

Учреждение Российской академии наук
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

На правах рукописи

Орлова Татьяна Сергеевна

**МИКРОСТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
ПЕРОВСКИТНЫХ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург, 2011

Содержание

	Стр
Введение	5
Глава 1. Влияние структурных особенностей ВТСП керамик на их критический ток и вольт-амперные характеристики (обзор).	16
1.1. Морфологические и структурные особенности ВТСП керамики.	17
1.2. Свойства отдельных межгранульных контактов (границ зерен).	19
1.3. Критический ток ВТСП керамики.	26
1.4. Температурная зависимость критического тока керамики.	30
1.5. Магнитолевая зависимость критического тока.	30
1.6. Вольтамперные характеристики ВТСП керамик.	35
1.7. Влияние легирования и внешних факторов на критический ток ВТСП керамик.	36
1.7.1. Влияние давления на критический ток ВТСП керамик.	37
1.7.2. Легирование ВТСП керамик.	39
1.8. Постановка задач исследования ВТСП керамик.	46
Глава 2. Экспериментальные методы приготовления и исследования материалов.	48
2.1. Основные исследованные материалы и методики их приготовления.	48
2.2. Методики изучения микроструктуры.	54
2.3. Экспериментальные методы исследования физических и механических свойств.	57
2.3.1. Измерение электрического сопротивления, вольт-амперных характеристик и намагниченности.	57
2.3.2. Калориметрические измерения.	60
2.3.3. Методы изучения механических и физико-механических свойств ВТСП материалов.	61
Глава 3. Механические свойства и влияние механической нагрузки на критический ток и вольт-амперные характеристики высокотемпературных сверхпроводников.	63
3.1. Механические свойства ВТСП.	63
3.1.1. Микротвердость.	63
3.1.2. Низкотемпературная неупругая деформация.	68
3.2. Влияние механической нагрузки на критический ток и	74

вольт-амперные характеристики ВТСП.	
3.2.1. Влияние одноосного сжатия на критический ток и ВАХ.	75
3.2.2. Влияние знака деформации.	80
3.2.3. Зависимость эффекта нагрузки от структурных особенностей ВТСП керамик.	85
3.2.4. Эффект нагрузки в присутствии магнитного поля.	102
3.3. Эффект нагрузки в ВТСП пленках.	108
Основные выводы к главе 3.	112
Глава 4. Влияние легирования на микроструктуру ВТСП керамик и результирующие транспортные свойства.	114
4.1. Легирование серебром.	115
4.2. Легирование кальцием.	123
4.3. Легирование хлором и калием.	152
4.4. Легирование платиной.	160
4.5. Легирование цирконием.	166
Основные выводы к главе 4.	172
Глава 5. Эффект электростатического поля на критический ток и ВАХ в объемных ВТСП.	174
5.1. Эффект электростатического поля в сверхпроводниках (обзор литературы). Постановка задачи.	174
5.2. Эффект электрического поля в объемных ВТСП.	179
5.2.1. Эффект электрического поля в гранулированных ВТСП керамиках.	179
5.2.2. Влияние внешнего магнитного поля на E -эффект.	185
5.2.3. Влияние микроструктуры керамики на E -эффект.	188
5.2.4. Корреляция эффекта поля с типом слабых связей.	202
5.2.5. Монодоменные композиты $YBa_2Cu_3O_x/Y_2BaCuO_5$.	206
5.2.6. E -эффект в текстурированной из расплава висмутовой керамике.	209
5.2.7. Проверка влияния условий эксперимента на E -эффект.	215
5.2.8. О природе эффекта поля в ВТСП керамиках (объемных образцах).	218
Основные выводы к главе 5.	226
Глава 6. Влияние легирования на места марганца на формирование зарядово- и орбитально-упорядоченных сверхструктур и результирующие	228

магнитные и электрические свойства $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ манганитов.	
6.1. Влияние легирования на места марганца на формирование зарядово- и орбитально-упорядоченных сверхструктур и результирующие магнитные и электрические свойства для La-Ca-Mn-O системы (обзор).	228
Постановка задачи исследования манганитов.	242
6.2. Влияние легирования на места марганца на формирование зарядово- и орбитально-упорядоченных сверхструктур и результирующие магнитные и электрические свойства $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ манганитов.	244
6.2.1. Композиционная и структурная характеристика исследуемых манганитов.	244
6.2.2. Влияние легирования на T_{CO} , намагниченность и электросопротивление.	249
6.2.3. Влияние легирования на формирование зарядово- и орбитально-упорядоченных сверхструктур.	263
6.2.4. Критическая роль электронного орбиталь-орбитального взаимодействия в формировании сверхструктуры в легированных $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$.	276
6.2.5. Калориметрические исследования.	281
Основные выводы к главе 6	282
Основные результаты и выводы	285
Список литературы	290

Введение.

Актуальность проблемы. В последние годы большой интерес вызывает изучение электротранспортных свойств окислов переходных металлов. Самыми яркими примерами таких материалов являются купраты с их высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП) и манганиты, обладающие колоссальным магнетосопротивлением (КМС) и зарядовым упорядочением (ЗУ). Оба класса окислов имеют структуру перовскитов. Электронная физика определяется в них соответственно ионами Cu и Mn, окруженными кислородными лигандами. Различные взаимодействия в этих системах - сильный *sd*-обмен в случае купратов и сильное кулоновское взаимодействие на узле в случае манганитов - приводят к разным явлениям: ВТСП в первом случае и КМС и ЗУ во втором. Тем не менее, для обоих классов материалов характерно наличие сильных электронных корреляций, обуславливающих их физические свойства и сильную зависимость последних от (микро)структурного фактора.

Практически сразу же после открытия высокотемпературной сверхпроводимости стало ясно, что этот новый класс материалов (ВТСП) разительно отличается от обычных сверхпроводников. Из-за сверхмалой (~ 1 nm) длины когерентности ξ большинство большеугловых границ зерен (ГЗ) в высокотемпературных купратах являются джозефсоновскими контактами [1-3]. Низкие величины критического тока I_c и его повышенная чувствительность к магнитным полям, обусловленные наличием таких границ, создают серьезные проблемы для практического применения ВТСП материалов. В то время как сами зерна способны проводить без сопротивления токи с плотностью $J_c > 10^6$ А/см², гранулированные керамики показывают значения J_c на несколько порядков ниже. За последние годы в какой-то мере научились обходить проблему ГЗ в объемных сверхпроводниках, производя так называемые текстурированные из расплава керамики с $J_c = 10^4$ - 10^5 А/см² [4]. Но и в них не удается полностью избежать негативного влияния границ зерен, поэтому возможность «починить» такие границы представляется важной задачей для практического применения ВТСП материалов [5]. Более того, для производства достаточно крупных сверхпроводящих объектов требуется соединение отдельных элементов из ВТСП материалов с образованием искусственных ГЗ. Таким образом, проблема оптимизации транспортных свойств ГЗ носит принципиальный характер для практического применения высокотемпературных сверхпроводников.

В настоящее время легирование ВТСП рассматривается многообещающим подходом, направленным на улучшение транспортных свойств границ. J. Mannhart с сотрудниками [6,7] впервые продемонстрировали, что введение кальция в бикристаллическую пленку $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ с симметричной 24° [001]-границей

наклона приводит к увеличению J_c при 4.2 К почти на порядок. Обсуждаемые в литературе различные механизмы влияния Са на межзеренный ток носят противоречивый характер [6-9]. Фактически природа влияния кальция на J_c через границу в пленках оставалась невыясненной, что было связано, по-видимому, с недостатком экспериментальных данных. В первую очередь, это касается структурных исследований. Неизвестно, как распределялась легирующая примесь и замещала ли она в действительности атомы иттрия в границе зерен. Более того, в тонких пленках на подложке всегда присутствует опасность влияния упругих напряжений из-за разности в параметрах кристаллических решеток пленки и подложки, компенсация которых, например, в результате легирования тоже могла приводить к изменению величины критического тока. Влияние легирования Са на межзеренный ток в объемных ВТСП материалах вообще не изучалось, в то время как характер замещения в них может отличаться от случая тонких пленок, а также могут возникать сегрегационные эффекты в границах. Поэтому исследование влияния Са на критический ток ВТСП керамик, поиск других «активных» примесей, увеличивающих этот ток и улучшающих его поведение в магнитных полях, и выявление природы их воздействия являются актуальными задачами физики конденсированного состояния.

Другим фактором, определяющим важность изучения поведения ГЗ, является слабосвязанное состояние определенных границ. Известно, что большинство большеугловых границ в ВТСП ведут себя как слабая связь того или иного типа, чаще типа SIS (сверхпроводник-изолятор-сверхпроводник) [10] или SNS (сверхпроводник-нормальный металл-сверхпроводник) [11]. Управление такой связью, например, путем приложения внешнего электрического поля, может быть перспективным для разработки электронных приборов, построенных на ГЗ со слабыми связями. Подобные работы проводились лишь на тонких бикристаллических ВТСП пленках [12]. Возможность влияния электрического поля на транспортные свойства объемных ВТСП не исследовалась.

Кроме того, как для практических, так и для фундаментальных научных целей, необходимо знать взаимосвязь физических и механических свойств, т.е. представлять результаты воздействия механической нагрузки на сверхпроводящие параметры. В этой области много исследований было посвящено влиянию гидростатического давления на температуру сверхпроводящего перехода [13,14]. Однако изучение влияния механических напряжений на межгранульный критический ток и вольт-амперные характеристики ВТСП до настоящей работы практически не проводилось.

Таким образом, выяснение взаимосвязи микроструктуры совокупности ГЗ с

электротранспортными свойствами ВТСП керамик при их легировании и различных внешних воздействиях (механической нагрузки, электрических и магнитных полей) является актуальной задачей для физики ВТСП. Поскольку длина когерентности в ВТСП материалах сравнима с шириной ГЗ [15], такие исследования могут внести значительный вклад в понимание физической природы подавления тока границами зерен и в определение основных факторов, улучшающих транспортные свойства границ или управляющих ими.

Интерес к транспортным свойствам другого представителя оксидов переходных металлов с сильно коррелированным электронным поведением - манганитов - стремительно вырос после открытия в начале 1990-х годов КМС в этих соединениях. Начало исследования соединений этого семейства датируется 1950-ми годами [16], и приложенные с тех пор усилия выявили для них центральную роль $\text{Mn}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{3+}$ цепочек, присутствующей ян-теллеровской дисторсии и двойного обменного взаимодействия, введенного Zenner [17-21]. Наиболее изученной системой к настоящему времени является $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Ключевым структурным элементом, ответственным за разнообразие ее свойств, является марганцевая цепочка $\dots\langle\text{Mn}\rangle\text{-O}^{2-}\text{-}\langle\text{Mn}\rangle\text{-O}^{2-}\text{-}\langle\text{Mn}\rangle\dots$, где $\langle\text{Mn}\rangle = \text{Mn}^{3+}$ или Mn^{4+} . Концентрация x может меняться от 0 до 1, при этом в температурном диапазоне 4.2-400 К система испытывает ряд фазовых переходов с разнообразными видами упорядочений (структурное, магнитное, зарядовое и орбитальное), определяющих ее электротранспортные свойства. Несмотря на множество работ, посвященных поведению системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в области фазовой диаграммы $x < 0.5$, где существует КМС, изучению соединений по другую сторону фазовой диаграммы ($x \geq 0.5$), у которых основным является антиферромагнитное (АФМ) зарядово-упорядоченное состояние с электрическими свойствами изолятора, было уделено существенно меньшее внимание. Считается, что ЗУ состояние сопровождается орбитальным упорядочением (ОУ) и приводит к формированию полосовых (страйповых) ЗУ/ОУ сверхструктур при $x = 1/2, 2/3, 3/4$ с параметром $q = (1-x)a^*$, где a^* – вектор обратной решетки. Однако доминирующий механизм формирования таких сверхструктур и их влияние на магнитные и электротранспортные свойства манганитов оставались фактически невыясненными. Как и в случае ВТСП, подходящее легирование в манганитах, а именно легирование на места Mn, может существенно воздействовать на страйповую сверхструктуру и физические свойства и, следовательно, служить ключевым экспериментом в выяснении основных факторов, ответственных за формирование сверхструктур. Изучению такого легирования было посвящено ряд работ (обзор [22]), однако в них в основном рассматривались соединения на границе фазовой диаграммы при

$x=0.5$, где наблюдается в значительной степени сосуществование металлической ферромагнитной (ФМ) фазы и фазы АФМ ЗУ изолятора. В «пограничных» соединениях воздействие легирования на АФМ ЗУ фазу трудно изучать в чистом виде, так как введенная примесь может влиять и на присутствующую ФМ компоненту, что может быть критичным. Кроме того, «пограничные» соединения очень чувствительны к мельчайшим вариациям в соотношении катионов, а также в кислородном содержании, что может легко перевести систему из АФМ ЗУ в ФМ состояние или наоборот. В связи с этим представляется важным проведение комплексного исследования влияния легирования на места Mn на формирование сверхструктуры и результирующие магнитные и транспортные свойства для соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x>0.5$), находящихся глубоко от фазовой ФМ - ЗУ АФМ границы. Такие исследования позволяют понять ключевые факторы, воздействующие на ЗУ/ОУ состояние и способствующие изменению магнитных и электротранспортных свойств, и, несомненно, являются актуальными для физики конденсированного состояния. Они важны и с практической точки зрения, поскольку в настоящее время уже установлено, что конкуренция ФМ и АФМ ЗУ фаз играет принципиальную роль в КМС [23].

Исходя из обсуждаемых выше проблем были сформулированы цели и поставлены основные задачи настоящей работы.

Цели и задачи исследования. Цель настоящей работы - *выявление роли микроструктурного фактора в формировании электротранспортных свойств перовскитных оксидов переходных металлов (ВТСП и манганитов)*. Для достижения этой цели изучались закономерности влияния легирования, механической нагрузки и электрического поля на ключевые (микро)структурные элементы (границы зерен в ВТСП и марганцевая цепочка в манганитах) и электротранспортные свойства этих материалов.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

1. Изучить влияние механической нагрузки на межзеренный критический ток I_c и вольт-амперную характеристику (ВАХ) для ВТСП с различными структурными особенностями и выявить влияние упругой деформации и ее знака на I_c и электросопротивление при $I>I_c$, а также роль микроструктурного фактора в эффектах механической нагрузки.
2. Провести комплексное исследование влияния легирования кальцием на микроструктуру и сверхпроводящие свойства ВТСП керамики. Выявить эффекты легирования Ca на микроструктуру сетки границ зерен и транспортный I_c , а также на зависимости этого тока от температуры и внешнего магнитного поля. Определить доминирующий фактор (природу эффекта), ответственный за изменение критического тока при легировании кальцием.

3. Провести систематическое исследование влияния микроструктуры совокупности ГЗ на транспортные свойства ВТСП керамик при легировании их рядом других примесных элементов (Ag, Pt, Zr, K, Cl) для возможного установления микроструктурных особенностей ГЗ, приводящих к увеличению I_c и улучшению его поведения в магнитных полях.

4. Выявить возможности и условия изменения транспортных свойств ВТСП керамик (зернограничной сетки джозефсоновских контактов) сильным электрическим полем.

5. Изучить влияние легирования на места марганца примесными элементами (Fe, Ni, Ga, Mg, Cu, Cr, Ru) с разным заполнением электронной d -оболочки на формирование зарядово- и орбитально-упорядоченной сверхструктуры для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ манганита и определить

- i) доминирующий параметр легирующей примеси, ответственный за стабилизацию или де-стабилизацию сверхструктуры,
- (ii) микроструктурные особенности сверхструктуры в легированных манганитах,
- (iii) влияние легирования на температуру перехода в зарядово-упорядоченное состояние, магнитные и электрические свойства.

Научная новизна. Большинство полученных в работе результатов являются приоритетными.

- Получены количественные характеристики влияния одноосного нагружения на величину критического тока и вольт-амперные характеристики ВТСП керамик и доказана определяющая роль величины и знака деформации в эффекте механической нагрузки. Показано, что эффекты нагрузки зависят от состояния границ зерен: легирование последних серебром, а также проникновение в них магнитного потока приводят к подавлению эффекта нагрузки на I_c и ВАХ.

- Обнаружен и исследован эффект воздействия внешнего электрического поля E на величину критического тока и электросопротивление ВТСП керамик при $I > I_c$ и $T < T_c$. Показано, что этот эффект связан с поведением границ зерен как слабых SIS связей, что принципиально отличает его от E -эффекта в тонких пленках.

- Впервые обнаружено большое увеличение J_c (примерно на порядок при $T \approx 0.8T_c$) при легировании кальцием ВТСП керамик и экспериментально доказана электронная природа этого эффекта. Установлено, что Ca сегрегирует в границах зерен иттриевых (диспрозиевых) керамик. Продемонстрирована возможность управления концентрационным профилем кальциевой сегрегации путем изменения температуры отжига керамик.

- Получено также значительное увеличение критического тока ВТСП керамик за счет легирования границ зерен хлором.

- Для лантан-марганцевых манганитов $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ (M: Fe, Cr, Ru, Cu, Ni, Ga, Mg) установлено универсальное для всех допантов соотношение, описывающее изменение температуры зарядового упорядочения T_{CO} при увеличении степени легирования через изменение эффективной относительной концентрации $n_{Mn^{3+}} = \text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+})$ ионов Mn^{3+} : $T_{CO} \sim C n_{Mn^{3+}}$, где C - константа, зависящая только от валентности примеси и не зависящая от электронной структуры d -оболочки.

- При легировании системы $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ рутением (M=Ru, $y=0.07$) обнаружен фазовый переход из антиферромагнитного состояния со свойствами изолятора в ферромагнитное состояние с проводимостью, близкой к металлической. Показана определяющая роль валентности примесного катиона в этом переходе.

- Экспериментально доказано, что в формировании страйповых 3У/ОУ сверхструктур в манганитах доминирующую роль играет электронный (сверх)обмен, а не механизм коллективного ян-теллеровского взаимодействия. Выявлено критическое влияние электронной структуры d -оболочки примесного катиона на сверхструктуру в легированных манганитах. Показано, что примеси с активным $d(z^2)$ электроном поддерживают формирование страйповой 3У/ОУ сверхструктуры. При этом она модулируется, и ее параметр q определяется концентрацией ионов, участвующих в орбитальном упорядочении $d(z^2)$ -орбиталей. Примеси без активного $d(z^2)$ электрона подавляют формирование сверхструктуры.

