклад в понимание природы носителей заряда и механизма сверхпроводимости купратов. Полученные данные о коэффициентах теплового расширения в широком диапазоне составов и температур носят справочный характер и могут быть использованы для подбора составов с требуемыми величинами КТР. Два состава - $Y_{0,93}Ca_{0,07}Ba_2Cu_3O_y$ и $Nd_{0,5}Eu_{0,5}Ba_2Cu_3O_y$ – рекомендованы как материалы с величинами КТР, практически не зависящими от температуры и содержания кислорода. Обнаруженное увеличение химической стабильности по отношению к компонентам воздуха при замещении Y/Nd и Y/Ca позволяет рекомендовать составы с замещением для практического использования. Результаты исследований могут входить в состав демонстрационного материала для курсов лекций и практических занятий по различным разделам физической химии, химии твердого тела, кристаллохимии.

Методология и методы исследования. Работа выполнена с использованием оборудования центров коллективного пользования «Урал–М», «Электронная спектроскопия и СТМ-микроскопия поверхности» и «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов», с применением методик экспериментов, обеспечивающих воспроизводимость результатов. Твердофазный синтез керамических ВТСП порошков осуществлен в печи Nabertherm N11 с промежуточным перетиранием в мельнице Pulverisette (Fritsch) с гарнитурой из циркония и прессованием на гидравлическом прессе ЭПП–50. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометрах Shimadzu XRD-7000 с использованием внешнего стандарта (Si). Анализ кристаллической структуры с уточнением координат атомов проводили методом Ритвельда с помощью программного комплекса GSAS. Для определения содержания кислорода в образце использовали методику прямого йодометрического титрования. Измерения РФЭС-спектров проведены на электронном спектрометре VG ESCALAB MK II. Микроскопия выполнена на сканирующих электронных микроскопах QUANTA-200

и EVO 40 с приставкой EDAX для микроанализа и просвечивающем электронном микроскопе JEM-200CX. Измерения магнитных свойств выполнены на вибромагнетометре CFS-9T-CVTI (Cryogenic Ltd.). Для расчета электронной структуры использован метод функционала плотности с программным пакетом TB-LMTO-ASA.

Положения, выносимые на защиту:

1. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки высокотемпературных сверхпроводников $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($R= Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Lu$) в виде керамики и тонких пленок с различным содержанием кальция и кислорода;

2. Линейные и объемные коэффициенты теплового расширения, рассчитанные по температурным зависимостям параметров элементарной ячейки для $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($R=Y, Nd, Eu, Pr, Sm, Lu$) с различным содержанием кальция и кислорода;

3. Температурные зависимости координат атомов в структурах $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($R=Y, Nd, Eu, Pr, Sm, Lu$) в диапазоне температур 80 – 300 К.

4. Рассчитанная по данным о кристаллической структуре при температурах 110, 170 и 230 К электронная структура $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$, для составов $x=0$; $y=6,8$ и $x=0,1$; $y=6,64$.

Достоверность полученных результатов в работе обеспечивается комплексным подходом к получению и анализу результатов, использованием современного сертифицированного научного оборудования центров коллективного пользования, апробацией результатов работы на международных и российских конференциях, публикацией результатов в рецензируемых научных журналах.

Апробация работы. Материалы диссертации представлены и обсуждены на следующих конференциях и семинарах: XV Междисциплинарный международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-15 (Сочи, 2012г.); XIV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества СПФКС (Екатеринбург, 2013 г.); Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах РНСИ-КС-2014 (Санкт-Петербург, 2014 г.); Международная конференция по сверхпроводимости и магнетизму ICSM-16 (Анталия, Турция, 2016 г.); Международная конференция Global Conference 2017 (Авейро, Португалия, 2017 г.); III Конференция и Школа для молодых ученых и аспирантов «Терморентгенография и рентгенография наноматериалов» ТРРН-3 (Екатеринбург, 2018 г.).

Личный вклад автора: постановка частных задач исследования, синтез и аттестация образцов, планирование и непосредственное выполнение экспериментов, обработка и анализ полученных результатов, обсуждение основных положений научного исследования и подготовка публикаций.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в журналах, включенных в перечень ВАК, 8 тезисов докладов и статей в научных сборниках.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует п. 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Связь диссертации с планами НИР. Исследование выполнено в соответствии с планами научно-исследовательской работы Института металлургии УрО РАН (государственное задание ИМЕТ УрО РАН по теме № 0396-2015-0075). Работа проводилась в рамках проектов: РФФИ № 12-03-00053 «Высокотемпературный сверхпроводник II поколения с низким постоянным коэффициентом теплового расширения» и Конкурсного проекта УрО РАН № 15-17-2-16 «Применение экстремальных воздействий для формирования сверхпроводника MgB_2 , композитов на его основе, разработка массивных материалов $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($R=Y, Sm, Ho$) с улучшенными эксплуатационными свойствами и текстурованных лент из сплавов меди со сверхпроводящими покрытиями».

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения, изложена на 146 страницах машинописного текста, содержит 70 рисунков, 13 таблиц, список использованных источников включает 159 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и определена степень разработанности темы исследования, идентифицированы объект и предмет научного поиска, указана цель и установлены задачи работы, охарактеризована методологическая база. Здесь же дана оценка научной новизны и достоверности результатов, подтверждена их теоретическая и практическая значимость, сформулированы выносимые на защиту положения.

В первой главе представлен анализ литературных данных о современных методах получения, использования и свойствах ВТСП материалов. Рассматривается структура соединения Y-123 и механизм его деградации при хранении на воздухе

из-за потери кислорода и реакции с компонентами воздуха углекислым газом и парами воды. Обсуждается влияние степени допирования носителями заряда на аномалии температурной зависимости параметров элементарной ячейки, выражающиеся в виде локальных минимумов или изломов при охлаждении. Подробно рассмотрено неизовалентное замещение Y^{3+} на Ca^{2+} в Y-123, которое предоставляет возможность контролировать концентрацию носителей заряда без изменения содержания кислорода. Рассмотрено изовалентное замещение Y на редкоземельные элементы в R-123, сохраняющее температуру перехода в сверхпроводящее состояние T_c . Свойства, в том числе, химическая стабильность R-123, сильно зависят от содержания кислорода и могут быть модифицированы при замещении Y/R или Y/Ca. Согласно литературным данным, такое замещение до 10 моль.% в ряде случаев приводит к росту критического тока. Имеющиеся многочисленные экспериментальные данные о термическом расширении Y-123 противоречивы и не позволяют сделать заключение о механизме и природе наблюдаемых аномалий.

Вторая глава посвящена описанию методик синтеза керамических образцов и способу варьирования концентрации носителей заряда в них; методике получения тонких пленок; методам структурных исследований (рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия); методике определения содержания кислорода в Y-123; методам электронной микроскопии и микроанализа; исследованию магнитных свойств и определению температуры перехода в сверхпроводящее состояние и критического тока; методу расчета электронной структуры.

Синтез керамических составов проводили по твердофазной технологии. Изменение содержания кислорода достигали при дополнительном отжиге в атмосфере кислорода или воздуха. Режим отжига выбирали на основе литературных данных о зависимости кислородной нестехиометрии от температуры синтеза и состава атмосферы. Определение количества кислорода в образце проводили с помощью прямого йодометрического титрования.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ выполнен с помощью дифрактометра XRD-7000 (Cu-K α -излучение, Ni-фильтр или графитовый монохроматор, фокусировка по Брэггу-Брентано, приставка вращения по углу φ со скоростью 20 об/мин.), шаг съемки $0,02^\circ$, диапазон углов рассеяния $2\theta = 5 \div 90^\circ$, выдержка 2÷5 с. Исследования при низкой температуре выполнены с использованием низкотемпературной приставки ТТК-450 (Anton Paar),

сканирующий режим, скорость $2^\circ/\text{мин.}$, среднее время набора данных при каждой температуре ~ 35 мин., скорость охлаждения от 5 К/мин. (вблизи комнатной температуры) до 1 К/мин. (ниже 140 К). **Измерения РФЭС-спектров** проведены на электронном спектрометре VG ESCALAB MK II. **Электронная микроскопия** выполнена на сканирующих электронных микроскопах QUANTA-200 и EVO 40 с приставкой EDAX для микроанализа (образцы для исследований прикрепляли на токопроводящий скотч). Просвечивающая электронная микроскопия выполнена на приборе JEM-200CX, тонкие фольги получены путем бомбардировки исходного образца пленок ионами аргона в течение 32 часов со стороны подложки (сплав Ni – W). **Измерения магнитных свойств** выполнены на вибромагнетометре CFS-9T-CVTI. Температура перехода в сверхпроводящее состояние определялась по методу двух касательных. Величину критического тока j_c определяли с помощью метода Бина. Анализ кристаллической структуры образцов по данным дифракционных экспериментов проводили с помощью программного пакета GSAS. **Расчет электронной структуры** по полученным данным о кристаллической структуре при различных температурах проведен ст. н. с ИФМ УрО РАН Лукояновым А.В. Использован метод функционала плотности с программным пакетом TB-LMTO-ASA.