Научная и практическая значимость работы. Полученные в работе результаты имеют фундаментальное значение, поскольку вносят существенный вклад в понимание механизмов изменения межзеренных электротранспортных свойств поликристаллических ВТСП материалов при легировании и воздействии внешних факторов (механического нагружения и электрического поля), а также механизмов влияния легирования на зарядовое упорядочение, формирование страйповых сверхструктур и результирующие магнитные и электрические свойства для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x > 0.5$) манганитов. Совокупность полученных в работе результатов, по мнению автора, составляет основу нового научного направления - влияние микроструктуры на функциональные свойства материалов с сильно коррелированным электронным поведением.

На основе полученных результатов были развиты физические модели и теории поведения ВТСП материалов как джозефсоновской среды в условиях воздействия механической нагрузки [24] и электрического поля [25]. Полученные данные для манганитов предполагают развитие новых теоретических моделей формирования 3У/ОУ

сверхструктур с учетом электронного (сверх)обмена как основного механизма орбитального упорядочения. Выполненные исследования могут найти свое применение в областях приборостроения, связанных с созданием электронных устройств на базе управления слабосвязанным поведением границ в ВТСП материалах, а также для «лечения» слабых границ зерен в ВТСП носителях тока. В работе сделан практический вывод о предпочтительности использования для нанесения ВТСП пленок подложек, обеспечивающих сжимающие напряжения на границе раздела пленка-подложка и тем самым улучшающих сверхпроводящие характеристики.

Положения, выносимые на защиту.

1. В ВТСП керамиках изменение J_c и сдвиг ВАХ под действием одноосного нагружения (эффект нагрузки) определяются величиной и знаком деформации в направлении пропускания тока. Эффект нагрузки связан с ее воздействием на слабые зернограницные связи и является структурночувствительной характеристикой. В тонких монокристаллических ВТСП пленках эффект нагрузки на критический ток качественно подобен таковому в ВТСП керамиках, но значительно меньше по величине.

2. Легирование ВТСП керамик кальцием приводит к сильному увеличению транспортного критического тока и значительной стабилизации его в магнитных полях. Такое улучшение электротранспортных характеристик связано с замещением в границах зерен Y (или Dy) кальцием. Замещение кальцием Ba в ГЗ не увеличивает J_c . Полученные результаты свидетельствуют об электронной природе эффекта легирования Ca на токонесущие свойства границ зерен.

3. При легировании хлорсодержащими соединениями ВТСП керамик хлор сегрегирует в границах зерен, что приводит к изменению характера зернограницной сетки от SIS на SNS и повышению J_c в 3-4 раза при 77 К. Хлор практически не входит в зерна, что предотвращает уменьшение T_c .

4. Приложение сильного внешнего электростатического поля $E \sim 100$ MV/m к ВТСП керамикам приводит к значительному увеличению их критического тока и уменьшению сопротивления при $I = \text{const} > I_c$ для $T < T_c$ (E -эффект). Эффект носит обратимый характер и при $E > 80$ MV/m не зависит от полярности поля. E -эффект в керамиках качественно отличается от «классического» эффекта в тонких монокристаллических пленках и связан с воздействием поля на слабые зернограницные связи. E -эффект в керамиках является структурно-чувствительной характеристикой - он имеет место только в ВТСП материалах со слабыми SIS-связями и отсутствует в керамиках с SNS-связями.

5. Для систем манганитов $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$, легированных примесями M: Fe, Cr, Ru, Cu, Ni, Ga, Mg с разным заполнением электронной d -оболочки, изменение

температуры зарядового упорядочения T_{CO} при увеличении степени легирования ($0 < y \leq 0.05$) определяется изменением эффективной относительной концентрации $n_{Mn^{3+}} = Mn^{3+} / (Mn^{3+} + Mn^{4+})$ ионов Mn^{3+} и описывается универсальным соотношением $T_{CO} \sim C n_{Mn^{3+}}$. При этом для примесей М, входящих в манганит с равной валентностью (+2 или +3), коэффициент пропорциональности C одинаков и не зависит от электронной структуры их d -оболочки.

6. Легирование рутением вызывает фазовый переход системы $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}Ru_yO_3$ (при $y \approx 0.07$) из антиферромагнитного состояния со свойствами изолятора в ферромагнитное состояние с близкой к металлической проводимостью. Определяющая роль в этом переходе принадлежит валентности легирующего катиона.

7. Электронный (сверх)обмен является доминирующим фактором, ответственным за формирование страйповых ЗУ/ОУ сверхструктур в легированных $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}M_yO_3$ манганитах, по сравнению с механизмом коллективного ян-теллеровского упорядочения. Электронная структура d -оболочки примесного катиона оказывает критическое влияние на формирование страйповой ЗУ/ОУ сверхструктуры. Сверхструктура сохраняется только при легировании примесями (Fe, Ni) с активным $d(z^2)$ электроном, при этом она несоразмерна и ее параметр q определяется концентрацией ионов, участвующих в упорядочении $d(z^2)$ -орбиталей: $q \approx (<Mn^{3+}> + 1/3y)a^*$ ($<Mn^{3+}>$ - эффективная концентрация ионов Mn^{3+} , a^* - параметр обратной решетки).

Достоверность экспериментальных результатов работы основана на применении современных научно-обоснованных и взаимодополняющих методов исследования. Важной особенностью проведенной работы являлось тесное взаимодействие с рядом известных технологических и исследовательских групп, как российских, так и зарубежных, что дало возможность провести исследования на широком спектре образцов с различными микроструктурными особенностями при прямом сопоставлении микроструктуры со свойствами. Основные результаты, представленные в работе, были получены на структурно и композиционно характеризованных образцах от макро- до наноуровня на базе большого числа измерений.

Личный вклад автора. Личный вклад состоит в формировании научного направления, постановке задач исследования, непосредственном проведении основной экспериментальной части работы, анализе и обобщении полученных результатов, представлении результатов на российских и международных конференциях, научных семинарах и публикации результатов в научных журналах.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Школе по актуальным вопросам физики и химии соединений на основе РЗЭ (Красноярск, 1989),

International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors (Eugene, Oregon, USA, 1993), European Conference on Applied Superconductivity EUCAS 93 (Gottingen, Germany, 1993), Ist German-Russian Symposium “Physics of Novel Materials” (Kleinwalsertal, Austria, 1993), 11th International Conference “Solid Compounds of Transition Elements” (Wroclaw, Poland, 1994), 4th International Congress on Superconductivity (Orlando, USA, 1994), Intergranular and Interphase Boundaries in Materials IIB95 (Lisbon, Portugal, 1995); IIB98 (Prague, Czech Republic, 1998), International Conference on Molecular and Oxide Superconductors (Karlsruhe, Germany, 1996), International Workshop “Multiscale Phenomena in Plasticity” (Ouranopolis, Greece, 1999), International Workshop on Applied Aspects of Interface Science (Санкт-Петербург, 1999), на симпозиумах двухстороннего Российско-Германского сотрудничества по физике и химии новых материалов (Казань, 1993, Санкт-Петербург, 1995, Екатеринбург, 1999, Новосибирск, 2002), International Workshop on Interface Controlled Materials: Research and Design (Санкт-Петербург, 2000), V Bilateral Russian-German Symposium on Advanced Materials with Collective Electronic Phenomena (Erlangen-Nurnberg, Germany, 2000), Международной конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующие явления» (Тамбов, Россия, 2003). 5th International Workshop on Surface and Interface Segregation (Nove Grady, Czech Republic, 2005), 10th Franco-American Seminar “ Functional Oxides Caen-Paris-Chicago-Urbana” (Caen, France, 2006), 10-м международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (п. Лоо, Россия, 2007), Московских международных симпозиумах по магнетизму (Москва, 2008 и 2011), а также на приглашенных научных семинарах в Argonne National Laboratory (USA), Forschungszentrum Karlsruhe (Germany), University of Seville (Spain), Ecole Superieure Physique et de Chimie Industrielles (Paris, France).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 48 печатных работах в отечественных и зарубежных журналах и сборниках. Список публикаций приведен в перечне литературы в монографии и в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из оглавления, введения, шести глав, заключения и библиографического списка (440 наименований). Объем диссертации составляет 323 страницы, в том числе 182 рисунка и 39 таблиц.

Во введении дано обоснование актуальности выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, показывается новизна полученных результатов, их научная и практическая значимость, обозначены основные положения, выносимые на защиту, дано описание структуры работы.

В первой главе приводится литературный обзор основных свойств объемных (поликристаллических) ВТСП материалов, обусловленных зернограницными слабыми

связями. Обсуждаются литературные данные по особенностям слабосвязанного поведения границ зерен в высокотемпературных сверхпроводниках и факторов, влияющих на их электротранспортные свойства. Обсуждаются литературные данные по влиянию механического нагружения (всестороннего давления) и легирования на сверхпроводящие характеристики объемных ВТСП материалов. Формулируются цели и задачи исследования для ВТСП материалов. Из-за большого разнообразия поставленных задач представлялось нецелесообразным все рассматриваемые вопросы обсуждать в едином обзоре, поэтому в начале глав 5 и 6 дополнительно дается анализ литературных данных по рассматриваемым проблемам и ставятся задачи исследования, касающиеся поведения электротранспортных характеристик ВТСП керамик в сильном электрическом поле (Глава 5), и задачи исследования взаимосвязи микроструктурного фактора и функциональных (электрических и магнитных) свойств манганитов (Глава 6).

Во второй главе представлены методы приготовления исследуемых материалов, а также современные методики их структурной и композиционной характеристики, методы исследования микроструктуры, структурных переходов *in situ* в трансмиссионном электронном микроскопе. Представлены методики исследования механических, электрических, магнитных и тепловых свойств, а также измерения I_c и вольт-амперных характеристик в условиях приложения механической нагрузки, магнитных и электрических полей.

В третьей главе представлены результаты по влиянию одноосной механической нагрузки на сверхпроводящие транспортные свойства (критический ток и вольт-амперную характеристику) разных ВТСП материалов с различными микроструктурными особенностями. Рассматриваются эффекты нагрузки на I_c и ВАХ в условиях приложения внешнего магнитного поля. Приводятся также результаты проведенного в работе исследования ряда механических характеристик ВТСП материалов.

В четвертой главе приводятся и обсуждаются результаты собственного комплексного исследования соотношения структура (главным образом, совокупности границ зерен) - транспортные свойства (критический ток и его поведение с температурой и в магнитном поле) для ВТСП керамик, легированных Са, Аg и рядом других элементов. Выявляется физическая природа воздействия Са на увеличение межзеренного критического тока, а также микроструктурные особенности, возникающие при легировании различными примесными элементами и способствующие повышению электротранспортных свойств границ зерен, в том числе и в присутствии магнитного поля.

В пятой главе сначала обсуждаются литературные данные по влиянию сильного электрического поля E на сверхпроводящие характеристики тонких ВТСП пленок и

ставятся задачи исследования данной главы. Главным образом приводятся и обсуждаются результаты собственных исследований по обнаруженному в работе E -эффекту у объемных сверхпроводников. Показано, что E -эффект у ВТСП керамик имеет отличную природу от известного эффекта, имеющего место в тонких пленках - он обусловлен слабосвязанным состоянием зернограницной сетки типа сверхпроводник-изолятор-сверхпроводник.

В шестой главе сначала даются общие сведения об уникальных свойствах перовскитных манганитов, обсуждаются литературные данные по изучению формирования в них зарядово- и орбитально-упорядоченных страйповых сверхструктур и ставятся задачи исследования данной главы. Основное внимание в данной главе отводится представлению результатов собственного комплексного исследования влияния легирования различными элементами на места марганца в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ на формирование страйповых сверхструктур. Данные электронно-микроскопических исследований тонкой структуры и сверхструктуры приводятся и обсуждаются в сопоставлении с результатами измерений электрических и магнитных свойств данных материалов.

В заключении обобщены основные результаты работы и сделаны выводы.

Глава 1. Влияние структурных особенностей ВТСП керамик на их критический ток и вольт-амперные характеристики (обзор).

В 1986 году Bednorz и Muller [26] сообщили об открытии нового класса сверхпроводников - высокотемпературных сверхпроводящих оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$ с критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c \approx 35$ К. Вслед за этим открытием были найдены другие оксиды со все возрастающей T_c . Наиболее изученным из них в настоящее время, по-видимому, является $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, который имеет $T_c \approx 92$ К, что выше температуры жидкого азота. Этот оксид имеет орторомбическую структуру, которая является типичной для оксидов меди на основе решетки перовскитов [27]. Значения решеточных параметров и T_c сильно зависят от содержания кислорода в этом соединении. Для содержания кислорода, равного 6.93, $T_c \approx 92$ К, и при понижении его до 6.75 T_c падает до 60 К. С точки зрения применения, дополнительно к T_c другой параметр, плотность критического тока J_c , играет наиболее важную роль. J_c - это плотность критического тока, при которой материал теряет свойства сверхпроводимости и переходит в нормальное состояние. Величина J_c ограничивает потенциальное применение сверхпроводящих материалов для магнитных катушек, передатчиков энергии, электронных схем и многих других приложений. Для коммерческих применений этих материалов требуются критические токи с плотностями, по крайней мере, порядка 10^5 - 10^6 А/см². Но поликристаллические образцы чаще всего имеют критические токи на несколько порядков ниже.

Высокотемпературные сверхпроводники относятся к сверхпроводникам II порядка. Это означает, что магнитные поля, большие первого критического поля B_{c1} , проникают в сверхпроводник в форме линий магнитной индукции - вихрей, однако материал остается сверхпроводником до тех пор пока магнитное поле не превысит B_{c2} , выше которого он переходит в нормальное состояние. Внутри каждой вихревой линии материал находится в нормальном состоянии, вокруг нее циркулируют токи, магнитное поле которых компенсирует поле внутри вихря. Каждая линия магнитной индукции испытывает влияние поперечной силы Лоренца благодаря сверхпроводящему току, движущемуся через образец. И если ничего не удерживает магнитные вихри от движения по образцу, то происходит диссипация энергии в результате движения вихрей, и образец переходит в резистивное состояние. Однако ряд дефектов, которые также являются областями с нормальным состоянием, могут удерживать магнитные вихри от движения, т.е. являться центрами пиннинга. Пиннинг возникает за счет понижения энергии системы при перекрытии двух зон с нормальным состоянием. Поскольку сверхпроводящее состояние

при температурах ниже T_c имеет более низкую плотность свободной энергии, чем нормальное состояние, то движение магнитного вихря от центра пиннинга будет приводить к повышению энергии системы.

Андерсен [28] предположил, что движение магнитных вихрей под действием силы Лоренца между центрами пиннинга является термоактивированным процессом. Этот процесс получил название крипа магнитного потока. Если он происходит, то происходит и диссипация энергии, и, следовательно, материал обладает электросопротивлением. Для того чтобы предотвратить движение магнитных вихрей, необходимо присутствие в материале центров пиннинга, обладающих достаточно большой силой пиннинга. Поскольку крип линий магнитной индукции является термоактивированным процессом, очевидно, что для заданной силы пиннинга, крип магнитных вихрей увеличивается экспоненциально с температурой. Это относится также к наиболее важным факторам, ограничивающим использование ВТСП материалов на практике [29].

1.1. Морфологические и структурные особенности ВТСП керамики.

Поскольку единственным принципиальным отличием ВТСП керамик от ВТСП кристаллитов является присущая им гранулярная структура, то с очевидностью следует, что причина плохих сверхпроводящих транспортных свойств ВТСП-керамик связана не со свойствами отдельных сверхпроводящих кристаллитов (гранул, или зерен), а с контактами между ними - так называемыми межгранульными (или межзеренными) границами. Поэтому путь к повышению токонесущей способности ВТСП керамик проходит через понимание и (основанное на этом понимании) улучшение свойств межзеренных границ.

С морфологической точки зрения ВТСП керамика представляет собой совокупность сверхпроводящих кристаллитов различной формы, размеров и кристаллографических ориентаций, находящихся в контактах, представляющих собой межзеренные границы. ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ керамика состоит в основном из зерен орторомбической фазы, кроме того, имеются незначительное количество вкраплений других фаз (Y_2BaCuO_5 - '211', $BaCuO_2$ и CuO), не играющих принципиальной роли в ее сверхпроводящих свойствах [30]. Ниже главным образом будут рассматриваться наиболее изученные $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ материалы и под ВТСП керамикой будет подразумеваться керамика $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123). Случаи керамик другого состава будут оговорены специально.

В ВТСП керамике, полученной по обычной «керамической» технологии (методом твердотельной реакции) кристаллографические параметры различных кристаллитов слабо

скоррелированы. Однако, практически уже в первых работах (см., например, обзор [31]) было замечено, что форма отдельных кристаллитов не является случайной. Значительная часть кристаллитов (зерен) представляет собой относительно тонкие пластины (неправильной, чаще вытянутой в одном направлении, формы). Это объясняется тем, что преимущественным ростом кристаллитов является направление $[100]$. Характерные размеры кристаллитов существенно зависят от технологии получения керамик и обычно составляют 1-100 μm . Сами кристаллиты подвержены сильному двойникованию. Двойниковая доменная структура $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ представляет собой совокупность чередующихся областей орторомбической фазы с параллельными осями c , но повернутыми друг относительно друга базисными плоскостями (a - b) на угол разориентации $\phi \approx 90^\circ$ (плоскость двойникования совпадает с плоскостями (110) или $(1\bar{1}0)$). Ширина этих доменов $d_{tw}=50\text{-}3000 \text{ \AA}$ [32] зависит от конкретной технологии получения керамики, в частности, от размера зерна и степени окисления ($7-\delta$) в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [33]. Значительная часть двойниковых доменов заканчивается на границах зерен керамики [34].

Контакты между кристаллитами (зернами) осуществляются межзеренными границами (ГЗ). В зависимости от микроструктуры границы зерен могут пропускать высокие или низкие критические токи, а также являться барьерами на пути сверхпроводящего тока. К сожалению, не существует какого-либо одного физического параметра, который можно было бы положить в основу классификационной схемы. В связи с этим используется несколько подходов, в каждом из которых рассматривается в качестве решающего фактора то или иное свойство межзеренных границ [35]. В качестве соответствующего параметра может выступать:

- 1) угол разориентации соседних (разделенных только межзеренной границей) зерен [2];
- 2) ориентация плоскости межзеренной границы относительно плоскостей (001) и (100) , в которых анизотропная корреляционная длина принимает экстремальные значения [35];
- 3) кислородная стехиометрия приграничных областей зерен [34];
- 4) вероятность сегрегации примесей на межзеренной границе;
- 5) склонность к образованию дефектов упаковки, а также «несобственных» или аморфных фаз на межзеренной границе [36, 37].