В третьей главе приведены результаты исследований структуры и свойств керамических образцов Y-123 с замещением Y/Ca.

Список исследованных образцов и их характеристики приведены в Таблице 1. Параметры элементарной ячейки определены с погрешностями: $\Delta a = \Delta b = 0,001$ Å; $\Delta c = 0,003$ Å. Видно, что замена Y/Ca при одинаковом содержании кислорода приводит к очень слабым изменениям параметров элементарной ячейки; при этом параметры a и c увеличиваются, а параметр b уменьшается. Рост содержания кислорода приводит к уменьшению параметров a и c и увеличению параметра b , то есть степень орторомбичности $\frac{b-a}{b+a}$ уменьшается. Сравнивая содержание кислорода в образцах с различным содержанием кальция (таблица 1 и рисунок 1), можно видеть, что содержание кислорода в зависимости от содержания кальция описывается выражением $y = y_0 - x/2$, где y_0 – равновесное содержание кислорода при данных условиях отжига; на рисунке 1 изображены линии $y = y_0 - x/2$ для каждого x .

Температуры перехода в сверхпроводящее состояние приведены на рисунке 2. Для образцов с высоким содержанием кислорода оптимально допированным

является состав с $x=0$, тогда как для серий с меньшим содержанием кислорода $y \sim 6,6$ и $y \sim 6,8$ оптимально допированным является состав с содержанием кальция $x \sim 0,7$.

Таблица 1 – Исследованные образцы Y-123 и их характеристики

Образец	Параметры элементарной ячейки (T = 293 K)			Условия получения		Объемные коэффициенты теплового расширения $\alpha_V \cdot 10^5, K^{-1}$		T _c , K
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	T, °C	lgP(O ₂)	93 -173K	182-293 K	
YBa ₂ Cu ₃ O _{6,59}	3,845	3,878	11,731	700	-0,7 (воздух)	2,31	2,06	51,5
YBa ₂ Cu ₃ O _{6,8}	3,836	3,878	11,725	550	-0,7 (воздух)	-2,07	2,23	74,4
YBa ₂ Cu ₃ O _{6,9}	3,829	3,891	11,684	500	0 (O ₂)	2,28	1,66	90,3
Y _{0,95} Ca _{0,05} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,58}	3,850	3,881	11,730	700	-0,7 (воздух)	1,23	1,91	52,3
Y _{0,95} Ca _{0,05} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,78}	3,829	3,891	11,681	550	-0,7 (воздух)	1,84	2,42	80,1
Y _{0,95} Ca _{0,05} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,82}	3,839	3,900	11,683	500	0 (O ₂)	1,57	3,9	83,4
Y _{0,93} Ca _{0,07} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,68}	3,843	3,875	11,728	700	-0,7 (воздух)	2,10	2,56	68
Y _{0,93} Ca _{0,07} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,8}	3,833	3,893	11,716	550	-0,7 (воздух)	2,50	3,66	83,5
Y _{0,93} Ca _{0,07} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,85}	3,829	3,895	11,686	500	0 (O ₂)	2,63	4,06	83,8
Y _{0,9} Ca _{0,1} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,64}	3,844	3,870	11,735	700	-0,7 (воздух)	1,05	2,51	59,9
Y _{0,9} Ca _{0,1} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,79}	3,839	3,885	11,690	550	-0,7 (воздух)	2,35	1,41	76,1
Y _{0,9} Ca _{0,1} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,88}	3,834	3,889	11,697	500	0 (O ₂)	1,93	2,73	84,1
Y _{0,85} Ca _{0,15} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,57}	3,857	3,876	11,724	700	-0,7 (воздух)	1,53	3,88	58,9
Y _{0,85} Ca _{0,15} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,81}	3,831	3,884	11,692	550	-0,7 (воздух)	2,99	2,66	75
Y _{0,85} Ca _{0,15} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,86}	3,839	3,887	11,691	500	0 (O ₂)	3,25	4,78	77,7
Y _{0,8} Ca _{0,2} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,58}	3,857	3,867	11,647	700	-0,7 (воздух)	0,60	3,99	59,2
Y _{0,8} Ca _{0,2} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,73}	3,837	3,884	11,697	550	-0,7 (воздух)	-	1,67	74,3
Y _{0,8} Ca _{0,2} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,78}	3,835	3,883	11,960	500	0 (O ₂)	-	-	75,3

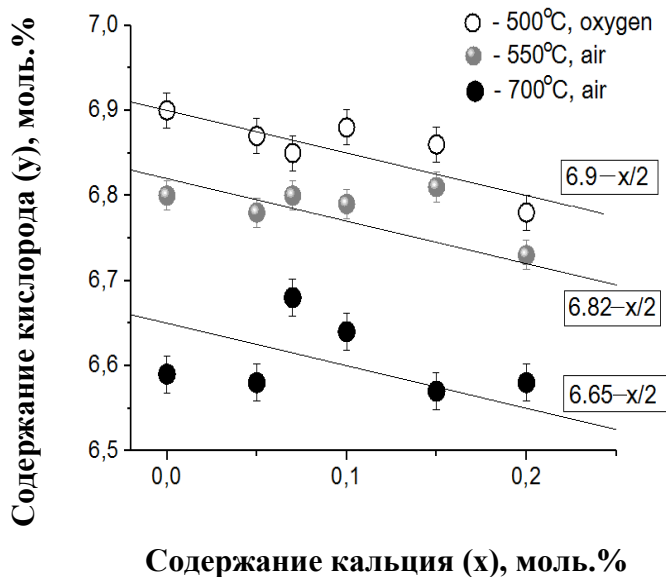


Рисунок 1 – Зависимость концентрации кислорода в образцах $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ от содержания кальция (белые кружки соответствуют составам, отожженным в кислороде при $500^\circ C$, серые - отожженным на воздухе при $550^\circ C$, а черные - на воздухе при $700^\circ C$). Линии проведены по выражениям, указанным для каждой прямой.

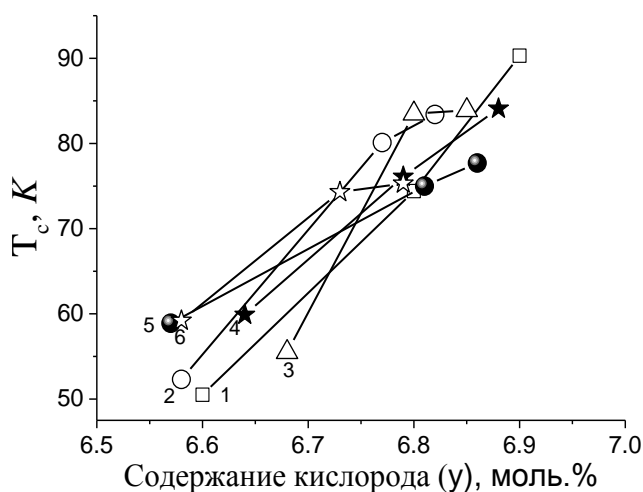


Рисунок 2 – Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние образцов от содержания кислорода для образцов $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ с содержанием кальция $x=0$ (1); $x=0,05$ (2); $x=0,07$ (3); $x=0,10$ (4); $x=0,15$ (5) и $x=0,20$ (6)

По температурным зависимостям объемов элементарной ячейки для исследованных образцов (рисунок 3) видно, что образцы без добавки кальция или, напротив, с высоким (выше 0,15) содержанием кальция демонстрируют локальные минимумы при ~ 150 К и излом или перегиб вблизи ~ 200 К при содержании кислорода $y \sim 6,8$, в то время как для $y \sim 6,9$ все образцы имеют очень гладкие температурные зависимости параметров элементарной ячейки. Поскольку величины КТР являются одним из важнейших свойств, мы приводим полученные данные о величинах КТР в зависимости от состава Y,Ca-123 в виде изометрической карты (рисунок 4). Такое представление позволяет вести подбор составов с требуемой величиной КТР.