Независимо от того, какой именно физический фактор лежит в основе подавления границами зерен сверхпроводящих свойств ВТСП керамики, все они в конечном счете приводят к образованию слабых связей между ее отдельными зернами (гранулами).

Существенный прогресс в увеличении транспортного тока I_c в

поликристаллических YBCO сверхпроводниках удалось достичь только после использования новой методики приготовления образцов, позволившей избежать формирования слабосвязанных межзеренных границ. Так называемый метод текстурированного роста из расплава (MTG - melt-texture growth) [4] позволяет получить материалы, представляющие собой крупнозернистые ориентированные поликристаллы, состоящие из хорошо ориентированных слоев, параллельных базисной плоскости, с размерами зерен $\sim 400 \text{ }\mu\text{m}$ [38]. Однако на практике трудно избежать появления высокоугловых границ в длинных кусках, полученных методом MTG, а наличие даже нескольких «плохих» границ может существенным образом ухудшить критический ток, в особенности в магнитном поле.

1.2. Свойства отдельных межгранульных контактов (границ зерен).

В сверхпроводящих оксидах длина когерентности ξ много меньше, чем в обычных низкотемпературных сверхпроводниках [39]. Длина когерентности представляет собой расстояние, на котором состояние одного носителя заряда коррелирует с состоянием другого, и определяет минимальную толщину переходного слоя между нормальной и сверхпроводящей областями в материале. В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ длина когерентности анизотропна и составляет приблизительно 1.5 nm параллельно плоскости (a - b) и 0.3 nm в перпендикулярном направлении. Эти расстояния сравнимы со структурной и композиционной шириной границ зерен в ВТСП материалах [40], и поэтому ГЗ могут действовать как барьеры для сверхпроводящего тока, приводя к низким значениям критических токов в поликристаллических образцах.

Первое экспериментальное доказательство, что границы зерен в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ могут действовать как слабые связи (weak links), было получено Р. Chaudhari *et. al.* [1]. Слабая связь - это область ослабленной сверхпроводимости. Эти авторы провели измерения J_c для индивидуальных границ зерен в бикристаллах, выращенных эпитаксиально на бикристаллической подложке SrTiO_3 . Они нашли, что J_c в бикристалле меньше, чем в монокристалле, т.е. ГЗ понижает величину критического тока. Они также пришли к заключению о том, что границы зерен неоднородны: некоторые части их являются более эффективными барьерами, чем другие. D. Dimos *et al.* [41] расширили эту работу и показали, что, начиная с разориентаций $\sim 5\text{-}7^\circ$, критический ток через ГЗ в бикристаллических пленках резко падает. При этом в отдельном кристалле равнялся $J_c = 1.6 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2$. На рис. 1.2.1 показана зависимость нормализованной плотности критического тока J_c при 5 K от угла разориентации θ в бикристаллической пленке для

случаев наклонных [001] и [100] границ и (100) границы кручения. Видно, что при угле $\theta \approx 11^\circ$ значение J_c уменьшается приблизительно на 2 порядка по сравнению с величиной J_c в объеме монокристалла. Таким образом, из рис. 1.2.1 следует, что большеугловые границы (БУГЗ) будут значительно подавлять J_c и являться слабыми связями на пути сверхпроводящего тока.

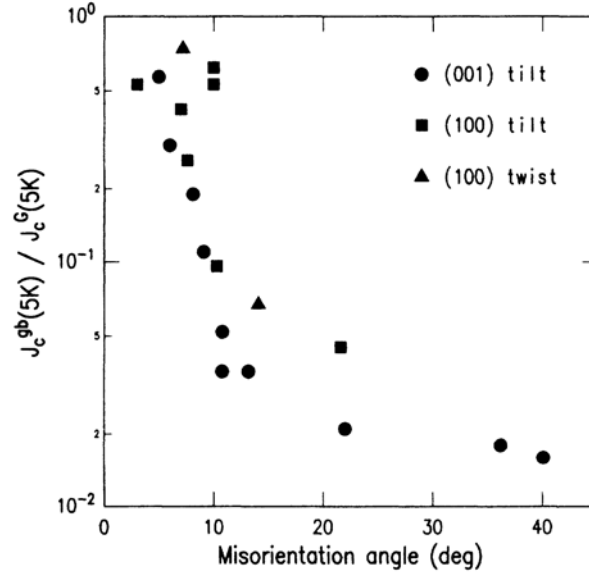


Рис. 1.2.1. Зависимость плотности критического тока при 5 К для бикристаллов, содержащих [001] и [100] наклонные границы и (100) границу кручения, нормализованной на плотность критического тока в кристалле, от угла разориентации в границе.

Почему же J_c в бикристалле ниже, чем в монокристалле? Если ширина границы d_{GB} значительно превышает длину когерентности ξ , тогда сверхпроводящие области по обе стороны ГЗ распариваются (происходит так называемое decoupling) и область ГЗ ведет себя как резистивная прослойка между двумя сверхпроводящими кристаллами. Но если d_{GB} сравнима по величине с ξ , тогда куперовские пары могут туннелировать через ГЗ, которая представляет слабую связь и ведет себя подобно джозефсоновскому контакту [41, 42]. Возможно также, что структура ГЗ неоднородна, например, она содержит фасетки, тогда часть ГЗ может обладать сопротивлением (являться барьером для супертока), а другие части могут действовать как слабые связи.

Важным является вопрос о том, что определяет ширину d_{GB} . Она может зависеть от степени распространения структурного беспорядка в ГЗ на соседние кристаллиты (зерна), образующие эту ГЗ. Она также может определяться шириной области с отличным от объема композиционным составом, возникающим вследствие либо сегрегации примесей, либо локальных вариаций в стехиометрии. Как правильно отмечается в [43], структурная и композиционная ширины не являются независимыми.

Методом трансмиссионной электронной микроскопии ряды зернограницных

дислокаций наблюдались в большеугловых границах в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [35]. Используя селективный метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX - energy dispersive X-ray spectroscopy) *in situ* в сканирующем трансмиссионном электронном микроскопе (STEM), S.E. Babcock и D.C. Larbalestier обнаружили в ряде ГЗ композиционную вариацию как вдоль, так и перпендикулярно границе [44]. Было обнаружено, что в ряде ГЗ локальное содержание кислорода ниже, чем в объеме кристаллов. Методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (EELS – electron energy loss spectroscopy) было показано, что ряд большеугловых границ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ обладает дефицитом кислорода/носителей заряда (дырок) [40,45]. Однако в работах [35,46] было также показано, что некоторые 90° ГЗ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ не являются слабыми связями и для них значения J_c так же высоки, как и для монокристаллитов. Более того, в ряде других работ на бикристаллических тонких пленках [47-49], бикристаллических образцах, выращенных [50] или текстурированных из расплава [51], было обнаружено, что в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ некоторые ГЗ с определенными разориентировками являются более благоприятными для транспорта тока, чем другие. К таким границам в первую очередь относятся так называемые специальные границы [или близкие к специальным, описываемые с помощью концепции построения решетки совпадающих узлов (CCSL - Constrained Coincidence Site Lattice) в системах с низкой симметрией как $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$], в которых два образующих их зерна имеют много общих узлов кристаллической решетки [48]. В [52,53] показано, что в объемных иттриевых MTG материалах ряд специальных большеугловых границ зерен с большой долей совпадающих узлов решетки (CCSL-границы) дают лишь слабое затухание критического тока. Электронномикроскопические исследования кристаллографической структуры подобных ГЗ, проведенные в [52,54] обнаружили, что для таких границ типичным является формирование нанофасеток, расположенных достаточно регулярно вдоль границы. Такие фасетки, имеющие размер, сравнимый с длиной когерентности, могут также являться эффективными центрами пиннинга, обеспечивающими высокий критический ток. Однако, авторы [55] подчеркивают, что концепция CCSL в предсказании критического тока через ГЗ не является общим правилом для всех БУГЗ в YBCO сверхпроводниках, поскольку ряд исследованных ими границ зерен ей не следовали. К тому же в [56] было показано, что даже для простой 90° границы наклона существенную роль играет тип (кристаллография) самой граничной плоскости.

Несмотря на то, что существует большое количество работ [см. обзоры 40,43,48,57], посвященных исследованию индивидуальных границ зерен, подавляющее число исследований поведения ГЗ было проведено на бикристалльных тонких пленках,

нанесенных на подложку. В этом случае велика роль интерфейса пленка-подложка, дисторсионных полей и дефектов, возникающих на таком интерфейсе. Кроме того, измерения поперек «отдельной» зернограницной плоскости в бикристаллических пленках представляются иллюзорными [56], поскольку рост тонких пленок сопровождается колебаниями в направлении роста (meandering), что неизбежно ведет к тому, что ГЗ в пленках состоит из нескольких (многих) плоскостей, а не является единственной плоскостью. В этой связи ГЗ в объемном поликристалле могут обладать отличными свойствами, как структурными, так и композиционными, а, следовательно, и транспортными. Так, например, в [53] получена зависимость J_c через границу от угла разориентации θ для объемных бикристаллов, выращенных из расплава методом MTG, демонстрирующая более плавное падение криттока по сравнению со случаем тонких пленок [41]. Из исследований электромагнитного поведения таких границ авторы [53] приходят к предположению, что большеугловые границы наряду с подавляющей долей слабосвязанных участков содержат также небольшое количество сильносвязанных участков.

Физические механизмы влияния границ зерен на плотность транспортного критического тока в высокотемпературных сверхпроводниках еще до конца не поняты и активно обсуждаются в научной литературе [8,9,40,45,48,58-60]. Имеется значительное количество работ, пытающихся моделировать транспортные свойства малоугловых границ зерен [61,62], но фактически до сих пор не существует объяснения для экспоненциального понижения критического тока в области разориентаций 10-45°.

По ряду причин природа эффектов границ зерен в ВТСП материалах представляется более богатой и сложной, чем в классических металлических низкотемпературных сверхпроводниках. Во-первых, как отмечалось выше, высокотемпературные купраты характеризуются короткой длиной когерентности ξ , благодаря чему структурные и композиционные особенности границ могут приводить к драматическому уменьшению параметра порядка. Во-вторых, предпочтительная $d(x^2-y^2)$ -симметрия параметра порядка приводит к важным эффектам на границах [63]. В-третьих, ожидается, что малая плотность носителей заряда в купратах в комбинации с их большой диэлектрической константой может приводить к значительному изгибу электронной зонной структуры и к формированию слоев пространственного заряда у границ [59,63,64]. Ключевой вопрос, какой эффект является доминирующим в подавлении критического тока при пересечении границы в YBCO, все еще остается открытым.

Периодические зависимости критического тока межзеренных контактов от магнитного поля [65] свидетельствуют о том, что они являются джозефсоновскими

контактами. Критический ток i_c одной слабой связи в простейшем случае (прямоугольный контакт с однородным распределением плотности критического тока) является периодической функцией магнитного поля:

$$i_c = i_c(0) \left| \frac{\sin(\pi\Phi/\Phi_0)}{\pi\Phi/\Phi_0} \right|, \quad (1.2.1)$$

где Φ - магнитный поток приложенного поля, проходящий через площадь слабого контакта, Φ_0 - квант магнитного потока, $i_c(0)$ - критический ток контакта в отсутствие поля. Эта зависимость представляет так называемую фраунгоферову дифракционную зависимость. Наряду с зависимостью от чисто геометрических факторов свойства слабой связи на границе зерен, будут зависеть также от ее микроструктуры (кристаллографической ориентации контактирующих зерен, плотности граничных дислокаций, наличия фасеток, кислородной стехиометрии), а также в ряде случаев от композиционной вариации.

В зависимости от соотношения между шириной контакта L и джозефсоновской глубиной проникновения в научной литературе контакты подразделяются на «узкие» и «широкие» (см., например, [65]). Параметром, определяющим тип контакта, является отношение его ширины L к джозефсоновской глубине проникновения

$$\lambda_J = \left(\frac{\hbar c^2}{8\pi e d_j j_c^{GB}} \right)^{1/2}, \quad (1.2.2)$$

где $d_j \approx 2\lambda_L$ - эффективная толщина контакта, равная удвоенной лондоновской глубине проникновения λ_L , j_c^{GB} - плотность критического тока контакта (ГЗ). Контакты с $L/\lambda_J > 4$ относятся к широким, в противном случае они являются узкими. Учитывая, что для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ $\lambda_L \sim 10^{-5}$ см, и беря в рассмотрение типичные значения j_c^{GB} для разных типов границ, в [31] были произведены оценки значений L/λ_J , которые показали, что при 4.2 К малоугловым границам соответствуют широкие джозефсоновские переходы, а большеугловым - узкие. Однако, при 77 К практически все переходы являются узкими.

Вольтамперные характеристики узких переходов хорошо описываются резистивной моделью, в которой сопротивление контакта r_N практически не зависит от температуры (в диапазоне $4.2 < T < 77$ К), а при высоких напряжениях ($v \gg v_c = i_c r_N$) имеет место закон Ома $v \approx r_N i$ (v , i - напряжение и ток контакта). Широкие переходы описываются с привлечением так называемых джозефсоновских вихрей [66]. Для них характерно наличие «избыточного» тока (по сравнению с критическим i_c), что приводит к нарушению закона Ома при высоких напряжениях. Как отмечается в [31], величина критического напряжения v_c составляет всего лишь 0.2-8 meV, что существенно меньше

предсказываемых теорией значений $\Delta/e \sim 15-30 \text{ meV}$ (Δ - ширина энергетической щели в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$). Это обстоятельство, по-видимому, свидетельствует о подавлении параметра порядка в сверхпроводящих зернах вблизи границы, которое может быть связано с локальным структурным беспорядком, упругими механическими полями, кислородным недостатком и т.д. В связи с этим в литературе [65,67,68] высказывается предположение, что рассматриваемые джозефсоновские переходы не являются классическими туннельными переходами SIS-типа (S - сверхпроводник, I - изолятор) и могут быть переходами SS'IS'S- или SNINS-типа (S' - сверхпроводник с пониженной критической температурой, N - нормальный металл). В литературе рассматривается различный характер этих слабых связей: они осуществляются путем джозефсоновского туннелирования SNS (см., например, [69]) или SIS (см., например, [70-72]). Вместе с тем, некоторые экспериментальные данные указывают, что слабые связи могут иметь характер мостиков - микронных перемычек между зернами (например, [73]).

Для выяснения природы джозефсоновских переходов очень важными являются измерения температурной зависимости их критического тока $i_c(T)$.

Теория предсказывает, что вблизи T_c справедливо соотношение:

$$i_c(T) \sim \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\alpha, \quad (1.2.3)$$

где $\alpha=1$ для туннельного SIS-перехода [10] и $\alpha=2$ для SNS-перехода [11].

В случае SNS перехода $i_c(T)$ имеет вид [11]:

$$i_c(T) \propto \frac{\Delta_\infty^2(T)}{\xi_N(T) \text{sh}(d_N / \xi_N(T))} \zeta(T), \quad (1.2.4)$$

где Δ_∞ - параметр порядка в сверхпроводнике вдали от контакта, d_N - толщина межзеренной «прослойки» из нормального металла,

$$\xi_N(T) \approx 0.23 \left(\frac{\hbar v_{FN} \ell_N}{\kappa T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

($\ell_N \leq \xi_N$ - «грязный» предел),

$$\xi_N(T) \approx 0.16 \frac{\hbar v_{FN}}{\kappa T}$$

($\ell_N \geq \xi_N$ - «чистый» предел) (1.2.5)

- длина когерентности в материале этой прослойки (v_{FN} , ℓ_N - фермиевская скорость и длина свободного пробега носителей заряда соответственно),

$$\zeta(T) = th^2 \frac{x_0}{\sqrt{2}\xi_S(T)} \quad (1.2.6)$$

- множитель, учитывающий уменьшение параметра порядка на границе сверхпроводника с нормальным металлом за счет эффекта близости (ξ_S - длина когерентности в сверхпроводнике, x_0 - характерная длина, определяющая подавление параметра порядка вблизи границ межзеренного контакта). Для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ были получены следующие оценки значений ξ_N : $\xi_N = 10-100 \text{ \AA}$ в [65], $\xi_N = 20-80 \text{ \AA}$ [74,75], а для $x_0 \sim 50 \text{ \AA}$ [76]. Следует, однако, иметь ввиду, что наличие сильных флуктуаций вблизи T_c затрудняет прямое сопоставление теории с экспериментом [31]. Сравнение экспериментальных зависимостей $i_c(T)$ для индивидуальных контактов с теорией, учитывающей флуктуации, показывает [67], что джозефсоновские переходы типа SNS (или SNINS) в ГЗ могут быть описаны приближенно соотношением (1.2.4), которое предсказывает экспоненциальную зависимость i_c от толщины контакта для «толстых» SNS-переходов ($d_N \geq \xi_N$)

$$i_c(T) \propto \frac{\Delta_\infty^2(T)}{\xi_N(T)} \zeta(T) \exp\left(-\frac{d_N}{\xi_N(T)}\right). \quad (1.2.7)$$

Аналитические расчеты в [66,77] показывают, что магнитопольные зависимости $i_c(B)$ отдельных межзеренных контактов сильно зависят от пространственного распределения плотности критического тока $j_c^{GB}(x,y)$ по площади контакта. Рассчитанные магнитопольные зависимости критического тока контакта $i(B)$ значительно отличаются друг от друга при различном распределении $j_c^{GB}(x)$. При симметричном распределении j_c^{GB} относительно центра контакта при некоторых значениях магнитного поля $i_c(B)=0$ (фраунгоферова зависимость $i_c(B)$). В случае случайного распределения j_c^{GB} величина i_c не обращается в нуль ни при каком значении индукции магнитного поля B , а кривая, огибающая зависимость $i_c(B)$, может иметь плато.

К неоднородности распределения плотности критического тока $j_c^{GB}(x)$ по контакту могут приводить внутренне присущие причины, связанные со структурной неоднородностью ГЗ, а также внешние причины, например, само магнитное поле. Возможная причина неоднородности $j_c^{GB}(x)$, вызванная внешним магнитным полем, рассмотрена в [78,79]. Если внешнее магнитное поле превышает нижнее критическое поле кристаллитов B_{c1}^G , сверхпроводящие области кристаллита вблизи контакта могут находиться в смешанном состоянии, тогда неоднородное магнитное поле абрикосовских вихрей, запиннированных близко к плоскости контакта, приводит к неоднородности $j_c^{GB}(x)$. В случае широких контактов причиной неоднородности j_c^{GB} может являться поле

джозефсоновских вихрей в контакте [80].