В таблице 2 приведены рассчитанные методом Ритвельда величины изменения длины высоты SiO_5 -пирамид (апикальной связи) в структуре составов с различным содержанием кислорода и кальция. Максимальное изменение длины апикальной связи наблюдается для составов с малым содержанием кислорода и содержанием кальция $0,05 < x < 0,10$, Этот интервал не совпадает с интервалом составов, для

которых отмечались отрицательные величины КТР (рисунок 3); следовательно, отрицательные значения КТР не вызваны сдвигами атомов апикального кислорода.

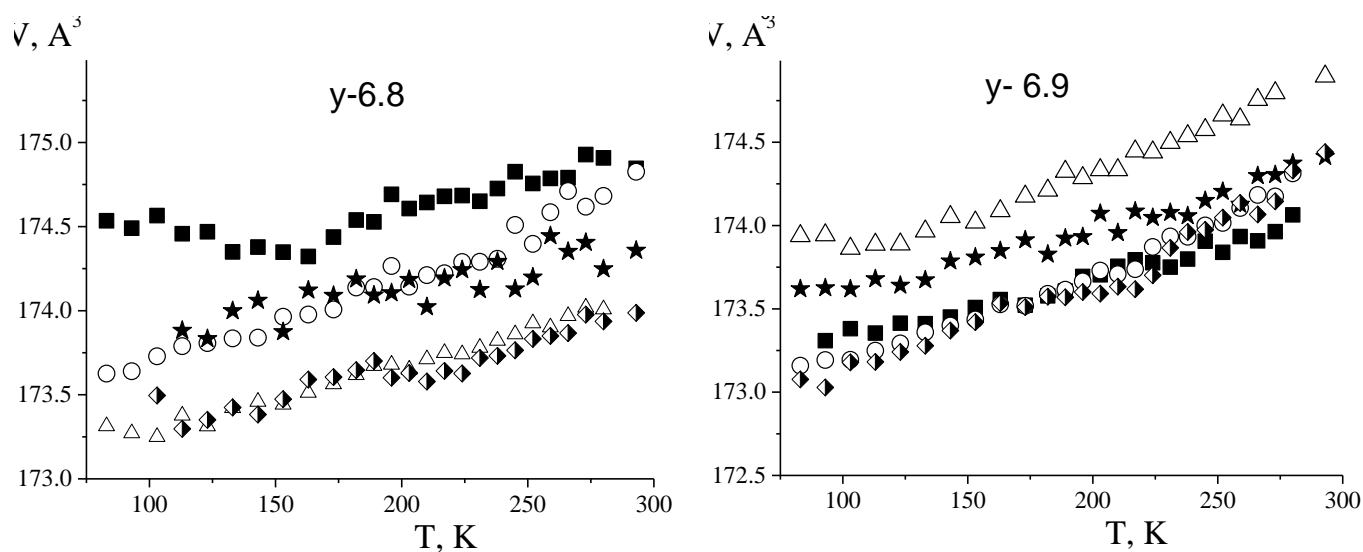


Рисунок 3 – Температурные зависимости параметров объема (V) элементарной ячейки для образцов $Y,Ca-123$ с содержанием кислорода $y \sim 6,8$ (слева) и $y \sim 6,9$ (справа) различным содержанием кальция : $x = 0$ (черные квадраты); $0,05$ (белые треугольники); $0,07$ (белые круги); $0,1$ (черные звездочки); $0,15$ (черно-белые ромбы).

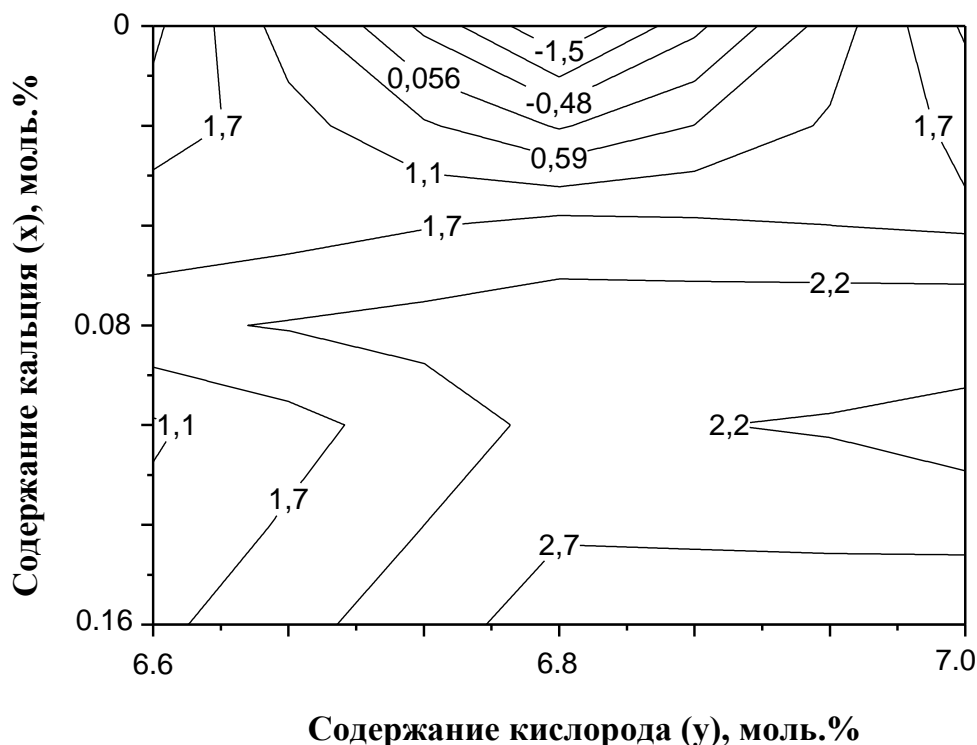


Рисунок 4 – Коэффициент теплового расширения α_a в интервале температур $100 - 250$ К, $\times 10^5$ К $^{-1}$

Для того, чтобы выяснить природу аномального поведения, связанного со сдвигом апикального кислорода, рассчитана электронная структура для двух составов $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ с $x = 0,1$; $y = 6,6$ и $x = 0$, $y = 6,8$ при трех температурах:

110, 170 и 230 К. Для расчета использованы данные о кристаллической структуре этих образцов (см. таблицу 3). Выбор обусловлен следующими причинами: для первой композиции наблюдается значительное изменение апикального расстояния, а вторая, для контраста, имеет слабое изменение параметров структуры. Основной вклад в изменение электронной структуры обеспечивают атомы O4 (апикальный кислород) и барий. Изменения заключаются в следующем: наблюдается сдвиг пика плотности состояний DOS от уровня Ферми в область более низких энергий при $T \sim 170$ К, тогда как для более высокой и более низкой температуры пик DOS приближен к уровню Ферми. Другим важным фактом является то, что для вкладов Ba и O4 для состава с кальцием при температуре ~ 170 К, соответствующей минимуму длины апикальной связи, появляется новый пик плотности состояний DOS с энергией $\sim 0,4$ эВ под уровнем Ферми (рисунок 5).

Таблица 2 – Абсолютное изменение длины апикальной связи (Å) при охлаждении от 300 К до 170 К для составов Y,Ca-123

Содержание кальция (x), моль %	Содержание кислорода (y), моль. %			
	6,6	6,7	6,8	6,87
0	0,18	-	0,05	0,09
0,05	0,21	0,01	-	0,07
0,07	-	0,05	0,04	0,09
0,1	0,34	-	0,01	0,05
0,15	0,07	-	0,02	0,10

Химическую стабильность и деградацию образцов Y,Ca-123 изучали методом электронной микроскопии и РФЭС. При исследовании методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) для образца Y,Ca-123 зафиксирована структура, на которой заметны крупные кристаллы основной фазы Y,Ca-123, мелкие кристаллы и частицы на границах зерен (рисунок 6). Микроанализ этого же участка наличие неоднородности распределения Ba, Cu, Ca. Это указывает на присутствие этих элементов в примесных фазах на границах зерен. Структура образца Y-123 без кальция при наблюдении в сканирующем микроскопе-микроанализаторе однородна по распределению элементов Y, Ba, Cu.

Таблица 3 – Параметры кристаллической структуры, факторы расходимости и “goodness of the fit” χ^2 для образцов $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$

Содержание кальция (x) и кислорода (y), моль%	x=0; y=6,80			x=0,10; y=6,64		
	230 К	170 К	110 К	230 К	170 К	110 К
a, Å	3,835(1)	3,835(1)	3,834(1)	3,844(1)	3,846(1)	3,841(1)
b, Å	3,892(1)	3,888(1)	3,891(1)	3,868(1)	3,867(1)	3,868(1)
c, Å	11,707(2)	11,700(2)	11,697(2)	11,723(2)	11,719(2)	11,714(2)
z(Ba)	0,1871(1)	0,1871(3)	0,1865(3)	0,1916(1)	0,1919(1)	0,1917(1)
z(Cu2)	0,3557(5)	0,3563(5)	0,3572(5)	0,3599(5)	0,3584(5)	0,3583(4)
z(O2)	0,371(1)	0,374(1)	0,369(1)	0,357(1)	0,341(1)	0,363(1)
z(O3)	0,372(1)	0,375(1)	0,379(1)	0,367(1)	0,371(1)	0,367(1)
z(O4)	0,162(1)	0,164(1)	0,167(1)	0,155(1)	0,184(1)	0,144(1)
U _{iso} (Y)	0,004(4)	0,009(4)	0,003(4)	0,005(4)	0,007(4)	0,010(4)
U _{iso} (Ba)	0,003(2)	0,006(2)	0,007(2)	0,003(2)	0,002(2)	0,005(2)
U _{iso} (Cu1)	0,027(3)	0,014(3)	0,010(3)	0,025(3)	0,033(3)	0,020(3)
U _{iso} (Cu2)	0,006(6)	0,003(6)	0,006(6)	0,005(6)	0,008(6)	0,009(6)
U _{iso} (O)	0,006(3)	0,002(3)	0,007(3)	0,021(6)	0,027(6)	0,030(6)
χ^2	1,64	1,68	1,74	1,69	1,66	1,67

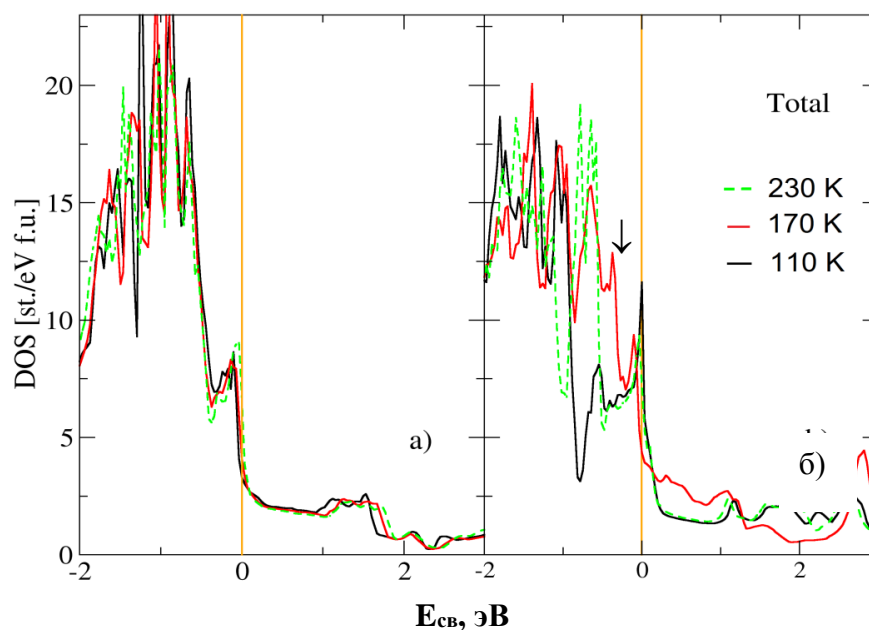


Рисунок 5 – Общая электронная плотность состояний образцов $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ с x=0, y=6,8 (а) и x=0,1; y=6,6 (б) при температурах 230 К (зеленый), 170 К красный) and 110 К (черный).

Стрелочкой показан пик плотности состояний, обусловленный вкладами Ba и O4

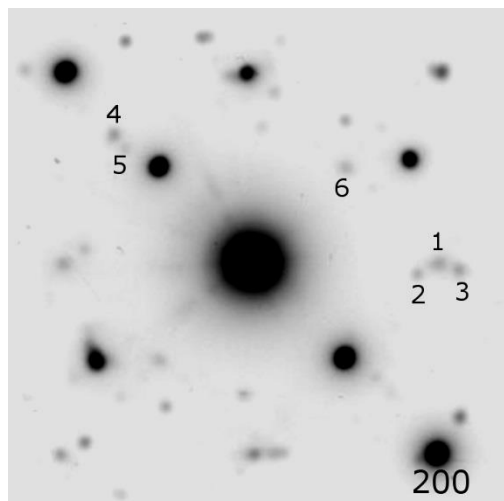


Рисунок 6 – Электронограммы образца Y,Ca-123, рефлекс 1,4 принадлежит основной фазе Y,Ca-123, рефлексы 2,3,5 – фазе Y₂BaCuO₅, рефлекс 6 – фазе CaCO₃

С помощью сканирующей электронной микроскопии обнаружена пластинчатая структура, представляющая собой чередование пластин фаз Y-123 и Y₂BaCuO₅, ориентированных по (001). Такая структура может оказать влияние на стабильность величин КТР в составах с кальцием: ориентированные пластины фазы Y₂BaCuO₅ могут выступать в качестве стопоров при аномальном изменении параметров ячейки фазы Y-123.

Для образца с кальцием спектры Y3d, Ba3d_{5/2}, Cu2p_{3/2}, O1s для поверхности и «объема» практически одинаковы, чего не наблюдалось даже для крупного монокристалла без кальция: в последнем случае интенсивность РФЭС сигналов, связанных с поверхностью, значительно (в 2-3 раза) уменьшилась после снятия поверхностного слоя образца. Это означает, что кальций стабилизирует основную фазу, и на поверхности она не подвергается разрушению.

Четвёртая глава посвящена исследованиям керамических образцов систем R-123 с замещением Y³⁺ на редкоземельный элемент. Список и характеристики исследованных составов приведены в таблице 4. Определенные в интервале температур $\Delta T = 80 - 130$ К коэффициенты теплового расширения для всех исследованных составов приведены на рисунке 7.