1.3. Критический ток ВТСП керамики.

Расчет критического тока ВТСП керамики. Расчет плотности критического тока J_c ВТСП-керамики как совокупности сверхпроводящих зерен, соединенных слабыми (джозефсоновскими) связями, представляет собой сложную задачу, при решении которой в общем случае надо учитывать не только разброс энергий связи ε_j джозефсоновских контактов, но и корреляцию фаз параметра порядка в различных зернах. При достаточно высоких температурах ($T \geq \varepsilon_j$) или в достаточно сильных магнитных полях ($B \geq \Phi_0/a^2$, где Φ_0 - квант магнитного потока, a - параметр решетки), когда велики флуктуации параметра порядка, корреляцией фаз параметра порядка в различных зернах можно пренебречь, токи в соседних контактах можно считать независимыми. В этом случае расчеты критического тока можно произвести на основе теории перколяции [81,82] или теории джозефсоновской среды [83].

Любая из этих теорий предполагает известной (нормированной на единицу) функцию $f(i_c)$ распределения межгранульных контактов по критическим токам. Процедуры аналитического расчета критического тока ВТСП-керамики на основе теории перколяции представлены в ряде работ [84,85]. Вводится функция

$$P(i) = \int_i^\infty f(i_c) di_c = 1 - \int_0^i f(i_c) di_c, \quad (1.3.1)$$

которая определяет долю контактов с критическими токами $i_c > i$. При некотором $i = i^*$ эта доля достигает так называемого перколяционного предела $P_c = P(i^*)$, когда совокупность контактов с $i_c \geq i^*$ образует бесконечный кластер, обеспечивающий протекание сверхпроводящего тока через всю систему. Однако критический ток такого кластера равен нулю. Для рассмотрения конечного значения J_c необходимо рассмотреть бесконечный кластер, состоящий из контактов с критическими токами $i > i^{**}$, где $i^{**} < i^*$. Плотность критического тока возрастает еще на величину $\Delta J(i^{**})$, если к рассматриваемому кластеру добавить еще контакты с критическими токами в интервале $i^{**} - \Delta i < i_c < i^{**}$. Тогда функция P возрастает на величину $\Delta P(i^{**}) \equiv P(i^{**} - \Delta i) - P(i^{**}) = f(i^*) \Delta i$. Далее в [84] делаются предположения, согласно которым вклад $\Delta J_c(i^{**})$ «добавленных» контактов в плотность критического тока всего рассматриваемого кластера пропорционален $\Delta P(i^{**})$, а также среднему критическому току

$$\langle i_c \rangle = \frac{1}{P(i^{**})} \int_{i^{**}}^\infty i_c f(i_c) di_c \quad (1.3.2)$$

контактов этого кластера

$$\Delta J_c(i^{**}) \sim \langle i_c \rangle \Delta P(i^{**}). \quad (1.3.3)$$

Суммируя эти вклады, находят полную плотность критического тока керамики

$$J_c = A \int_{P_c}^1 \frac{dP}{P} \int_0^P i(P) dP, \quad (1.3.4)$$

где $i(P)$ - функция, обратная функции $P(i)$, A - не зависящий от вида $f(i_c)$ коэффициент пропорциональности.

Несколько иной подход аналитического вычисления J_c используется в перколяционной модели в [85]. Однако во всех перколяционных моделях главная задача сводится к определению функции распределения контактов по критическим токам - функции $f(i)$. В перколяционных моделях, влияние какого-либо внешнего фактора k (например, магнитного поля или давления) на величину J_c можно учесть, если известна зависимость $i_c = i_c(i_{ck}, k)$, связывающая «старый» критический ток отдельного контакта с «новым» критическим током i_{ck} . Тогда «новая» функция распределения $f_k(i_{ck})$ контактов по критическим токам вычисляется с помощью соотношения [31]

$$f_k(i_{ck}) = f_k(i_c(i_{ck}, k)) \left| \frac{\partial i_{ck}}{\partial i_c} \right|^{-1}. \quad (1.3.5)$$

Для расчета критических токов ВТСП-керамик широко использовались также численные методы [86-88]. Такие методы опять же предполагают выбор функции распределения токов по контактам. Например, авторы [86] провели численные расчеты только для двумерной текстурированной системы, базисные плоскости всех зерен которой параллельны друг другу (как это имеет место, например, в текстурированной поликристаллической пленке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$). Результаты таких расчетов показали, что плотность критического тока J_c керамики определяется усредненным по углам разориентации ϑ двух соседних зерен критическим током межзеренных контактов только в сильнотекстурированной системе ($\phi_0 \leq 5^\circ$, где ϕ_0 - угол между осью a кристаллитов и средним направлением протекания тока); в противном случае усреднение дает величину J_c , в 2-3 раза меньше ожидаемой. Это приводит к очень важному выводу, что часто используемый способ расчета J_c керамики путем усреднения критических токов отдельных ее межзеренных контактов (например, в [89]) не является корректным, поскольку не учитывает перколяционной природы рассматриваемого явления [31].

Расчет критического тока ВТСП-керамики (модель джозефсоновской решетки).

В условиях, когда нельзя пренебречь корреляцией фаз параметра порядка в различных гранулах сверхпроводящей ВТСП керамики, ее критический ток и вольт-амперная

характеристика (ВАХ) становятся коллективными свойствами системы, которую в связи с этим называют джозефсоновской средой. Такие системы изучают чаще всего с помощью модели джозефсоновской решетки, случайно расположенные узлы которой соответствуют кристаллитам (гранулам керамики), а связи - джозефсоновским контактам с присущими им свойствами (i_c , ВАХ и т.д.). Внутри каждого кристаллита параметр порядка предполагается неизменным. Такой подход приводит к системе уравнений, которую возможно решить только с помощью численных методов [90,91]. Численный расчет критического тока в этом случае опять же требует введения физической функции, характеризующей контакты. Например, вводятся зависимости критического тока отдельных джозефсоновских переходов от угла разориентаций и функции распределения контактов по углам [92].

Функцию распределения контактов по углам разориентации соседних зерен можно, например, определить с помощью электронной микроскопии на основании статистических данных [92]. Зависимость же критического тока от угла разориентации отдельного контакта обычно берется на основании данных, полученных для пленок, выращенных на бикристаллических подложках [2,93,94]. Однако здесь, как отмечалось выше, кроется опасность, поскольку утверждение о монотонном убывании плотности критического тока с углом разориентации ϑ не согласуется с рядом экспериментальных фактов, полученных для некоторых 90° и специальных границ (см. раздел 1.2). Чаще всего рассматривается следующая подгоночная нормированная функция распределения контактов в керамике по токам

$$f(i_c) = \frac{n+1}{i_o} \left(\frac{i_c}{i_o} \right)^n, \quad i_c < i_o \quad (1.3.6)$$

$$f(i_c) = 0, \quad i_c > i_o,$$

где i_o - максимальный критический ток контакта (среди всех контактов); n - подгоночный

параметр. В [95], например, $n = \frac{\xi_N(T)}{\langle d \rangle} - 1$ связывалась со средней толщиной $\langle d \rangle$ контакта,

а в [92] $n = \frac{\vartheta_o}{\langle \vartheta \rangle} - 1$ - со средним углом $\langle \vartheta_o \rangle$ разориентации в границах зерен

($\vartheta_o = \text{const}$).

Экспериментальное изучение транспортных свойств совокупности границ зерен. Что касается экспериментального изучения поведения совокупности границ зерен в поликристаллических ВТСП, то существуют лишь отдельные работы [55,96-98], в которых исследовался некоторый ансамбль ГЗ в соотношении электромагнитные свойства - специфичная микроструктура зернограницного ансамбля. И практически все эти работы

были выполнены на текстурированных из расплава (MTG) керамиках. Это объясняется тем, что в текстурированных структурах большой размер зерна позволяет проводить локальные измерения транспортных свойств отдельных границ. Однако, как правильно отмечается в [53], специфическая микроструктура ГЗ и соответствующие ей электромагнитные свойства, по-видимому, сильно зависят от технологии и конкретных условий приготовления керамик. Границы зерен подразделялись [96,98] на три типа относительно их специфической микроструктуры: грязные, чистые и ГЗ, покрытые тонкой пленкой. К грязным ГЗ (dirty - 'D'-ГЗ) относились границы, содержащие вторичную фазу шириной $d_{GB} > 3$ nm, превышающей длину когерентности ξ . Такая граница служит барьером для критического тока. Покрытые тонкой пленкой (thin-film coated - 'ThF'-ГЗ) границы содержали вторичную фазу шириной, не превышающей 3 nm. 'ThF'-ГЗ могут являться джозефсоновскими контактами. Чистые (clean - 'C'-ГЗ) границы не содержали вторичные фазы. В [97] методом электрических микропроб в оптическом микроскопе было измерено сопротивление (падение напряжения при подаче постоянного тока) отдельных ГЗ для некоторого статистического ансамбля последовательных границ зерен в MTG керамиках, при этом методом высокоразрешающей микроскопии (HREM) производилась кристаллографическая характеристика этих границ. Было найдено, что большинство границ принадлежало к высокопотенциальным барьерам и только малое количество из них показали низкое сопротивление.

Из теоретических вычислений [99-101] следует, что формирование кластера зерен, связанных проводящими сверхпроводящий ток границами и обеспечивающих протекание его через образец, происходит уже при малом количестве таких границ – при достижении перколяционного порога p_c . Проводимость медленно увеличивается при увеличении p выше p_c . Согласно [102], для 3D системы, в которой зерна имеют 12 соседей, перколяция начинается при $p_c \cong 12\%$. Следует учитывать еще и то обстоятельство, что чистые границы являются благоприятными для пропускания сверхпроводящего тока только при подходящих кристаллографических разориентациях между образующими их зернами. Например, авторы [96,97] приходят к заключению, что благоприятными для криттока являются следующие ГЗ.

1. ГЗ, образованная зернами, имеющими общую c ось (т.е. плоскости $(a-b)$ параллельны); при этом переход через границу осуществляется без грубой решеточной трансляции.
2. ГЗ, обладающая низким атомным разупорядочением (зернограничная плоскость является простой плоскостью с малыми индексами) и/или является специальной границей с большим значением совпадающих узлов решетки (CCSL-границы).
3. ГЗ, обладающая центрами пиннинга магнитных вихрей (например, нанofасетки).

Однако, как упоминалось выше [55], концепция CCSL в предсказании критического тока через ГЗ не является общим правилом для всех БУГЗ в YBCO сверхпроводниках. Статистические исследования [97,98] показывают, что в гранулированных ВТСП керамиках не более 50% чистых границ являются благоприятными для передачи сверхпроводящего тока.

1.4. Температурная зависимость критического тока керамики.

Температурная зависимость $I_c(T)$ критического тока ВТСП-керамики определяется двумя факторами [31]: температурной зависимостью $i_c(T)$ критического тока отдельных межгранульных контактов керамики и увеличением эффективных (участвующих в переносе тока) контактов при понижении температуры.

Как отмечалось выше, большинство межгранульных контактов представляют собой слабые связи типа SIS, SNS (или SNINS-типа), поэтому их температурные зависимости описываются вблизи T_c уравнением (1.2.3). Тогда с учетом коэффициента $K(T)$, связанного с распределением контактов по критическим токам, величина I_c определяется соотношением [95]

$$I_c \sim K(T) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\alpha. \quad (1.4.1)$$

В [95] в рамках перколяционной модели и функции распределения критических токов по контактам $f(i)$ типа (1.3.6) было показано, что вблизи T_c температурная зависимость коэффициента $K(T)$ очень слаба и фактически не изменяет степенной температурной зависимости, характерной для индивидуальных контактов. Поэтому для транспортного тока керамики также справедливо соотношение

$$I_c(T) \sim \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)\right]^\alpha. \quad (1.4.2)$$

Это служит обоснованием использования этого метода для определения природы контактов керамики по асимптотике ее критического тока вблизи T_c .

1.5. Магнитополевая зависимость критического тока.

Еще одной характерной особенностью межгранульного критического тока является его сильная зависимость от магнитного поля (см., например, обзоры [15,31,73]). Для описания этой зависимости предложен ряд выражений. Наилучшее согласие с

экспериментальными данными получено при использовании соотношений

$$J_c(B) = J_c(0) \exp\left(-\frac{B}{B_0}\right) [103-105] \text{ и } J_c(B) = J_c(0) \left(1 + \frac{B^2}{B_0^2}\right) [106,107], \text{ причем последнее}$$

дает несколько лучшие результаты [73].

Количественную модель поведения джозефсоновской среды в магнитном поле предложили Peterson и Ekin [108], полагая, что в YBCO керамике величина I_c лимитируется слабыми связями (SIS или SNS) в ГЗ. Путем численного суммирования токов через хаотически ориентированные джозефсоновские контакты с заданным распределением их размеров были рассчитаны полевые зависимости критического тока.

Согласно этой модели в больших полях

$$I_c(B)/I_c(0) = (B/B_0)^n, \quad (1.5.1)$$

где $B_0 = \Phi_0/d_j L_j$ - характеристическое поле, d_j и L_j - соответственно толщина и размер (перпендикулярный магнитному полю) контакта. Константа n принимает значения -1 или -1.5 в зависимости от типа зависимости тока от поля в контакте (Fraunhofer или Airy, соответственно). При определенном выборе распределения контактов по размерам и ориентациям было достигнуто удовлетворительное согласие этой модели с экспериментом [73].

Однако модель Peterson и Ekin [108] не учитывала перколяционную природу сверхпроводимости ВТСП керамики. Для более точного описания $I_c(B)$ обычно используют перколяционные модели, аналогичные используемым для описания I_c керамики. Как обсуждалось выше, магнитное поле существенно влияет на критический ток отдельных слабых связей, и, как результат, в присутствии магнитного поля вместо изначального распределения контактов по токам $f(i_c)$ возникает модифицированная функция $f_B(i_{cB})$. Эта новая функция может быть рассчитана, если известна зависимость $i_{cB}(i_c, B)$, описывающая изменение критического тока отдельного контакта в магнитном поле. Эта зависимость определяется четырьмя факторами: размером, ориентацией и формой контакта, а также пространственным распределением локальной плотности критического тока по площади контакта $j_c^{GB}(x,y)$. Обычно при расчетах полагают, что форма и распределение $j_c^{GB}(x,y)$ одинаковы для всех контактов. Что касается размеров и ориентаций контактов, то по ним производят усреднение, полагая некоторый конкретный вид распределения. В [73,95] было продемонстрировано, что функция распределения $f_B(i_{cB})$ в магнитном поле сильно зависит от вида функции $j_c^{GB}(x,y)$. Была рассмотрена эволюция начальной функции распределения контактов по токам для однородного распределения плотности критического тока $j_c^{GB}(x,y) = \text{const}$ и случайно-неоднородного

одномерного распределения $j_c^{GB}(x)$. Величина магнитного поля характеризовалась безразмерным параметром $b=2\pi\lambda_c aB/\Phi_0$, где a -средний размер квадратного контакта, λ_c - глубина проникновения магнитного поля. В качестве первоначальной ($b=0$) была взята функция распределения (1.3.6) контактов по критическим токам с $n=2$. Было показано, что в обоих случаях магнитное поле сдвигает функцию распределения $f_B(i_{cB})$ в сторону меньших критических токов, однако, вид этой функции в сильном ($b \gg 1$) магнитном поле сильно различался, приводя к различному характеру магнитопольевых зависимостей критического тока керамики $I_c(b)$: в случае однородного ($j_c^{GB}(x,y) = const$) распределения $I_c(b \gg 1) \propto \frac{1}{b}$, а в случае неоднородного распределения $j_c^{GB}(x)$ зависимость $I_c(b)$ демонстрирует плато (рис. 1.5.1).

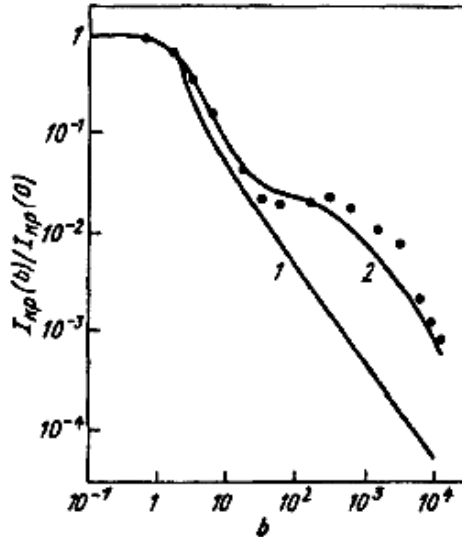


Рис. 1.5.1. Магнитопольевые зависимости критического тока керамики I_c для случаев: 1 – однородного ($j_c^{GB}(x,y) = const$) [95] и 2 – случайно-неоднородного ($j_c^{GB}(x)$) [77] распределений локальной плотности критического тока j_c^{GB} . Начальная функция распределения $f(i_c)$ описывается соотношением (1.3.6) с $n=20$. Точки - экспериментальные данные для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ керамики ($T_c \approx 90$ К) при $T=77$ К [109].

Ряд экспериментов [109,110] действительно демонстрирует присутствие некоторого плато. Однако вопрос, является ли присутствие плато аргументом в пользу пространственной неоднородности джозефсоновских контактов ВТСП-керамики, приводящей к случайному распределению критического тока по площади контакта, все еще открыт. В [109,110] предлагается, например, другая интерпретация, согласно которой большинство джозефсоновских контактов пространственно неоднородны и содержат область «сильной» связи. Именно эти «сильные» области обеспечивают перенос тока в сильных магнитных полях, снижая локальную плотность j_c^{GB} в остальных («слабых»)

частях каждого контакта.

Эксперименты показывают, что магнитопольные зависимости критического тока керамического образца (даже не из текстурированной керамики) зависят от взаимной ориентации направлений тока I и магнитного поля B [111-114], причем величина J_c в конфигурации $I // B$ может в несколько раз превысить плотность критического тока для случая $I \perp B$. Это является следствием зависимости критического тока одиночного контакта от ориентации B относительно плоскости контакта. Известно, что магнитное поле наиболее эффективно воздействует на токопроводящую способность контактов, плоскость которых составляет малый угол с направлением B (т.е. реализуется случай, близкий к $I \perp B$), и, соответственно меньше воздействует на контакты, в которых $I // B$. В результате, траектории прохождения тока в керамике различны для разных взаимных ориентаций магнитного поля и тока в образце: в случае $I // B$ почти все участки токовых траекторий направлены вдоль, а в случае $I \perp B$ - поперек тока (рис. 1.5.2) [24]. Токовая траектория в первом случае менее извилиста и, следовательно, существенно короче. В силу различия этих траекторий, усреднение, определяющее величину J_c образца, приводит к разным значениям для параллельной и перпендикулярной ориентации B относительно I [24].