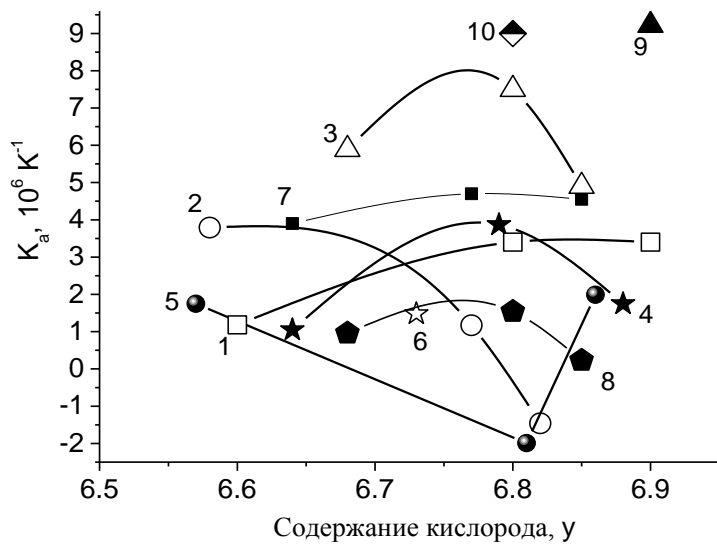
Составы Nd,Eu-123; Sm,Ca-123; Eu-123; Y,Lu,Ca-123; Eu,Pr-123 с большим содержанием кислорода ($y > 6,8$) демонстрируют гладкие монотонные зависимости параметров решетки от температуры, которые хорошо описываются квадратичными зависимостями; то есть линейные КТР увеличены вблизи комнатной температуры и уменьшаются при охлаждении. Составы Nd-123 и Y,Eu-123 с малым содержанием кислорода ($y < 6,8$) демонстрируют небольшой максимум на температурной зависимости $\alpha(T)$ вблизи 130 К, а составы Sm-123 с высоким содержанием кислорода $y=6,9$ и Eu-123 с низким содержанием кислорода $y=6,64$ демонстрируют максимум на температурных зависимостях параметров решетки вблизи ~ 250 К. Можно видеть, что состав Eu-123 при любом содержании кислорода обладает сравнительно невысоким постоянным линейным и объемным КТР, в отличие от чистого не замещенного образца Y-123, который демонстрирует объемный отрицательный КТР. Состав Nd,Eu-123 с равным содержанием ниодима и европия

(кривая 8 на рисунке 7) демонстрирует положительный и слабо зависящий от содержания кислорода КТР, что делает его перспективным для использования в сверхпроводящих пленках.

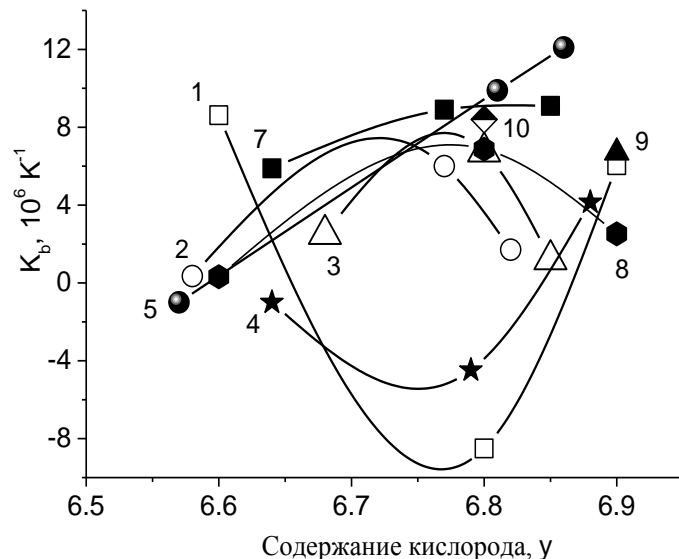
Таблица 4 – Характеристики образцов $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$

Состав	Параметры элементарной ячейки (T=293 К)			Условия получения		Объемный коэффициент теплового расширения, $\times 10^5$, K^{-1}	
	a, Å	b, Å	c, Å	T, °C	lgP(O ₂)	α_1 (93-173 К)	α_2 (182-293 К)
NdBa ₂ Cu ₃ O _{6,75}	3,887	3,894	11,689	550	-0,7 (воздух)	1,9	3,1
Nd _{0,5} Eu _{0,5} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,65}	3,869	3,912	11,764	700	-0,7 (воздух)	2,0	4,3
Nd _{0,5} Eu _{0,5} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,76}	3,864	3,910	11,757	550	-0,7 (воздух)	2,5	3,0
Nd _{0,5} Eu _{0,5} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,83}	3,861	3,861	11,750	550	0 (O ₂)	2,4	3,4
SmBa ₂ Cu ₃ O _{6,9}	3,862	3,894	11,716	550	0 (O ₂)	2,1	3,0
Sm _{0,9} Ca _{0,1} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,8}	3,859	3,908	11,740	550	-0,7 (воздух)	2,3	4,4
EuBa ₂ Cu ₃ O _{6,64}	3,856	3,904	11,746	700	-0,7 (воздух)	1,9	2,8
EuBa ₂ Cu ₃ O _{6,77}	3,853	3,908	11,747	550	-0,7 (воздух)	2,1	4,4
EuBa ₂ Cu ₃ O _{6,85}	3,852	3,906	11,737	550	0 (O ₂)	2,4	4,3
Y _{0,5} Eu _{0,5} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,6}	3,863	3,886	11,731	700	-0,7 (воздух)	0,6	4,0
Y _{0,45} Lu _{0,45} Ca _{0,1} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,8}	3,828	3,883	11,672	550	-0,7 (воздух)	2,6	4,1
Eu _{0,45} Pr _{0,45} Ca _{0,1} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,8}	3,858	3,897	11,724	550	-0,7 (воздух)	1,3	3,4

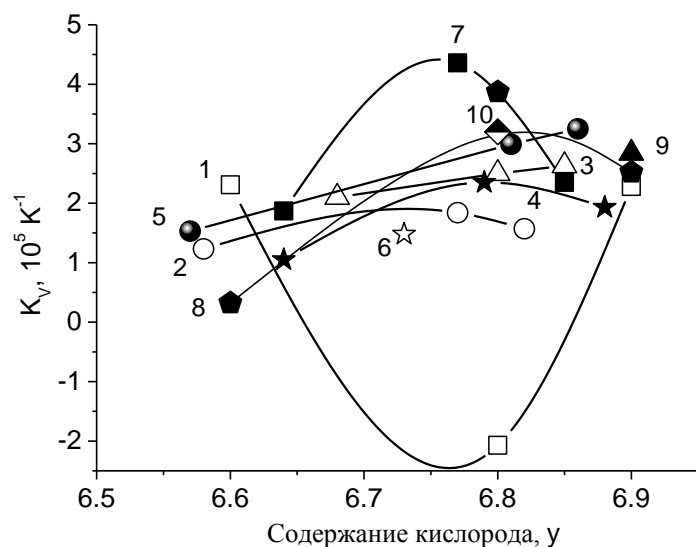
Расчет параметров кристаллической структуры всех исследованных образцов позволил обнаружить уменьшение длины апикальной связи для образцов Sm-123 (y=6,8) и Eu-123 (y=6,64 и 6,7), результаты для Eu-123 представлены на рисунке 8. Как показано выше, эта особенность связана с усилением связи Ba-O4 и формированием пика локализованных электронных состояний с энергией связи ~0,4 эВ. Образцы остальных составов не имели выраженных особенностей на температурной зависимости параметров решетки и не показывали заметного изменения длины апикальной связи.