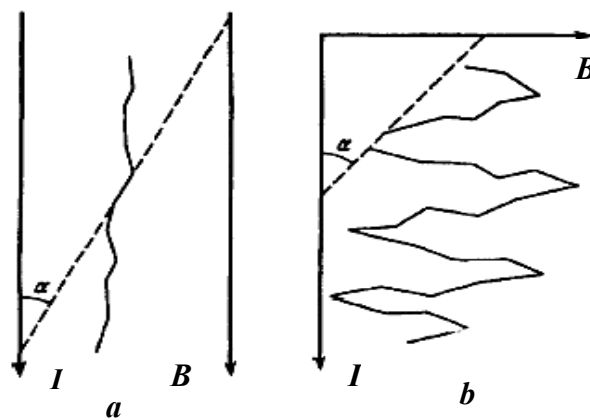


Рис. 1.5.2. Токовые траектории в ВТСП-керамике в сильном магнитном поле для тока, близкого к критическому. Магнитное поле B параллельно (а) и перпендикулярно (b) среднему направлению тока I . Извилистость токовой траектории $\langle \alpha \rangle$ характеризуется средним значением угла α отклонения траектории от среднего направления тока.

Как уже неоднократно упоминалось выше, в случае ВТСП керамики мы имеем дело со слабосвязанной джозефсоновской средой. Слабые связи характеризуются собственным значением критического поля B_{c1}^J , при достижении которого магнитное поле начинает вносить в (структуру) области слабых связей джозефсоновские вихри (линия магнитного потока без нормального ядра [15]). Тогда I_c будет контролироваться

депиннингом таких вихрей, который находится в корреляции с энергией спаривания в материале контакта [15]. Однозначное определение величины B_{c1}^J представляется проблематичным, однако оценки дают значения 10^{-3} - 10^{-1} Г. Верхний предел 2 Г сообщается для B_{c1}^J в [115].

При достижении внешним магнитным полем значения нижнего критического поля кристаллитов (зерен) B_{c1}^G начинается проникновение абрикосовских вихрей в объем зерен, и в них возникает смешанное состояние. Значения B_{c1}^G , полученные разными авторами и методами, существенно разнятся. Это может в значительной мере зависеть от совершенства приготовленной керамики (ее однородности, вариации кислородной стехиометрии, например), что слабо контролировалось особенно на «заре» высокотемпературной сверхпроводимости. Тем не менее, большинство авторов оценивают B_{c1}^G величиной нескольких десятков - ста гаусс при 77 К [116].

Верхнее критическое поле зерен B_{c2}^G имеет существенно более высокие значения и определяется выражением

$$B_{c2}^G = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}. \quad (1.5.2)$$

Качественно B_{c2}^G может быть понято как поле, при котором абрикосовские вихри начинают перекрываться.

Известно, что структура ВТСП материала содержит большое количество центров пиннинга, в роли которых могут выступать дефекты, связанные с неоднородностью кислорода в решетке, границы двойников, дислокации, преципитаты и другие структурные дефекты [15,48]. Создание дефектов с размерами, соизмеримыми с длиной когерентности, рассматривается в настоящее время, как наиболее эффективный путь улучшения критического тока кристаллита в магнитном поле [117]. Благодаря пиннингу ВТСП керамика в смешанном состоянии ($B_{c1}^G < B < B_{c2}^G$) может находиться в сверхпроводящем состоянии (когда Абрикосовские вихри не двигаются в результате пиннинга на дефектах).

Магнитные измерения показали [30], что для межзеренного тока характерными являются эффекты необратимости, т.е. захват магнитного потока сеткой межзеренных контактов. Отмечается [118-121] также другая важная особенность, заключающаяся в том, что магнитный поток входит в образец не однородно, а постепенно, начиная от поверхности и двигаясь постепенно через наиболее слабые барьеры к центру образца.

1.6. Вольтамперные характеристики ВТСП керамик.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) сверхпроводящих материалов содержат много больше полезной информации о сверхпроводнике, чем просто измерение его критического тока. Наиболее прямую информацию об эффекте Джозефсона в ВТСП удастся получить при изучении искусственных джозефсоновских структур различных типов. К ним относятся, в первую очередь, такие хорошо известные структуры, как точечные контакты, туннельные переходы, SNS-сэндвичи и мостики переменной толщины [122]. Однако, несмотря на многочисленные усилия, направленные на описание зависимостей критического тока от температуры и приложенного магнитного поля, существует не так много работ, описывающих эффекты слабых связей на ВАХ гранулированных ВТСП материалов. Эксперименты показывают, что ВАХ ВТСП керамик имеют сильно нелинейные участки в области токов, близких к критическим (см., например, обзоры [30,121]). Нелинейность ВАХ в этой области объясняется множеством причин, среди которых широкое распределение величин туннельных токов по контактам и эффективных центров пиннинга. ВАХ одиночных контактов тоже могут быть нелинейными [65].

В [88] было показано, что даже система элементов с линейными ВАХ, образующих двумерную квадратную сетку, при введении разброса по пороговому напряжению (или току) среди ее элементов, показывает степенной характер вольт-амперной характеристики вида

$$V \sim (I - I_c)^\gamma, \quad \gamma \approx 2. \quad (1.6.1)$$

Это объясняется тем, что по мере возрастания тока все большее количество контактов приобретает сопротивление и вносит свой вклад в суммарное напряжение системы. Расчет ВАХ ВТСП керамики при токах, превышающих I_c , осложняется тем обстоятельством, что вольтамперные характеристики одиночных межзеренных контактов уже сами по себе являются нелинейными. Так, согласно [122], для контакта SNS-типа с сопротивлением r_N в нормальном состоянии имеем

$$\begin{aligned} v(i, i_c) &= r_N \left(i^2 - i_c^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad i > i_c, \\ v(i, i_c) &= 0, \quad i < i_c, \end{aligned} \quad (1.6.2)$$

где i – ток, протекающий через контакт. Поскольку для нелинейных систем не справедлив принцип суперпозиции, расчет проводимости такой системы нельзя проводить, используя развитые методы теории перколяции и джозефсоновской среды. Тогда для расчета ВАХ используют некоторые модели и упрощения. Например, в [123] керамику рассматривают

как совокупность параллельно соединенных одномерных нитей, состоящих из большого числа последовательно соединенных слабых связей. Тогда на концах «нити» с током i напряжение будет определяться выражением

$$V(i) \propto \int_0^i v(i, i_c) f(i_c) di_c, \quad (1.6.3)$$

где $f(i_c)$ - функция распределения контактов по токам. Для «толстых» контактов (где r_N слабо зависит от i_c) и функции распределения $f(i_c)$ типа (1.3.6) в [95] получили степенную зависимость ВАХ

$$\begin{aligned} V(i) &\sim i^{n+2}, \quad i < i_0 \\ V(i) &\sim i, \quad i \gg i_0, \end{aligned} \quad (1.6.4)$$

где i_0 - максимальный критический ток среди слабых связей цепочки.

В работах [87,116,124,125], используя некоторую аналогию с перколяционной задачей о проводимости в случайной системе резистивных и сверхпроводящих связей, а также численные методы расчета, авторы получили также степенную функцию для ВАХ керамики (близкую к выражению (1.6.1)). По всей видимости, степенной характер ВАХ ВТСП керамики является проявлением фундаментального свойства системы, состоящей из большого числа элементов с разбросом параметров. Экспериментально также наблюдались степенные вольтамперные характеристики для ВТСП керамики различного состава [126-131]. При этом в керамике с низкой токонесущей способностью ($J_c(77\text{ К}) \sim 10\text{ А/см}^2$ и $T_c = 80-90\text{ К}$) коэффициент $\gamma(B=0) \sim 1$ [127,128,130], в то время как для керамик с достаточно большой плотностью критического тока $J_c(77\text{ К}) \sim 10^2\text{ А/см}^2$ $\gamma(B=0) \gg 1$ [129,131]. В гранулированных керамиках, где слабые связи определяют их токонесущую способность, коэффициент γ характеризует ширину ВАХ и фактически свидетельствует о ширине распределения туннельных токов по границам зерен и ширине распределения в них эффективных центров пиннинга [30].

Как уже отмечалось выше, магнитное поле значительно модифицирует функцию распределения контактов по критическим токам, поскольку влияет на критический ток одиночных контактов. В результате ВАХ керамик в магнитном поле будет изменяться также путем сдвига в область меньших токов, возможно также изменение показателя степенной функции γ в (1.6.1).

1.7. Влияние легирования и внешних факторов на критический ток ВТСП керамики.

Несомненно, что подходящее легирование может изменять структуру зернограницных контактов (границ зерен), воздействуя таким образом на транспортные

свойства (J_c , $J_c(T)$, $J_c(H)$ и ВАХ) поликристаллических ВТСП материалов.

Другим внешним фактором, модулирующим зернограницный ток, может являться внешнее электрическое поле (обзор литературы приведен в разделе 5.1 Главы 5).

Влияние давления или, в более широком смысле, механических нагрузок также может воздействовать на сверхпроводящие транспортные свойства ВТСП керамики через изменение состояния границ зерен.

1.7.1. Влияние давления на критический ток ВТСП керамик.

Одним из наиболее доступных способов изменения сил связи в твердом теле является механическое воздействие, поэтому исследованию влияния давления, главным образом всестороннего давления, посвящено достаточно большое количество работ [132-139]. В [132-135] показано, что действие гидростатического сжатия P на керамику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ приводит, как правило, к небольшому увеличению критической температуры T_c . При этом величина dT_c/dP обычно составляет 0.04-0.07 K/kbar, однако в ряде случаев наблюдались нулевые и даже отрицательные значения dT_c/dP [132,133]. Следует также отметить, что для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $T_c \approx 90$ K наблюдаемая величина dT_c/dP примерно на порядок ниже, чем для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в ОРТО-2 фазе ($T_c = 60$ K) и для керамик на основе LaCuO_4 [132,135]. В [136,139] вместо гидростатического давления использовалось одноосное сжатие. Если смещение T_c по-прежнему относить к гидростатической компоненте тензора напряжений, то окажется, что $dT_c/dP \approx 0.6$ K/kbar. В [138], например, была найдена немонотонная зависимость T_c от P : $dT_c/dP < 0$ до ~ 20 kbar и $dT_c/dP > 0$ при $P > 20$ kbar. Несмотря на неоднозначность данных по влиянию давления на T_c в ВТСП керамике, несомненным является то, что такое влияние осуществляется через решетку кристаллита (определяющей величину T_c). К настоящему времени, благодаря многочисленным исследованиям на монокристаллах (см., например, обзор [14]), полагают, что эффект давления на T_c заключается в изменении плотности n_h носителей заряда (дырок) под давлением и сдвигом параболической зависимости $T_c(n_h)$ в сторону более высоких температур. В ряде работ исследовалось также влияние всестороннего давления [134-136] на транспортный ток ВТСП керамик, то есть фактически влияние нагружения на токонесущую способность джозефсоновской среды. Эти эксперименты, проведенные на различных керамиках, показали увеличение критического тока под давлением. Например, в [134], для керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ было получено $d \ln J_c / dP \sim 0.1 \text{ kbar}^{-1}$ для $P \leq 10$ kbar, тогда как увеличение T_c с давлением было заметно медленнее ($d \ln T_c / dP = 0.003 \text{ kbar}^{-1}$).

Теоретическое рассмотрение влияния P на J_c джозефсоновской среды было предпринято в [31]. Отмечается, что зависимость $I_c(P)$ джозефсоновской среды с

различным образом ориентированными контактами с разными критическими токами, аналогично случаю $I_c(T)$ (см. раздел 1.4), определяется главным образом изменением критических токов отдельных межзеренных контактов. Поэтому анализируется влияние P на i_c отдельных межзеренных контактов. В [31] анализировалось влияние давления на свойства отдельного джозефсоновского контакта SNS-типа в рамках простейшей модели, в которой зерна рассматривались в виде соприкасающихся шаров. Была найдена зависимость увеличения радиуса контакта r_p от давления:

$$r_p \sim P^{\frac{1}{3}}. \quad (1.7.1.1)$$

Такая модель обуславливала неоднородное распределение давления по площади контакта, и, соответственно, приводила к неоднородному распределению локальной плотности тока. Детальный расчет, проведенный в рамках этой модели, показал, что для хороших контактов ($d_N \leq \xi_N$) зависимость $i_c(P)$ является много более слабой, чем для «плохих» контактов ($d_N \gg \xi_N$), что согласуется с экспериментальными данными.

Интересно, что в сильных магнитных полях изменение критического тока керамики под давлением [31,139] становится менее заметным как для «хороших», так и для «плохих» керамик. В этом случае повышение критического тока через контакт вследствие увеличения его площади противодействует другой фактор. При увеличении площади контакта возрастает магнитный поток через его поверхность, что в соответствии с формулой Фраунгофера (1.2.1) должно приводить к уменьшению критического тока.

В общем случае джозефсоновских контактов (SIS и SNS) критический ток i_c экспоненциально зависит от параметра ζ слабой связи [139]:

$$i_c \approx i_c^0(T) \exp(-\zeta), \quad i_c^0(T) \sim (T_c - T)^\alpha. \quad (1.7.1.2)$$

Здесь для SIS контакта $\zeta = dU^{1/2}$ (U - высота потенциального барьера контакта) и для SNS контакта $\zeta = d/\xi_N$, где d - толщина слоя изолятора или нормального металла ($d \equiv d_N$), ξ_N - длина когерентности в слое нормального металла, $\alpha=1$ и 2 соответственно для контактов SIS- и SNS-типов. Если $\zeta \gg 1$, тогда даже относительно малые его вариации приводят к существенным изменениям критического тока джозефсоновских контактов

$$d \ln J_c / dP \approx -\zeta (d \ln \zeta / dP) + [\alpha / (T_c - T)] dT_c / dP. \quad (1.7.1.3)$$

В случае сверхпроводящих контактов-мостиков (short-circuited contacts - microbridges) их критический ток определяется параметром порядка Δ и длиной когерентности ξ и их изменения с давлением определяются в принципе величиной dT_c/dP . Поэтому авторы [139] высказывают предположение, что отличить мостики от джозефсоновских слабых связей можно по природе ответа критического тока на давление.

Таким образом, до настоящей работы влияние механического нагружения изучалось главным образом в условиях приложения всестороннего гидростатического давления и в основном исследовалось влияние его на T_c , значительно меньшее количество работ было посвящено влиянию давления на поведение транспортного критического тока в ВТСП материалах. При этом не было проведено никакого систематического исследования влияния структуры (структуры зернограницной сетки, определяющей транспортные свойства ВТСП керамик) на эффект давления. Несомненно, использование гидростатического давления позволяет избежать разрушения и достичь высоких давлений. Однако при использовании только всестороннего давления нельзя решить вопрос о роли напряжений как тензора, нельзя получить растягивающих деформаций, а, следовательно, невозможно экспериментально выявить в эффектах давления влияние деформаций на сверхпроводящие характеристики.

1.7.2. Легирование ВТСП керамик.

Сразу же после открытия ВТСП материалов многочисленные работы были посвящены изучению роли легирования этих материалов на формирование их сверхпроводящих свойств. Главным образом изучалось влияние легирования на T_c . Что касается транспортных свойств - поведения межзеренного критического тока при легировании, то этому вопросу не было уделено большого внимания. Исследование эффектов легирования на транспортный ток ВТСП материалов, главным образом керамик, проводилось в основном в технологических прикладных работах. Исключение составляет легирование бикристаллических пленок кальцием - данные работы явились пионерскими и вызвали большую дискуссию в обсуждении механизмов подавления транспортного тока границами зерен и улучшения его легированием. Эти результаты будут обсуждаться ниже в данном разделе.

Легирование серебром. Эффекты изменения межзеренного тока при легировании различными примесями, такими как Ag, Au, Fe [140-142], изучалось рядом научных групп. Главным образом исследовалось легирование серебром [141-152], при этом были получены противоречивые результаты по влиянию серебра как на T_c , так и на J_c . Так, T_c могло не изменяться [148], возрасть при небольших [149] и уменьшаться при значительных (~ 10 вес.%) [150] добавках Ag; J_c не изменялся в [151] и слегка возрастал в [152]. Значительное величение (до ~ 2 раз в зависимости от величины исходного критического тока) транспортного критического тока наблюдалось в [153] при легировании 3-10 wt.% серебра, и оно объяснялось главным образом смачиванием границ зерен и их тройных стыков серебром и уменьшением трещинообразования. Полученные

данные носили противоречивый характер и, как отмечают сами авторы, распределение Ag в керамике, по-видимому, сильно зависело от особенностей технологии их приготовления. Однако прямого сравнения транспортных свойств со структурными особенностями ГЗ легированной керамики не производилось.

Структурные исследования, сделанные на легированных серебром керамиках, ограничивались в основном методами порошковой дифракции, наблюдением изменений в размере зерна в оптическом или растровом электронном микроскопах [143,144]. Такие исследования показали (например, в [144]), что большие добавки серебра (20-30 wt%) приводят к «смачиванию» серебром некоторых границ, выделению вторичных фаз и серебра в виде относительно крупных преципитатов. Однако такие исследования не давали сведений об особенностях структуры ГЗ, свободных от вторичных фаз и “толстых пленок” серебра, так называемых чистых границ, которые собственно и являются токонесящими контактами для сверхпроводящего тока.

В [143] производилось легирование керамики номинально на места меди согласно формуле $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Используя метод локального микроанализа, был найден предел растворимости серебра в 123 решетке, он соответствовал $x_r \approx 0.06$ и достигался уже при номинальной концентрации $x=0.1$. Методом рентгеновской дифракции были обнаружены вторичные фазы чистого серебра, Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$ и другие. Для номинальной концентрации $x=0.1$ было получено увеличение плотности критического тока $\sim$ в 1.7. Авторы [143] отмечают, что присутствие Ag в 123 зернах не приводит к какому-либо изменению их двойниковой структуры (размеру двойников). Однако никаких исследований тонкой структуры границ зерен (например, на предмет сегрегации Ag в них) не было проведено.