а)



б)



в)

Рисунок 7 – Коэффициенты теплового расширения вдоль осей a (а), b (б) и объемный коэффициент теплового расширения (в) для образцов $Y,Ca-123$ с различным содержанием кальция 0 (1), 5 (2), 7 (3), 10 (4), 15 (5) и 20 (6) моль. %, а также для образцов $Eu-123$ (7) и $Nd,Eu-123$ (8), $Sm-123$ (9) и $Sm,Ca-123$ (10)

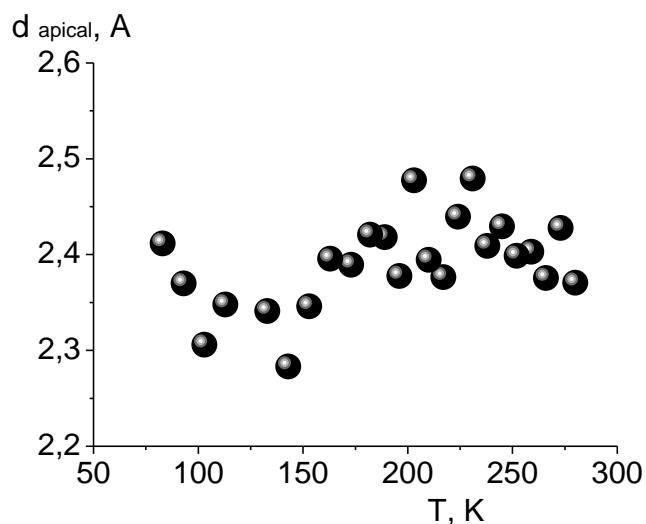
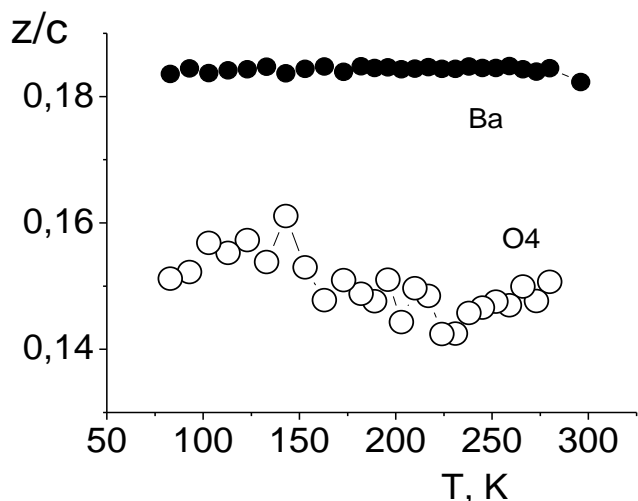


Рисунок 8 – Температурные зависимости z -координат атомов бария (черные кружки), апикального кислорода O4 (белые кружки) и апикального расстояния (справа) для $EuBa_2Cu_3O_{6,77}$

Стабильность соединений R-123 на воздухе при комнатной температуре исследована при сравнении исходных рентгенограмм и после выдержки на воздухе в течение нескольких лет (от 3 до 7). Образцы выдерживали в виде порошка или прессованных таблеток. На рисунке 8 представлены рентгенограммы $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,83}$ (а) и $\text{Y}_{0,45}\text{Lu}_{0,45}\text{Ca}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,8}$ (б), сразу после синтеза и после выдержки в течение 3-х лет.

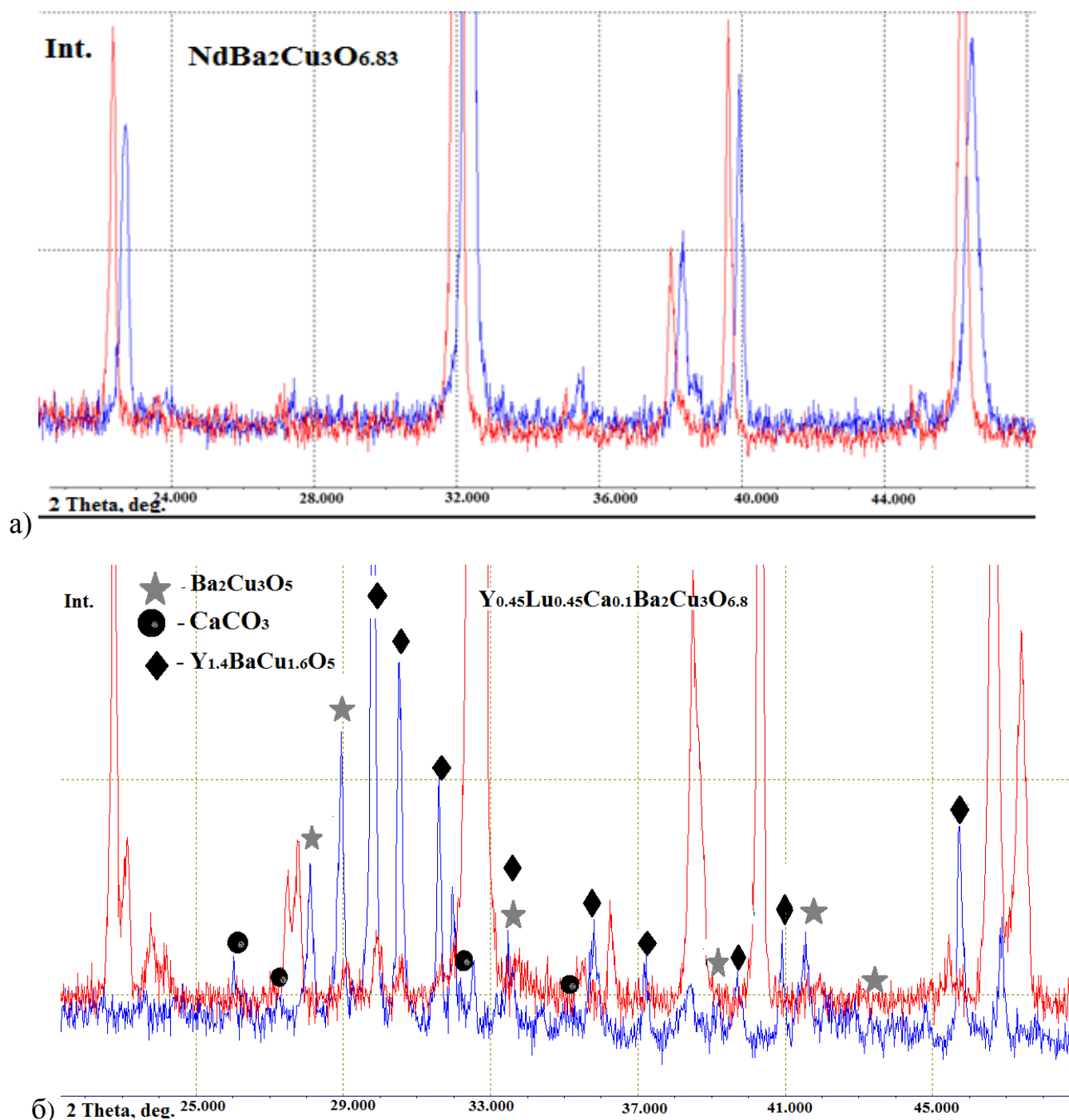


Рисунок 9 - Рентгенограммы для $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,83}$ (а) и $\text{Y}_{0,45}\text{Lu}_{0,45}\text{Ca}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,8}$ (б) только что синтезированных (красные линии) и выдержанных на воздухе в течении 3-х лет (синие линии)

Видно, что для Nd-123, как и для остальных R-123 (кроме R=Lu), длительная экспозиция на воздухе не приводит к разрушению сверхпроводящей фазы, в отличие от Lu, Y, Ca-123 (рис. 8б), для которого сверхпроводящая фаза полностью исчезла, продукты распада: $Y_{1.4}BaCu_{1.6}O_5$, $Ba_2Cu_3O_{5+x}$ и $CaCO_3$.

Задачу изучения стабильности R-123 под действием паров воды и углекислого газа также решали методами РФЭС, термоанализа и магнитометрии с использованием механической активации образцов, поскольку при механоактивации происходит существенное увеличение и активизация поверхности, контактирующей с атмосферой. Механоактивацию порошков проводили с помощью шаровой планетарной мельницы-активатора АГО-2 (материал гарнитур – Fe), развивающей ускорение мелющих тел 60 g, в сухом виде в течение 0,5; 1; 2 и 10 мин. В исходном Y-123 при увеличении длительности помола возрастает количество фазы Y_2BaCuO_5 , а в Nd-123 наоборот, присутствующее в исходном образце небольшое количество примесной фазы $Ba_2Cu_3O_{5+x}$ исчезает в механоактивированных образцах (рисунок 10).

Методом термогравиметрии с совмещенным масспектрометрическим анализом образующихся в рабочем пространстве газов показали, что в интервале 430 – 900 °C происходит обратимое изменение массы из-за взаимодействия с газовой фазой. При нагреве механоактивированных образцов резкая потеря массы начиналась уже вблизи 70 °C. Масспектрометрический анализ продуктов термодесорбции указал на наличие большого количества воды, основная масса которой являлась химически несвязанной, а также небольшого количества углекислоты, содержащейся в $BaCO_3$. Интервал температур, в котором происходило выделение CO_2 и значение парциального давления P_{CO_2} используемой в термическом анализе атмосферы отвечали условиям разложения карбоната бария.

Температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c исходных Y-123 и Nd-123 образцов составляли 91 и 61 К, соответственно. Зависимости, относящиеся к механоактивированным образцам, содержат парамагнитный вклад, проявляющийся в виде увеличения намагниченности с понижением температуры по закону Кюри-Вейсса; при увеличении времени механоактивации этот вклад возрастает. Для механо-активированных Nd-123 имеет место значительное уширение диамагнитного сигнала в высокотемпературную область, указывающее на появление областей с более высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние. Возможно, во время механоактивации происходили диффузионные процессы, связанные с упорядочением катионов Nd^{3+} и Ba^{2+} , что оказывает значительное влияние на T_c в этой системе.

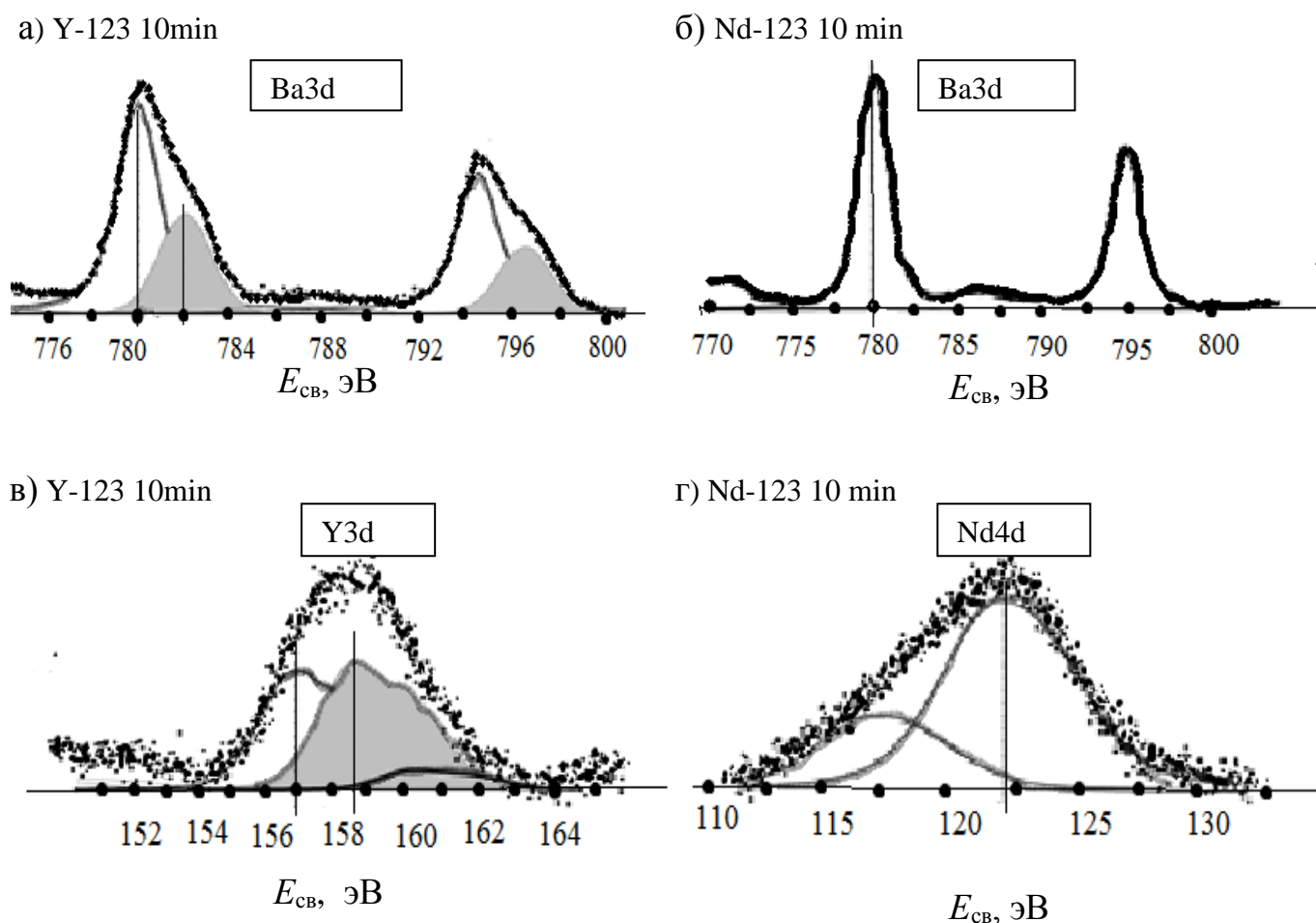


Рисунок 10 – Результаты РФЭС для соединений Y-123 (а, в) и Nd-123 (б, г) после механоактивации в течении 10 минут: линии Ba 3d (а, б), Y 3d (в) и Nd 4d (г). Светлым тонированием выделен сигнал – от Y_2BaCuO_5 (а, в)

Показано, что в результате взаимодействия с компонентами воздуха механоактивированного Y-123 его поверхность оказалась покрыта продуктами гидролиза и карбонизации на значительную глубину. Процесс деградации происходит через образование Y_2BaCuO_5 . Взаимодействие Nd-123 с CO_2 происходит через стадию растворения углекислого газа в решетке без участия фазы Nd_2BaCuO_5 . Из-за этого скорость разложения $NdBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ под действием воды сравнительно низка. Полученные данные согласуются с ранее опубликованными [4].

Таким образом, замещение Y/R в R-123 приводит к исчезновению скачков линейных и объемных коэффициентов теплового расширения. Замещение Y/Nd приводит к увеличению химической стабильности по отношению к парам воды и CO_2 при экспонировании на воздухе.

В пятой главе рассматривается структура и свойства пленок $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$. Пленки общей толщиной 150 нм составов $Y_{0,9}Ca_{0,1}Ba_2Cu_3O_{6,79}$, $Y_{0,9}Ca_{0,05}Ba_2Cu_3O_{6,78}$,

$YBa_2Cu_3O_{6,9}$ изготовлены методом лазерной абляции при использовании Ni–W подложки (фольга размером 10×10 мм), буферного слоя YSZ ($ZrO_2+Y_2O_3$)/CeO толщиной 50 нм, сверхпроводящего слоя $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Область нанесения представляет собой круг диаметром 7 мм. Состав пленки, определяемый с помощью микроанализа в различных областях пленки, соответствовал номинальному. Температуры перехода в сверхпроводящее состояние совпадали с данными для керамических образцов того же состава. Из данных магнитных измерений в полях 0-9 Тл рассчитанное значение второго критического поля H_c составило 80 Тл.

По рассчитанным зависимостям параметров элементарной ячейки (см. рисунок 11) можно видеть, что для пленок с содержанием кальция $x = 0$ и 0,05 наблюдаются слабые изломы на температурной зависимости параметра $c(T)$, тогда как для состава с $x = 0,10$ величина КТР практически постоянна во всем исследуемом диапазоне температур.