В работе [153] увеличение ($\sim$ в 2 раза) транспортного (межзеренного) тока и уменьшение сопротивления образцов при легировании серебром авторы объясняют уменьшением сопротивления границ зерен в соответствии с формулой Ambegaokar-Baratoff [10]

$$i_j \approx \frac{\pi}{2e} \frac{\Delta(T)}{\rho_j} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{kT}\right), \quad (1.7.2.1)$$

где i_j - критический ток и ρ_j - сопротивление контакта. В [30] делается другое предположение о том, что, возможно, серебро приводит к образованию мостиков (сильно связанных контактов), и тогда сопротивление образца также будет падать за счет этих мостиков, но сравнение с теорией Ambegaokar-Baratoff [10] уже не будет иметь физического смысла.

Несмотря на довольно большое количество работ по легированию серебром,

систематического изучения распределения серебра в образце, включая ГЗ, не проводилось. Такое исследование, проведенное на ВТСП образцах, в сопоставлении с их транспортными свойствами (J_c , $J_c(H)$, $J_c(T)$), позволило бы выявить природу эффектов легирования серебром в улучшении поведения транспортного (межгранульного) тока в ВТСП керамике.

Легирование кальцием. Легирование кальцием YBCO сверхпроводников получило большое внимание [154-164]. Главным образом Са был выбран как заместитель иттрия. Поскольку валентное состояние Ca^{2+} ниже, чем у Y^{3+} ; такое замещение приведет к увеличению концентрации носителей n_h , так называемому допированию дырками. Допирование дырками при введении Са хорошо документировано в литературе. Например, введение Са привело к появлению сверхпроводимости (вплоть до $T_c \sim 40$ К) в $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ соединении, которое исходно является просто полупроводником [154]. Изучение серии оксидов $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$; $0 \leq y \leq 0.3$) показало, что для фиксированного содержания Со T_c стремительно повышается с увеличением содержания Са; например, $\text{Y}_{0.64}\text{Ca}_{0.36}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.64}\text{Co}_{0.36}\text{O}_{6.87}$ имеет $T_c \approx 82$ К, в то время как соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.64}\text{Co}_{0.36}\text{O}_{7-\delta}$ без добавления кальция вовсе не является сверхпроводником [155].

Эффект легирования Са изучался также для чистых YBCO [156-161]. Было показано, что введение Са в качестве номинального заместителя Y привело к увеличению T_c в кислород-дефицитных образцах. Однако для YBCO с оптимальным содержанием кислорода ($3-\delta=6.93$) имеющиеся в литературе данные по эффекту легирования Са противоречивы. Согласно [156,159] замещение Y^{3+} ионами Ca^{2+} приводит к уменьшению T_c в результате создания сверхдопированного (по дыркам) состояния. Например, понижение T_c от 87 К для $x=0$ до ~ 66 К для $x=0.3$ было найдено для $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в [159] при приблизительно постоянной степени окисления для меди. Однако авторы других работ отмечают понижение содержания кислорода в результате легирования кальцием [154, 160].

То, что легирование может являться одним из наиболее эффективных путей изменения (улучшения) транспортных характеристик границ зерен, было блестяще показано в работах, проведенных под руководством J. Mannhart [6,7,58,59,165]. Увеличение плотности критического тока почти на порядок было получено при 4.2 К у сверхпроводящей бикристаллической пленки $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с симметричной 24° [001] - границей наклона по сравнению с J_c такой же пленки, но не легированной кальцием (рис. 1.7.2.1) [6,7]. Исследуемые эпитаксиальные пленки имели толщину 100-130 nm и были выращены путем лазерного напыления на бикристаллическую SrTiO_3 подложку с $24 \pm 1^\circ$ [001] границей наклона.

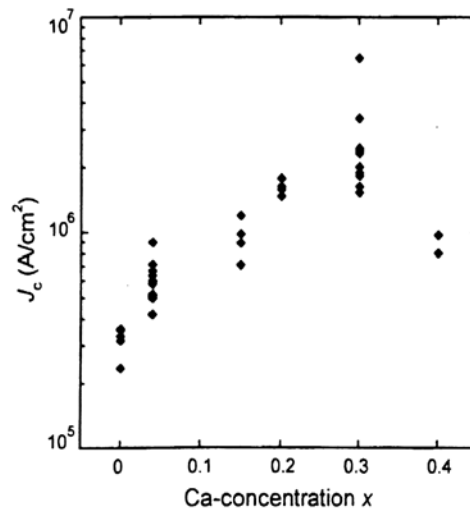


Рис. 1.7.2.1. Зависимость плотности критического тока при $T=4.2$ К от концентрации Са в бикристаллической пленке $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с симметричной 24° [001] границей наклона [6].

Полученные результаты инициировали целый ряд работ, включая теоретические расчеты, с целью объяснения эффекта легирования кальцием и, следовательно, получения ключа к пониманию определяющего механизма подавления тока большеугловыми границами зерен.

Маннхарт с соавторами [6,7,58,59,165] предложили электронный механизм влияния Са на межзеренный ток, согласно которому в нелегированном YBCO в ядрах высокоугловой ГЗ существует избыток электрического заряда, который является ответственным за формирование дырочнодефицитных зон в окружении ГЗ. Происхождение такого избытка заряда относится авторами к кристаллографическому разупорядочению (присутствие не-тетра-координированных атомов [79], провисающих связей (dangling bonds) [7]), существующему в ядрах большеугловых границ зерен, а также к $d(x^2-y^2)$ -волновой симметрии сверхпроводящего параметра порядка в ядрах таких границ. В принципе, в рамках такой модели избыток электрического заряда может быть как положительным, так и отрицательным, тогда возможно также формирование зон с повышенной концентрацией дырок. Экспериментально методами EELS около ГЗ наблюдались лишь дырочнодефицитные зоны [57,166,167]. Наличие таких зон приводит к подавлению (уменьшению) величины J_c . Добавление Са в YBCO ведет к увеличению критического тока, которое объясняется введением избыточного заряда (дырок) за счет замещения Y^{3+} ионами Ca^{2+} . Такой избыточный заряд, принятый называть сверхлегированием (overdoping), приводит к понижению T_c в кристалле (зернах) [156]. Однако в границах зерен, где существуют области с недостатком (depletion) носителей заряда, сверхлегирование за счет введения Са будет компенсировать этот недостаток,

улучшая таким образом межзеренный критический ток.

И.А. Овидько [8] была предложена другая теоретическая модель, объясняющая подавление границами зерен транспортного критического поля в поликристаллических ВТСП материалах. Она основывается на предположении о том, что границам зерен присуще существование пространственно неоднородных дилатационных полей, связанных с их ядрами. Дилатационные напряжения, связанные с ядром ГЗ, вызывают отклонения от стехиометрии внутри такого ядра за счет повышенной зернограницной диффузии и различного отклика различных атомов в купратах на действие этих напряжений. В результате отношение количества катионов к количеству анионов становится выше в ГЗ по сравнению с объемом зерна, благодаря чему любое зернограницное ядро в купратах обладает избыточной плотностью положительного заряда Q_{GB} . Зоны с недостатком носителей заряда - дырок формируются вблизи ядра ГЗ. Обладая избытком плотности отрицательного заряда Q_a , они экранируют Q_{GB} . Стехиометрические и зарядовые неоднородности, введенные дилатационными напряжениями ядра ГЗ, подавляют J_c поперек границы. Механизм влияния легирования кальцием на увеличение межзеренного критического тока объясняется в рамках данной модели [8] следующим образом. Предполагается, что Ca^{2+} замещает Y^{3+} в границе, что приводит к уменьшению в ней избыточного положительного заряда и, как следствие, к увеличению J_c через ГЗ. В данной модели делается предположение, что эффективными будут являться легирующие катионы, у которых валентность ниже, чем валентности замещаемых катионов, а также легирующие катионы с ионным радиусом, большим, чем у замещаемых катионов. Катионы больших радиусов приведут к уменьшению дилатационных полей в ГЗ, приводящих к отклонению от стехиометрии в зернограницных областях. Однако в данной модели умалчивается, почему деформационные поля носят дилатационный характер, а не представляют собой, например, чередование областей растяжения и сжатия.

В работе интернационального коллектива физиков из Японии, Германии и США [9] также рассматриваются теоретические проблемы, касающиеся увеличения межзеренного криттока за счет легирования кальцием. Авторы [9] тоже полагают, что зернограницные области могут быть высокодеформированными, но при этом допускают существование как растянутых, так и сжатых областей. Путем расчетов из первых принципов они показывают, что в результате деформационных полей ГЗ будут содержать избыточное количество кислородных вакансий. Произведенный ими расчет показал, что в объеме (зернах) YBCO формирование кислородных вакансий происходит предпочтительно вдоль цепочек CuO (с энергией формирования ~ 1.9 eV), энергия формирования вакансий в CuO_2 плоскостях примерно на 0.7 eV выше (рис 1.7.2.2a). В деформированном же YBCO,

энергии формирования кислородных вакансий значительно уменьшаются как в CuO_2 плоскостях, так и в CuO цепочках (рис. 1.7.2.2a). Авторы считают, что поэтому кислородные вакансии будут сегрегировать на нелегированных границах зерен, что находится в соответствии с экспериментальными данными по кислородному дефициту и понижению концентрации носителей заряда на границах зерен [45,168]. Авторы [9] посчитали энергии, требуемые для замещения изолированным легирующим атомом Са различных мест (в кислородном окружении) в решетке YBCO как функции двухосной деформации в плоскости (a - b), и нашли, что в недеформированной YBCO решетке, энергия для замещения мест Y минимальна, как и ожидается при легировании кальцием (рис. 1.7.2.2b). В областях, находящихся под действием сжимающих деформаций, замещение для Ва становится возможным и даже наиболее благоприятным, начиная с деформаций $\sim 6\%$. В растянутых областях становится выгодным замещение для Си. Авторы полагают, что относительная разница в ионных размерах является движущей силой для замещения (ионный радиус Са и Y примерно равны, но радиус Си примерно на 30% меньше, а радиус Ва на $\sim 30\%$ больше радиуса иттрия). Химическая валентность примеси становится вторичной в присутствии таких высоких деформаций. Тогда в зернограницных областях, находящихся под действием растяжения и сжатия, Са также замещает Ва и Си, уменьшая деформационные поля и подавляя таким образом формирование кислородных вакансий, что приводит к возрастанию критического тока через границу зерен. При введении кальция энергии формирования кислородных вакансий в деформированной решетке (ГЗ) увеличиваются и для случая CuO цепочек становятся даже выше, чем в недеформированной (зерне) (рис. 1.7.2.2a). Таким образом, в данной модели детерминирующим свойством для улучшения межзеренного критического тока является радиус легирующей катионной примеси, а не ее валентность.

Таким образом, вопрос о физической природе увеличения J_c при допировании кальцием YBCO не был решен. Это объясняется в первую очередь недостатком экспериментальных данных. В частности, отсутствовали экспериментальные данные по характеру замещения в ГЗ в бикристаллической пленке. Изучение легирования кальцием иттриевых монокристаллов $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ для $x \leq 0.1$ показало, что Са замещает Y, что приводит к уменьшению концентрации носителей - дырок [156]. Обычно считают, что и в границах зерен кальций замещает Y, хотя экспериментально это никак не было подтверждено. Более того, как полагают авторы [9], деформации, превышающие 10 %, могут иметь место в ядрах дислокаций, составляющих границу зерна, что в свою очередь будет приводить к существенным воздействиям на 'сценарий' замещения при легировании кальцием. Однако характер замещения в ГЗ легированных ВТСП материалов

не исследовался.

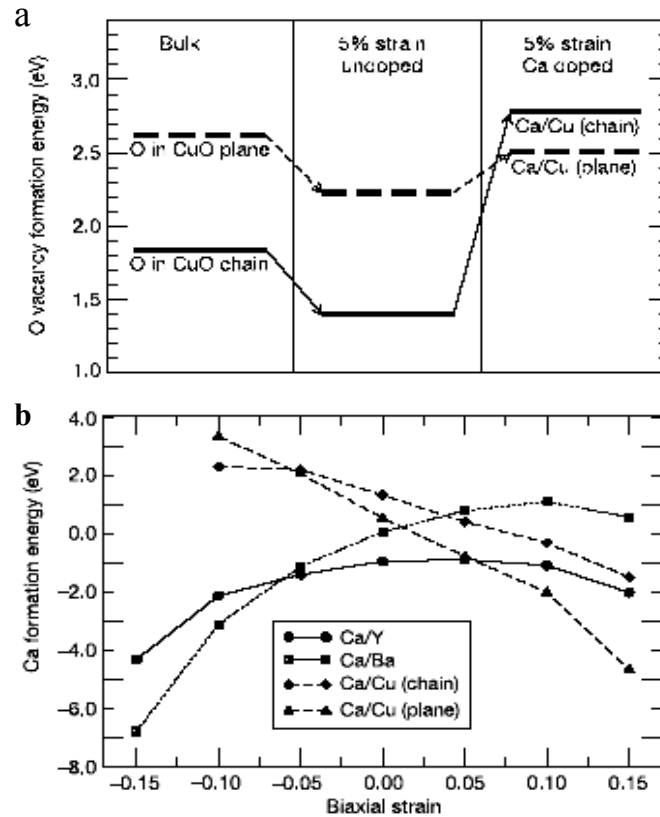


Рис. 1.7.2.2. Вычисления из первых принципов [9]:

(а) Энергия формирования кислородных вакансий О в объеме (решетке) YBCO в отсутствие деформации (левая панель), там же при 5% деформации растяжения ($a-b$) плоскости (центральная панель), и в решетке Са-допированных YBCO при 5% деформации растяжения (правая панель). Центральная и правая панели моделируют деформированные области границ зерен. В случае легированных ГЗ, где Са замещает Cu, энергия формирования вакансий О значительно увеличивается.

(б) Энергия, требуемая для замещения кальцием различных мест в решетке YBCO как функция биаксиальной деформации. В зависимости от локальной деформации Са энергетически выгодно замещать Y, Ba или Cu.

Номинальное замещение Ba кальцием в керамиках изучалось, например в [161,162]. Было показано, что номинальное замещение 50% атомов Ba кальцием в YBCO приводит к уменьшению T_c от 90 K to 78 K, т.е. замещение Ba кальцием изменяет T_c в гораздо меньшей степени, чем замещение иттрия. Произведенные оценки плотности межзеренного критического тока J_c из измерений магнитной восприимчивости на переменном токе не показали увеличения J_c для данного соединения [162].

Хотя изучению эффекта легирования кальцием в объемных YBCO сверхпроводниках посвящено много работ, практически все они касались эффекта Са на T_c . Никакого систематического изучения эффекта легирования кальцием на микроструктуру

ГЗ, включая сегрегационные эффекты, а также на результирующий транспортный ток в объемных YBCO сверхпроводниках не предпринималось. Также отсутствовали данные по реальному распределению и концентрации Са как в 123-зернах, так и в границах зерен.

Кроме улучшения транспортных свойств границы зерна, введение кальция приводит к значительному понижению T_c . Проблема усложняется еще и тем, что, как считает ряд авторов [156], Са может вести к изменению содержания кислорода, что в свою очередь также критично для сверхпроводящих свойств. Следует отметить, что в тонких пленках наличие разницы в параметрах решетки для подложки и сверхпроводящей пленки может приводить к возникновению упругих напряжений на границе раздела, и тогда улучшение сверхпроводящих свойств при легировании может, в принципе, быть за счет опосредованного влияния легирования на состояние этого упругого поля. В объемных поликристаллических материалах эффект легирования может заметно отличаться от бикристаллических пленок. Кроме того, в объемных YBCO легирующие примеси могут сегрегировать в границах зерен, что может приводить к дополнительному их влиянию на транспортный критток. Возможность сегрегации Са в границах зерен также не изучалась.

Другим важным обстоятельством является тот факт, что оптимальным для допирования можно считать тот элемент, добавка которого не только ведет к росту J_c , но и не ухудшает при этом другие сверхпроводящие характеристики. Поскольку допирование кальцием приводит к уменьшению концентрации дырок (из-за различия валентностей Са и Y) и, следовательно, к понижению T_c , то кальций не является идеальным легирующим элементом. Поэтому поиск альтернативных легирующих элементов для увеличения межзеренного тока и сохранения высокой T_c , по-прежнему, остается актуальной задачей. Следует отметить, что, несмотря на достаточно большое количество работ, в которых изучалось то или иное легирование ВТСП материалов, в большинстве из них рассматривалось влияние легирования на T_c . Сколько-нибудь систематического изучения влияния легирования на межзеренный ток и тем более на микроструктуру ГЗ, включая характер замещения и возможную сегрегацию в них, до настоящей работы не проводилось.

Постановка задач исследования ВТСП керамик.

Исходя из анализа литературных данных по указанному направлению, в настоящей работе была поставлена задача провести систематическое исследование эффекта одноосной нагрузки на критический ток и вольт-амперные характеристики ВТСП материалов с целью выявления тех элементов структуры, которые определяют сопротивление электрическому току в ВТСП при действии механических полей и

факторов, воздействующих на эффект нагрузки. Для этого предполагалось 1) экспериментально изучить влияния одноосного сжатия на критический ток и ВАХ ВТСП керамик с количественными оценками эффектов; 2) сравнить поведения образцов при воздействии сжимающей и растягивающей деформаций с целью выявления влияния деформации и ее знака; 3) сопоставить ВАХ при сжатии образцов с разными структурными особенностями, в том числе и легированных образцов; 4) изучить влияние внешнего магнитного поля на эффекты одноосного сжатия в ВТСП керамике; 5) изучить влияние одноосного нагружения на J_c и ВАХ тонких монокристаллических пленок в сравнении с таковым в керамиках. Для выполнения поставленных задач по влиянию механических полей на J_c и ВАХ ВТСП материалов было также необходимо получить данные по ряду недостающих механических свойств этих материалов, в первую очередь монокристаллов и монокристаллических тонких пленок.

Исходя из анализа литературных данных по влиянию легирования на сверхпроводящие свойства ВТСП материалов, в диссертационной работе была поставлена задача проведения систематического изучения влияния легирования кальцием на микроструктуру объемных ВТСП материалов, в первую очередь микроструктуру границ зерен, включая сегрегационные эффекты, и их результирующие транспортные свойства (межзеренный ток и его поведение с температурой и в магнитных полях). Предполагалось, что полученные данные позволят определить ключевой физический фактор, ответственный за эффект Са на транспортные свойства ГЗ.

Дополнительно к изучению легирования кальцием, была поставлена задача провести систематическое исследование влияния легирования на микроструктуру ГЗ и результирующие транспортные свойства при легировании рядом других примесей, таких как Ag, Pt, Zr, K, Cl с целью выявления микроструктурных факторов (элементов), влияющих на поведение межзеренного критического тока.

Глава 2. Экспериментальные методы приготовления и исследования материалов.

2.1. Основные исследованные материалы и методики их приготовления.

Высокотемпературные сверхпроводники. В работе исследовались различные виды высокотемпературных сверхпроводников: монокристаллы, керамики и тонкие пленки, нанесенные на различные подложки. Основные результаты были получены на гранулированных ВТСП керамиках различного состава и структуры, приготовленных методом твердотельного синтеза. Большинство исследованных легированных ВТСП керамик было приготовлено автором данной диссертационной работы самостоятельно на технологических базах ФТИ им. Иоффе и Высшей школы физики и химии г. Парижа (ESPCI, Paris, France). Для сравнения целый ряд экспериментов был выполнен также на монокристаллах, тонких пленках и текстурированных из расплава и синтезированных керамиках, полученных в различных российских и международных лабораториях (ФТИ, СПбГУ, Институт низких температур (г. Вроцлав, Польша), Высшая Техническая Школа (г. Дармштадт, Германия), Аргоннская национальная лаборатория (США), Университет г. Турку (Финляндия)).

Основными объектами исследования служили керамические иттриевые (или диспрозиевые) ВТСП керамики стехиометрического состава, а также с отклонением от стехиометрии. Исследовались также иттриевые керамики с дефицитом кислорода, который достигался специальной обработкой образцов в атмосфере водорода. Особое внимание было уделено изучению ВТСП керамик, легированных различными элементами, такими как Ag, Pt, Zr, Ca, K, Cl.

В объемных поликристаллических ВТСП материалах существует целый ряд причин, ответственных за низкие значения в них плотности критического тока J_c . Несомненно, J_c в ВТСП керамиках может понижаться за счет наличия пустот или пор, трещин, а также вторичных фаз. Поэтому в первую очередь для эксперимента отбирались образцы, не содержащие каких-либо трещин, отсутствие которых контролировались в оптическом микроскопе. В ВТСП керамике, полученной в надежных технологических условиях, в которой отсутствует растрескивание и которая обладает высокой плотностью ($\rho > 6.0 \text{ g/cm}^3$), основным фактором, ответственным за низкие значения критических токов, являются границы зерен. Большинство исследованных в работе образцов обладали высокой плотностью, за исключением особых, специально оговоренных, случаев.

Манганиты. Второй класс исследованных перовскитных оксидов переходных металлов представляют манганиты системы La-Ca-Mn-O: исходное соединение $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ и легированные на места марганца соединения $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ с

легирующим элементом М: Fe, Ga, Ni, Cu, Mg Cr, Ru и областью легирования $0 \leq y \leq 0.07$. Исследованные в работе керамические образцы указанных систем были изготовлены методом твердотельной реакции в Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Materiaux, ENSICAEN (г. Кан, Франция) и Wihuri Physical Laboratory, University of Turku (г. Турку, Финляндия).

Приготовление ВТСП керамик методом твердотельной реакции. Для приготовления Y(Dy)-Ba-Cu-O керамики использовался стандартный метод твердотельной реакции, приведенный, например, в [169]. Порошки Y_2O_3 (или Dy_2O_3), $BaCO_3$ и CuO смешивались в стехиометрическом соотношении Y:Ba:Cu=1:2:3 (Y123) или заданном нестехиометрическом соотношении, тщательно перетирались и прессовались в таблетки размером 4x8x8 mm или диаметром ~ 13 mm и толщиной ~ 3.5 mm. Затем таблетки отжигались в атмосфере кислорода. Для стехиометрических соединений варьирование температуры отжига, длительности выдержки и скорости охлаждения позволило получить керамики с различными характеристиками сверхпроводящего перехода: величина критической T_c оказалась сравнительно консервативной ($90 \leq T_c \leq 93$ K), значительно сильнее изменялся критический ток $1 \leq J_c \leq 200$ A/cm².

Описанная процедура синтеза образцов модифицировалась в ряде специальных случаев. Для приготовления соединений с отклонением от стехиометрического соотношения основных катионов (Y, Ba, Cu) использовалась следующая методика [170]. Керамика по-прежнему получалась из смеси порошков Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO, но для изменения ее состава относительно стехиометрического соотношение исходных компонентов варьировалось с заданным отклонением в пределах ± 2.5 wt.%. Таблетки прессовались при давлении 280 МПа с добавлением 0.4 wt.% поливинилового спирта и 4 wt.% воды. Затем они дважды спекались в потоке кислорода в течение 16 h при 925° C и 975° C с промежуточным перемалыванием между спеканиями. Перед вторым спеканием размер частиц был ограничен 40 μ m.

Исследовались также керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, при изготовлении которых исходное количество Y, Ba и Cu строго соответствовало стехиометрическому, но путем изменения ряда технологических условий, были получены образцы с различной величиной зерна и степенью пористости [171]. Были приготовлены три серии образцов из одной и той же партии исходных продуктов Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO. В первой серии (А) смесь этих компонентов тщательно перемешивалась, спрессовывалась и спекалась при 935° C на воздухе в течение 15 h. Затем она охлаждалась в течение 14 h со скоростью, постепенно уменьшающейся от 150 до 45 °C/h. Необходимое для получения сверхпроводящего состояния содержание кислорода достигалось отжигом в атмосфере чистого кислорода

при 400° С в течение 10 h. Керамика серии В после прессования, спекания и охлаждения по описанному выше режиму размалывалась в роторной мельнице до среднего размера частиц 15 μm , а затем снова прессовалась, спекалась и насыщалась кислородом по режиму приготовления керамики серии А. Наконец, керамика серии С отличалась от предыдущей лишь тем, что она размельчалась вторично, но уже в шаровой мельнице до среднего размера частиц 5 μm . Следовательно, все три серии образцов были изготовлены из одних и тех же исходных порошков, но отличались числом и видом технологических операций при их изготовлении. Все образцы были практически однофазными и соответствовали соединению Y123. Лишь в некоторых соединениях в незначительном количестве присутствовала фаза CuO.

Приготовление $\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$ керамик) производилось по специальной методике [172]. Они синтезировались при 950° С в две стадии из высокочистых реактивов $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Er}_2\text{O}_3)$, BaCO_3 и CuO. Используя соответствующие пропорции, на первой стадии получалась смесь (RE) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (RE123) и BaCuO_2 (продукт А). На второй стадии приготавливалась новая смесь RE123 из продукта А, CuO и (RE) $_2\text{O}_3$, которая после прессования последовательно нагревалась в течение 4 h в кислороде при 950° С, медленно охлаждалась и выдерживалась в течение 5 h при 400° С, а затем медленно охлаждалась до комнатной температуры. В результате получались достаточно прочные керамики с высокой плотностью (более 90% от рассчитанной по рентгенографическим данным).

Образцы висмутовой $\text{Bi}_{1/85}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_y$ керамики изготавливались следующим образом [173]. Сначала порошки Bi_2O_3 , PbO_2 , SrCO_3 , CaCO_3 и CuO смешивались в соответствующей пропорции и полученная смесь трижды подвергалась отжигу в кислороде при 830° С в тигле в течение 8 h с промежуточным перетиранием с применением этилового спирта. Из полученной смеси прессовались таблетки размером 7x7x7 mm, причем для получения легированных соединений эта смесь перетиралась с металлическим дисперсным серебром. Далее таблетки отжигались в течение 41 h при 860° С, вновь перетирались, прессовались и отжигались уже при 830° С в течение 15 h.

Получение ВТСП керамик с использованием золь-гель метода. Ряд исследований был проведен на керамиках, приготовленных золь-гельным методом, позволяющем производить смешивание исходных компонентов на атомном (молекулярном) уровне, что обеспечивает получение высокоомогенной керамики. В первую очередь, это касалось серии образцов, легированных серебром [174]. Для получения Y-Ba-Cu-O керамики цитратным золь-гельным методом (описанным подробно, например в [175]) первоначально нитраты иттрия, бария, меди (и серебра в случае легированной серебром керамики) были растворены в дважды дистиллированной воде и смешаны в заданных

пропорциях. Далее в раствор сначала добавлялась лимонная кислота в количестве один грамм-эквивалент кислоты на каждый грамм-эквивалент металлов, а затем по каплям вливался этилендиамин до получения величины $pH=6$. После этого производилось испарение воды при $80^{\circ}C$ до получения вязкого темно-синего геля. В результате дальнейшего нагрева до $150-200^{\circ}C$ происходило спонтанное сгорание геля с образованием очень легкого порошка с размером частиц менее $0.3 \mu m$. Этот так называемый металлоорганический прекурсор сначала отжигался в течение 2 h при $500^{\circ}C$, а затем дважды кальцинировался в потоке воздуха при $840^{\circ}C$ в течение 15 h с промежуточным перетиранием в агатовой ступке. Полученный в результате порошок был высокооднородным и имел субмикронный размер частиц, что улучшало его дальнейшее спекание. Он был еще раз перетерт в агатовой ступке и спрессован в таблетки с размером $7 \times 7 \times 7 \text{ mm}$, которые затем спекались 100 h при $940^{\circ}C$ на воздухе. Окончательно таблетки отжигались 4 h при $910^{\circ}C$ в атмосфере кислорода и затем охлаждались до комнатной температуры в течение 10 h.

Легирование ВТСП керамик. Легирование осуществлялось двумя путями.

1. Легирующий компонент добавлялся к готовой стехиометрической $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123) керамике путем дополнительного двух- или трехкратного их перемалывания и отжига в кислороде, как описано в [169]. При этом для устранения какого-либо влияния дополнительной термообработки, используемая для сравнения исходная керамика тоже проходила эти дополнительные стадии обработки. В указанном методе легирование серебром осуществлялось путем добавления к исходной Y123 керамике порошка $AgNO_3$ [169] или металлического мелкодисперсного порошка чистого серебра [176].
2. В большинстве случаев легирование осуществлялось иным образом. Легирующий компонент либо добавлялся в заданном количестве к определенному соотношению основных компонент непосредственно перед смешиванием исходных оксидов Y_2O_3 (или Dy_2O_3), $BaCO_3$ и CuO (или растворенных нитридов в случае золь-гельного метода). Вместо иттрия часто использовался Dy, что не имеет принципиального значения. Затем повторялась процедура ряда необходимых отжигов с промежуточным перемалыванием и окончательным синтезом керамики с последующим отжигом в кислороде. При таком легировании различались два случая. Легирующий компонент мог добавляться как избыток к стехиометрическому соотношению основных компонент $Y:Ba:Cu=1:2:3$ (или к соотношению с заданным отклонением от стехиометрии), т.е. производилось так называемое легирование по типу добавления. Таким образом были получены керамики, легированные платиной $Dy123/1wt.\%Pt$ [177,178], цирконием $Dy123/Zr_z$ [179], кальцием $Dy123/Ca_z$ [180], калием $Dy123/K_z$ [181] и рядом других элементов. Легирование также

производилось путем номинального замещения некоторого количества одного из основных компонентов (Y(Dy) или Cu) легирующим элементом, т.е. производилось так называемое легирование по типу номинального замещения. Таким образом, были произведены керамики следующих серий: $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ [174], $Dy_{1-z}Ca_zBa_2Cu_3O_{3-\delta}$ и $Dy_{1-z}Ca_zCu_{2.8}O_{3-\delta}$ [182], $Dy_{1-x}Na_xBa_2Cu_3O_{3-\delta}$ и $Dy_{1-x}K_xBa_2Cu_3O_{3-\delta}$ [181] и некоторые другие. Следует особо подчеркнуть, что при изучении эффектов легирования всякий раз приготавливались и сравнивались легированные и нелегированные керамики, полученные в абсолютно идентичных технологических условиях.

Обработка иттриевых керамик водородом. Ряд экспериментов проводился на образцах с дефицитом кислорода, полученным специальной обработкой иттриевой керамики водородом [183]. Образцы для испытаний были приготовлены по методике, состоящей из двух этапов. Вначале стандартным способом, путем твердофазной реакции исходных реактивов Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO , получались керамики $YBa_2Cu_3O_y$ с $y=6.93$. Далее образцы подвергались водородной обработке. При этом режим обработки характеризовался следующими параметрами: начальное давление водорода в калиброванном объеме (1500 cm^3) - 360 Па, температура – $\sim 200^\circ\text{C}$. Ловушка, входящая в состав объема реактора, постоянно охлаждалась жидким азотом. Уменьшение содержания кислорода в образцах в результате водородной обработки определялось по падению давления в реакторе, изменению веса образцов, а также по количеству воды, выделяемой из ловушки. В результате такой обработки были получены образцы с пониженным кислородным содержанием ($y=6.70\pm 0.02$).

Приготовление монокристаллов композитов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Y_2BaCuO_5$. Ряд исследований был проведен также на монокристаллах композитов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Y_2BaCuO_5$ и текстурированных висмутовых керамиках, изготовленных в США (Argonne National Laboratory). Большой монокристалльный композит $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}(Y123)/Y_2BaCuO_5(Y211)$ был получен методом направленной кристаллизации из расплава [184,185], который вкратце заключается в следующем. Сначала исходная смесь порошков Y123 (74wt.%), Y211 (24wt.%) и PtO_2 (1wt.%) была обработана в шаровой мельнице и спрессована в гексагональные таблетки шириной 29 mm. Затем на поверхность таблетки в центре помещалась затравка, в качестве которой использовался пластинчатый монокристалл $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$ с поперечными размерами до 1 mm, после чего таблетка с затравкой погружалась в печь с температурным градиентом (до 15°C/cm). После выдержки при соответствующей температуре, когда таблетка уже плавится, а затравка остается кристаллом, производилось медленное охлаждение, в процессе которого и происходил рост кристалла Y123 на затравке в направлении градиента температур. В результате

получался монокристаллический монокристалл высотой до 15 mm с кристаллографической ориентацией, соответствующей ориентации затравки, а именно: плоскость (*a-b*) параллельна, а ось *c* перпендикулярна верхней поверхности монокристалла. Фактически данный кристалл представлял собой композит, в котором непроводящая фаза Y211 находилась в монокристалле в виде выделений размером ~1 μm , причем их объемная доля была существенно больше в нижней части и на периферии кристаллического монокристалла. Так, объемная доля выделений Y211 вдоль *c*-направления роста изменялась от 8% у верхней поверхности до 35% на расстоянии 5mm [186].

Текстурированные сверхпроводящие керамики $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) и $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi-2223). Керамики $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212)готавливались методом направленного изотермического роста [187]. В результате полученные образцы имели следующие сверхпроводящие характеристики: $J_c=150\text{-}450 \text{ A/cm}^2$, $T_c=85\text{-}90 \text{ K}$ [188]. Керамические пластины Bi-2223 были получены двумя способами: путем комбинации холодного прессования (метод CIP - cold isostatic pressing) с последующим прогревом и горячим прессованием (метод SF - sinter forging) [189]. Критическая температура T_c для таких пластин равнялась 106-107 K, а плотность критического тока в *dc*-режиме (пропускания постоянного тока) составляла 150-280 A/cm^2 . В результате данных технологий как в Bi-2212, так и в Bi-2223 возникала сильно текстурированная структура с преимущественной ориентацией оси *c* параллельно направлению *z* изотермического роста (Bi-2212) или прессования (Bi-2223), обеспечивающая более высокие критические токи по сравнению с подобными керамиками, полученными обычным твердотельным синтезом.

Монокристаллы и тонкие пленки ВТСП. Ряд экспериментов для сравнения с поведением керамик проводилось на ВТСП монокристаллах различных систем La-Sr-Cu-O, Y-Ba-Cu-O и Bi-Sr-Ca-Cu-O и тонких пленках Y-Ba-Cu-O на разных подложках. Исследуемые монокристаллы были выращены спонтанной кристаллизацией из расплава. Пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с подложками из достаточно жестких монокристаллических ZrO_2 и LaAlO_3 были получены лазерным [190] или катодным [191] распылением при постоянном токе. Толщина полученных монокристаллических пленок составляла $2 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$, ось *c* была перпендикулярна поверхности. Эти пленки имели $T_c \approx 86 \text{ K}$ и $J_c = 5 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ при 77 K.

Приготовление манганитов. Керамические образцы исследованных манганитов (исходного соединения $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ и легированных на места марганца соединений $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.1$) с M: Fe, Ni, Ga, Mg, Cu, Cr, Ru) изготавливались методом твердотельной реакции. Методика приготовления образцов, описанная, например, в [192], кратко представляет собой следующее. Исходные оксиды La_2O_3 , CaCO_3 , MnO_2 и окисел

соответствующего легирующего элемента (например, Fe_2O_3 в случае легирования железом) смешивались в заданных стехиометрических пропорциях и затем дважды отжигались на воздухе при температуре 1320°C в течение 35 h с промежуточным перемалыванием. Полученные порошки прессовались в форме прямоугольного параллелепипеда с размерами 7x7x4 mm или таблетки диаметром 20 mm и высотой 3-4 mm в условиях всестороннего сжатия под давлением приблизительно 30 МПа. Окончательный отжиг проводился на воздухе при 1375°C в течение 22 h.

2.2. Методики изучения микроструктуры.

Метод порошковой рентгеновской дифрактометрии.

Полученные образцы характеризовались порошковой рентгеновской дифрактометрией (XRD) на автоматическом дифрактометре Philips PW1729 с $\text{Cu K}\alpha$ излучением ($\lambda=1.5406\text{ \AA}$). Дифрактограммы регистрировались в области углов 2θ от 3° до 80° с шагом 0.02° . Идентификация образцов по дифрактограммам осуществлялась при помощи поиска соответствующих соединений в международной картотеке ASTM и в рамках компьютерной программы X-Ray. На основании дифракционных спектров вычислялись параметры кристаллической решетки. Кроме того, XRD метод позволяет выявить наличие вторичных фаз, если они занимают не менее 5 vol.%.

Йодометрическое титрование.

Поскольку оба вида исследуемых материалов, ВТСП и манганиты, чувствительны к содержанию кислорода, которое может зависеть от метода приготовления материала, режимов термообработки (температуры отжига, скорости охлаждения, добавки легирующего компонента и т.д.), то важным является контролирование содержания в них кислорода, которое определялось методом йодометрического титрования [193,194]. Метод основывается на двойном титровании. Манганит (или иттриевый сверхпроводник) в виде порошка (весом около 50 mg) растворяется в смеси одномолярного раствора KI (7.2 ml) и одномолярного раствора HCl (5.5 ml). В перемешанном кислом растворе протекает последовательно реакция восстановления ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} (или ионов меди) до двухвалентного состояния и реакция образования свободного йода. В течение всего времени титрования над раствором пропускается аргон, не содержащий кислорода. В свою очередь выделившийся йод титруется 0.1N раствором тиосульфата натрия. Количество оттитрованного йода определяется по объему и концентрации тиосульфата натрия, затраченного на титрование, по которому находится значение δ в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ или в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. При исследовании легированных соединений учитывалось также

возможное восстановление легирующего элемента. По определенному количеству оттитрованного йода и химической формуле исследуемого соединения определялось значение δ (дефицит кислорода). Общая ошибка в определении δ в легированных и нелегированных $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ соединениях не превышала ± 0.02 .