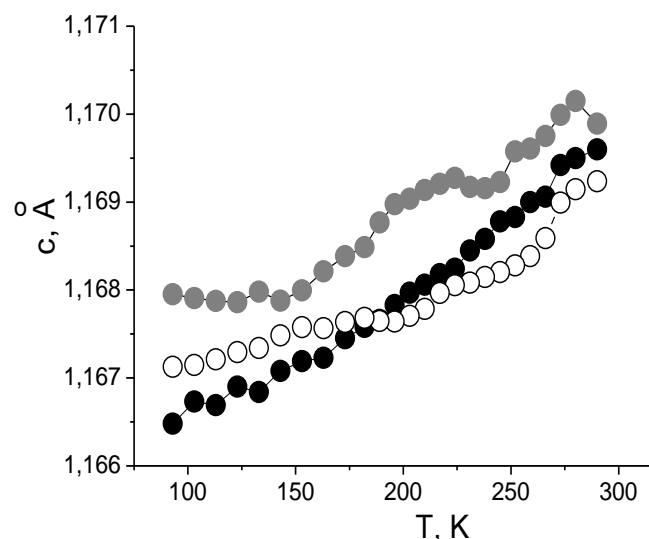


Рисунок 10 – Температурные зависимости параметра элементарной ячейки c для сверхпроводящих пленок $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ с номинальным содержанием кальция $x=0$ (светлые символы), $x=0,05$ (серые кружки), $x=0,10$ (черные кружки)

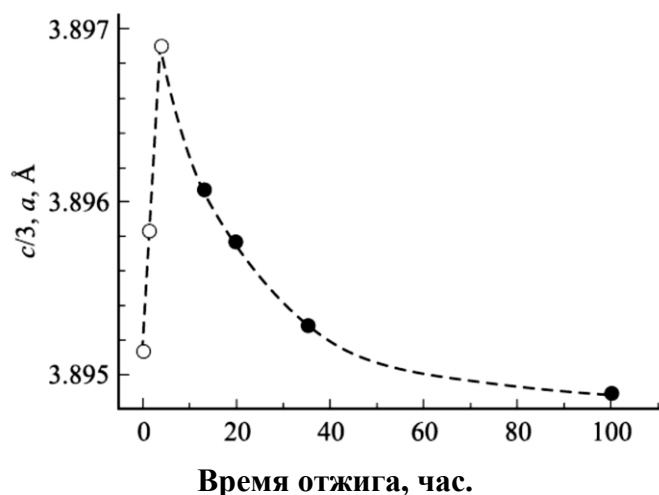


Рисунок 11 - Изменение параметра ячейки c для пленки Y-123 в процессе отжига при $200^\circ C$ на воздухе: параметр $c/3$ фазы с орторомбической структурой (светлые символы) и параметр a фазы с кубической структурой (темные символы)

Химическую стабильность пленок исследовали с помощью РФА. При отжиге в течение 2–13 ч в пленке Y-123 развивается расслоение по кислороду, аналогично процессу деградации объемного материала. Параметр c фазы Y-123 в пленке в результате выдержки при $200^\circ C$ растет, что связано с обеднением основной фазы кислородом (см. рисунок 11). При этом выделяются мелкие (10-20 нм) частицы богатой кислородом фазы. При отжиге свыше 20 часов основной фазой является псевдокубическая, с разупорядоченными атомами бария и иттрия, ее параметр

элементарной ячейки уменьшается (рисунок 11), достигая значения 3,895 Å после отжига длительностью 100 часов. Таким образом, деградация пленки протекает также, как и для керамического образца того же состава.

ВЫВОДЫ

1. Для высокотемпературных сверхпроводников $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ выделены области $0,05 < x < 0,10$ и $6,58 < y < 6,68$, в которых наблюдаются максимальные сдвиги атомов кислорода в вершинах CuO_5 пирамид, и составы $0 < x < 0,05$; $6,7 < y < 6,8$, где наблюдается отрицательный объемный коэффициент термического расширения. Поскольку области этих составов различны, то и механизмы этих структурных аномалий различны.

2. Показано, что уменьшение длины апикальной Cu-O связи при 170 К сопровождается усилением химической связи между атомами бария и кислорода в вершине CuO_5 пирамиде, эта связь разрушается при дальнейшем охлаждении с ростом высоты CuO_5 -пирамиды.

3. Замещение Y/Ca приводит к выделению примесей: Y_2BaCuO_5 , карбонатов бария и кальция. В микроколичествах, эти фазы могут играть роль центров пиннинга и повышать критический ток в образце, увеличивать химическую стабильность и микротвердость.

4. Для состава с содержанием кальция $x \sim 0,10$ впервые обнаружено формирование пластинчатой микроструктуры в виде чередования пластин фаз Y-123 и Y_2BaCuO_5 , ориентированных по плоскости (001) основной фазы.

5. Замещение Y/R приводит к исчезновению скачков коэффициентов теплового расширения. Составы с R= Nd и Nd/Eu показали низкие постоянные значения КТР во всей области составов по кислороду и высокую химическую стабильность по отношению к парам воды и CO_2 .

6. Пленка состава $Y_{0,9}Ca_{0,1}Ba_2Cu_3O_{6,79}$ имеет практически постоянный в интервале температур 80–300 К коэффициент теплового расширения, также как в керамическом образце того же состава. Деградация текстурованной пленки состава $YBa_2Cu_3O_{6,8}$ происходит по тому же механизму, как и в объемном образце того же состава и сопровождается формированием псевдокубической фазы из-за перераспределения атомов иттрия и бария.

Цитируемая литература

1. Sedky, A. New investigation for T_c depression by Ca in $Y_{1-x}Ca_x$: 123 superconducting systems / A. Sedky, Bander Abu-Ziad // *Physica C*. – 2010. – V.470. – P. 659-668.
2. Liyanawaduge, N. P. The Role of Ca in Superconducting and Magnetic Properties of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0,0 - 0,30$) / N. P. Liyanawaduge, Anuj Kumar, Shiva Kumar, B. S. B. Karunarathne, V. P. S. Awana // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2012. – V.25. – P.31-37.
3. Nazarova, E. Doping dependence of irreversibility line in $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-d}$ / E. Nazarova, A. Zaleski, K. Buchkov // *Physica C*. – 2010. – V. 470. – P. 421-427.
4. Фетисов, А. В. XPS study of mechanically activated $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ and $NdBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ / А. В. Фетисов, Г. А. Кожина, С. Х. Эстемирова, В. Б. Фетисов, В. Я. Митрофанов, С. А. Упоров, Л. Б. Ведмидь // *Journal of Spectroscopy*. – 2013. – P. 1-13. Article ID 217268

Список работ, в которых изложены основные результаты диссертации

В изданиях из перечня ВАК:

1. Титова, С. Г. Аномалии кристаллической структуры $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ в области температур 80-300 К / С. В. Пряничников, С. Г. Титова, Г. А. Дорогина, Л. А. Черепанова // *Физика твердого тела*. – 2011. – Т. 53. – № 10. – С. 1889-1894.
2. Термическая устойчивость пленок $YBa_2Cu_3O_y$ напыленных на текстурированные подложки Ni-W методом лазерной абляции / Ю. В. Блинова, Л. А. Черепанова, С. В. Сударева, С. Г. Титова, М.В. Дягтерев, Е. И. Кузнецова, О. В. Снигирев, Н. В. Прохоров // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55. – № 8. – С. 1500-1503.
3. Стабильность и коэффициент теплового расширения высокотемпературных сверхпроводников $RBa_2Cu_3O_y$ / А. В. Фетисов, Г. А. Кожина, С. Х. Эстемирова, В. Я. Митрофанов, Л. Б. Ведмидь, С. Г. Титова, Л. А. Черепанова, С. А. Упоров, Ю. В. Блинова // *Бутлеровские сообщения*. – 2016. – Т. 44. – №10. – С. 21-25.
4. Влияние частичной замены иттрия кальцием на структуру и свойства сверхпроводника $Y_{0,9}Ca_{0,1}Ba_2Cu_3O_{6,8}$ / Ю. В. Блинова, Л. А. Черепанова, Г. П. Криницина, Е. И. Кузнецова, С. В. Сударева, С. Г. Титова, С. В. Пряничников, М. В. Дягтерев, Е. П. Романов // *Физика металлов и металловедение*. – 2016. – Т. 17. – №2. – С. 171.
5. Titova, S. G. Crystal and electronic structure of high temperature superconductivity compound $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ in the temperatural interval 80-300 К / S. G. Titova, S. V. Pryanichnikov, L. A. Cherepanova, A. V. Lukoyanov, A. N. Titov // *J. Alloys and Compounds*. – 2016. – № 658. – P. 891-897.
6. Режим сверхактивного взаимодействия сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ с компонентами воздуха / А. В. Фетисов, С. Х. Эстемирова, Г. А. Кожина, Р. И. Гуляева, Г. А. Дорогина, Л. Б. Ведмидь, Л. А. Черепанова // *Доклады академии наук*. – 2016. – Т. 470. – № 6. – С. 677-681.