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия *in situ* в просвечивающем электронном микроскопе.

Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX - energy dispersive X-ray spectroscopy) позволяет производить количественный химический (композиционный) анализ на локальном уровне. Химический состав образцов (или его вариации) контролировался на локальном уровне *in situ* в сканирующем трансмиссионном электронном микроскопе (STEM) Jeol 2010F при помощи вмонтированного в него EDX анализатора (Si-Li) марки PGT, при этом размер EDX пробы, определяемый фокусировкой электронного пучка, составлял в нашем случае от 0.8 до 2 nm в зависимости от задачи исследования. Малый размер пробы позволял провести локальный композиционный анализ различных структурных единиц, таких как зерна в поликристаллических образцах, вторичные фазы и границы зерен. Атомное содержание элементов, присутствующих в исследуемом объеме, измерялось в виде спектра.

Полученные спектры с помощью программного обеспечения Gatan пересчитывались в численные значения. Точность определения атомного содержания присутствующих элементов находилась в пределах 0.5-2% и для легирующего элемента достигала 0.001-0.002 mol. Данная методика позволила произвести контроль соответствия композиционного состава приготовленных образцов номинальному, провести исследование распределения легирующей примеси в образце, выявить наличие вторичных фаз, если таковые имелись даже в очень малом количестве, не чувствительном для порошковой XRD. Данная методика также является очень эффективной для исследования границ зерен на предмет возможной сегрегации легирующих примесей или вариации химического состава на границах. При наличии сегрегации того или иного элемента на границе зерна EDX анализ с ультратонкой пробой (<1 nm) позволяет измерять сегрегационный профиль данных элементов поперек границы.

Электронная микроскопия.

Микроструктура исследуемых образцов изучалась с использованием оптического, растрового электронного (SEM) и просвечивающих электронных (TEM и STEM) микроскопов. Основные электронно-микроскопические исследования были выполнены на микроскопе Jeol 2010F, работающем при 200 kV и оборудованном полевой эмиссионной

пушкой (FEG-TEM). В микроскопе при комнатной температуре использовался держатель образцов, позволяющий изменять их наклон в пределах $\pm 30^\circ$ в двух координатах. Для снятия электронных дифракционных картин и изображений при низких температурах применялся специальный низкотемпературный держатель образцов, охлаждаемый жидким азотом, который позволял сканирование по температуре и фиксацию заданной температуры в области 90-300 К. Наклон образца в низкотемпературном держателе мог изменяться в двух координатах в пределах $\pm 20^\circ$. Для исследования в просвечивающем электронном микроскопе толщина образцов не должна превышать 50 nm. Утончение керамических образцов производилось двумя способами: путем механической полировки (с использованием алмазных дисков) до толщины $\leq 30 \mu\text{m}$ и последующей ионной бомбардировки (Ar^+) в вакууме для достижения конечной толщины, обеспечивающей электронную «прозрачность».

Статистические исследования границ зерен в ВТСП. Статистические исследования границ зерен в ВТСП проводились путем характеристики (не менее 50) последовательно расположенных ГЗ между зернами основной (123) фазы, т.е. 123/123 ГЗ, на предмет наличия или отсутствия в них вторичной фазы (ВФ), вариации состава по сравнению с формирующими их соседними зернами и ширины границ. ГЗ, свободные от вторичных фаз, были названы чистыми границами (clean – ‘C’-ГЗ). ГЗ, содержащие ВФ и имеющие ширину $< 2 \text{ nm}$, именовались как границы, покрытые тонкой пленкой (thin-film-coated - ‘ThF’-ГЗ). Границы, содержащие ВФ с шириной $\geq 2 \text{ nm}$, характеризовались как грязные границы (dirty – ‘D’-ГЗ) и относились к границам, не принимающим участие в построении перколяционных путей для сверхпроводящего тока. Такое разделение границ зерен проводилось в соответствии с литературными данными [96,97], обсуждаемыми в обзоре (раздел 1.3), для определения доли чистых границ зерен, участвующих в создании перколяционных путей. Поскольку из-за различной кристаллографической разориентации зерен, образующих границы, не все ‘C’-ГЗ участвуют в переносе критического тока, в соответствии со статистическими исследованиями [97,98], только $\sim 50\%$ чистых границ в гранулированных ВТСП керамиках рассматривались благоприятными для передачи сверхпроводящего тока. За порог перколяции принималось значение $p_c \cong 12\%$, полученное в [102] для 3D системы, в которой зерна имеют 12 соседей.

Характеризация границ производилась в два этапа. Сначала путем снятия картин электронной дифракции (ED) от двух соседних зерен подтверждалось, что данная структурная единица (контрастная особенность) является именно ГЗ. При необходимости данная граница могла быть охарактеризована и с позиций, является ли она малоугловой (МУГЗ) или большеугловой (БУГЗ) границей и относится ли к границам наклона,

кручения или представляет смешанный случай. Затем, используя метод наклона светлопольного изображения (bright-field tilt imaging) в пределах $\pm 30^\circ$ в двух координатах, граница зерна характеризовалась с точки зрения наличия или отсутствия в ней вторичных фаз и ее ширины. Чистые границы дополнительно исследовались на наличие в них фасеток и дислокаций.

Определение доли чистых границ имеет особенно важное значение при исследовании влияния легирования границ зерен на их транспортные свойства, поскольку истинный эффект изменения электротранспортных свойств границ зерен за счет легирования может быть выявлен только в условиях достаточного количества чистых границ для создания перколяционных путей протекания критического тока. В противном случае, участие даже небольшого количества ГЗ с тонким слоем вторичной фазы может завуалировать эффекты улучшения транспортных свойств чистых границ за счет легирования.

Изучение структурных переходов в манганитах. Изучение структурных переходов в манганитах осуществлялось путем анализа электронных дифракционных картин (ED), снятых при изменении температуры с заданным шагом 10-20 К в температурной области 91-300 К, а также высокоразрешающих электронно-микроскопических (HREM) изображений, полученных в режиме светлопольного и темнопольного изображений при температурах 91-92 К, 140 К, 170 К и 300 К в трансмиссионном электронном микроскопе Jeol 2010 F. Образец помещался в специальный низкотемпературный держатель, охлаждаемый жидким азотом и снабженный специальной приставкой, позволяющей сканирование по температуре и фиксацию заданной температуры (с точностью до 0.1 К) в области 90-300 К. Анализ HREM изображений дополнялся прямым и обратным Фурье преобразованиями, которые осуществлялись в программах Digital Micrograph.

2.3. Экспериментальные методы исследования физических и механических свойств.

2.3.1. Измерение электрического сопротивления, вольт-амперных характеристик и намагниченности.

Измерение электрического сопротивления исследуемых материалов проводилось стандартным 4-точечным методом на образцах с размерами около 2x0.5x8 mm в температурном интервале 4.2-400 К при охлаждении и нагреве. Образец помещался в гелиевый криостат. Ток 5 mA подавался на токовые контакты с помощью источника постоянного тока Hewlett Packard E3631A. Температура измерялась с помощью кремниевого диода, прикрепленного к образцу на уровне потенциальных контактов, с

точностью, превышающей 0.1 К. Напряжение с потенциальных контактов и с кремниевого диода считывалось вольтметром Keithley 199. Измерения управлялись с помощью компьютера с использованием программного обеспечения HP VEE (Hewlett Packard Visual Engineering Environment). Различные программы использовались для измерения сопротивления R (или удельного сопротивления ρ) как функции температуры и напряжения V как функции тока I (вольт-амперных характеристик - ВАХ). Величина критического тока при различных температурах определялась по критерию $1 \mu\text{V}/\text{mm}$. Зависимости $R(T)$ и кривые ВАХ могли сниматься как в отсутствие внешнего магнитного поля, так и в его присутствии. Магнитное поле прикладывалось к образцу с помощью двух Helmholtz медных катушек, производящих однородное поле, перпендикулярное поверхности образца (перпендикулярно транспортному току), при этом напряженность приложенного магнитного поля H могла изменяться в пределах от 0 до 100 Ое. Измерения сопротивления считывались компьютером каждые 12 с непрерывно в процессе изменения температуры (образец нагревался или охлаждался). Для каждого считывания делалось два измерения для двух противоположных направлений тока, чтобы избежать ошибки из-за возможного некоторого постоянного напряжения между контактами (из-за контактов металл-сверхпроводник). Усредненные значения сопротивления и температуры по этим двум измерениям записывались в файл данных. Ряд измерений проводился в сосуде Дьюара с жидким азотом.

Перед нанесением контактов на керамические образцы с их поверхности механически устранился слой толщиной $\sim 0.2 \text{ mm}$. В работе использовались индиевые и в большинстве случаев серебряные контакты. Серебряная паста в виде контактов наносилась на поверхность образца с последующим прогревом при $T=400^\circ \text{C}$ в течение 1 h в атмосфере кислорода, затем проволоочные контакты прикреплялись с помощью серебряной эпоксидной смолы (Epotehny E201). Сопротивление контактов контролировалось и поддерживалось на уровне, не превышающем 0.1Ω .

Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ в температурной области 4.2–400 К измерялись с помощью квантового СКВИД магнетометра после охлаждения образцов до 4.2 К в нулевом магнитном поле (ZFC – zero field cooling) или в различных dc (direct current) магнитных полях (FC – field cooling). Кривые магнитного гистерезиса $M(B)$ измерялись в магнитных полях с индукцией B от -5 до 5 Т при различных температурах также с помощью СКВИД магнетометра.

Эксперименты с приложением сильного электростатического поля. Эксперимент по влиянию внешнего электрического поля на ВАХ образцов проводился в системе металлический электрод-диэлектрик-сверхпроводник (G/I/S - gate-insulator-

superconductor) (рис. 2.3.1.1) при 77 К (т.е. при $T < T_c$). Для этого весь «сэндвич» (рис. 2.3.1.1) помещался в сосуд Дьюара с жидким азотом. Высокое отрицательное (или положительное) напряжение U от источника (1) прикладывалось к полевому электроду (2), который был изолирован от образца (4) фторопластовой пленкой (3) толщиной $t_d = 50 \mu\text{m}$. Через токовые контакты (5) пропусклся постоянный транспортный ток I (большой критического I_c) и измерялось напряжение V на потенциальных контактах (6). При этом один из токовых или потенциальных контактов был заземлен. Далее включалось электрическое поле того или иного знака в направлении, перпендикулярном транспортному току, и определялось изменение величины V в зависимости от напряженности поля $E = U/t_d$ до значений $E = 120 \text{ MV/m}$ при $I = \text{const}$. Зависимости $V(E)$ получались для разных исходных значений V_0 , т.е. для разных транспортных токов I_0 . Следует отметить, что поскольку в процессе опыта $I = \text{const}$, величина $\Delta V = V - V_0$ характеризует изменение сопротивления R ($\Delta R/R_0 = \Delta V/V_0$). Ток утечки I_G в системе электрод-диэлектрик-сверхпроводник при максимальном напряжении $U \approx 6 \text{ kV}$ не превышал 3 нА, в то время как транспортный ток мог достигать нескольких ампер.

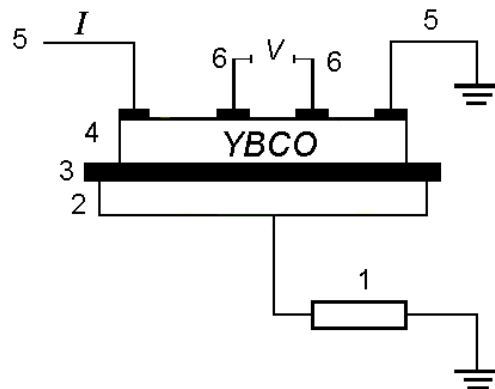


Рис. 2.3.1.1. Схема относительного расположения источника высокого напряжения (1), полевого электрода (2), диэлектрика (3) и образца (4) с токовыми (5) и потенциальными (6) контактами.

Второй тип экспериментов с приложением высокого электрического поля состоял в том, что вольт-амперная характеристика записывалась в отсутствие поля E , а также в его присутствии, при этом в обоих случаях определялись и сравнивались величины критического тока. Для выявления влияния магнитного поля на E -эффект аналогичные исследования проводились в магнитном поле, которое было направлено параллельно электрическому полю и создавалось катушкой с током. Для проверки влияния температуры в опытах по эффекту E поля температура опыта могла быть повышена от 77

К путем медленного испарения жидкого азота из дюара. Температура образца измерялась термопарой, помещенной вблизи образца.

2.3.2. Калориметрические измерения.

Как известно [195], процессы структурных фазовых переходов в кристаллах связаны с поглощением (выделением) тепла. Калориметрические измерения этой скрытой теплоты позволяют судить о термодинамике таких переходов. Тепловые свойства манганитов исследовались на калориметре DSC-2 Perkin-Elmer в атмосфере азота при варьировании скоростей нагревания и охлаждения. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) позволяет непосредственно измерять изменения внутренней энергии (энтальпии) образца. Прибор фиксирует поток тепла, выделяющийся (поглощающийся) в единицу времени $\frac{\partial H}{\partial t}$ при сканировании по температуре с заданной скоростью $\frac{\partial T}{\partial t}$. В приборе DSC для уменьшения термического запаздывания и улучшения разрешающей способности прибора максимально уменьшены термические массы камер образца и эталона, а также используются небольшие навески образцов (20 - 50 mg). В наших исследованиях масса образцов для калориметрических измерений составляла ~50 mg. Температурная шкала прибора калибровалась по точкам плавления льда (273.1 K) и индия (429.7 K). Калибровка температурной шкалы прибора DSC зависит от точности экстраполяции и числа реперных точек, по которым калибруется прибор; в нашем случае погрешность составляла ± 0.2 K.

Суммарный тепловой эффект, определенный по экспериментальной кривой DSC, оказывается равным изменению энтальпии образца ($\Delta g = -\Delta H$) и калибровочный коэффициент K_H прямо пропорционален площади A_S под экспериментальной кривой с тепловой энергией ΔH : $\Delta H = K_H \cdot A_S$. Для определения коэффициента используется эталон с известной теплотой плавления. Точность определения ΔH зависит от условий получения и обработки данных. В нашем случае ошибка не превышала $\pm 5\%$.

Тепловой поток, равный $\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t}$, пропорционален скорости нагрева и теплоемкости $\left(\frac{\partial H}{\partial T} = C \right)$. Вследствие этого кривая DSC может быть представлена в виде зависимости теплоемкости от температуры или времени $\frac{dH}{dt} = K_c \cdot C \frac{\partial T}{\partial t}$, где $C = C_p \cdot m$, m - масса образца, C_p - его удельная теплоемкость, K_c - калибровочный коэффициент, величина которого устанавливается по эталону; в настоящей работе - лейкосапфиру.

2.3.3. Методы изучения механических и физико-механических свойств ВТСП материалов.

Для изучения влияния механических полей на сверхпроводящие характеристики, главным образом на поведение межзеренного критического тока) необходимо знать механические (прочностные и микропластические) свойства исследуемых ВТСП материалов. Из-за естественной хрупкости перовскито-подобных металлооксидов традиционные методы записи кривых деформации не представляются информативными. Поэтому в первую очередь исследовалась микротвердость ВТСП материалов. Другой возможностью оценить механические свойства ВТСП материалов является изучение их микропластичности.

Микротвердость ВТСП материалов исследовались методом микроиндентирования на воздухе при комнатной температуре на приборе ПМТ-3 со стандартным алмазным индентором. Минимальная нагрузка на индентор составляла $P=0.02$ N, максимальная нагрузка зависела от типа образца. Время статического действия нагрузки равнялось 10 s, время нагружения и разгрузки - 5 s. Определялась средняя длина диагонали отпечатка d_H , причем усреднение производилось по разным отпечаткам на одном образце. Микротвердость по Виккерсу определялась по стандартной формуле:

$$H_V = (1.854 / d_H^2)(P - P_0), \quad (2.3.2.1)$$

где P - приложенная нагрузка, а P_0 - пороговая нагрузка, после превышения которой появляется отпечаток.

Измерения низкотемпературной неупругой деформации. Поскольку ВТСП керамики обладают низкой деформационной способностью, они требуют применения новых методов исследования. Традиционные методики, ориентированные, как правило, на регистрацию существенных пластических деформаций, не способны обнаружить характерные для ВТСП образцов малые величины микропластической деформации. В связи с этим в работе измерения деформационных характеристик производилось при помощи лазерного интерферометра. Использовался лазерный интерферометр Майкельсона, в котором источником когерентного монохроматического излучения служит лазер непрерывного действия, позволяющий проводить прецессионное измерение скорости деформации $\dot{\epsilon}$ при изменении длины образца на $\Delta l \geq 0.15$ μm [57]. Интерферограмма представляет собой участки синусоиды, частота которой пропорциональна скорости, а число периодов – величине деформации. Как правило, образец нагружался до напряжений σ^* , в 10-20 раз меньших разрушающих, и скорость деформации определялась по интерферограмме при каждой температуре в идентичных условиях – после уменьшения длины образца на $\Delta l = 0.3$ μm . Использование

деформационной, а не временной базы измерений скорости микродеформации связано со сложной формой начальной стадии кривой деформации (ползучести) в области малых напряжений, в частности, с возможным наличием задержки деформации в ряде случаев [196,197].

Измерение ВАХ при одноосном сжатии. Изучение влияния одноосного сжатия на электрические характеристики ВТСП материалов в отсутствие и в присутствии внешнего магнитного поля проводилось на специальной установке, изготовленной из немагнитных материалов [198]. Учитывая небольшие размеры (3х3х8 mm) испытываемых образцов и невысокие значения исследуемых нагрузок, основная часть установки была выполнена из дуралюмина. Использовались пуансоны из ультрафарфора, имеющие бронзовые лепестки для подвода тока на торцевые контакты образца. Потенциальные контакты наносились на боковую поверхность образца. Для измерения в магнитном поле образцы вместе с передающими сжимающее усилие пуансонами из ультрафарфора помещались в катушку. Напряженность магнитного поля, создаваемого катушкой, рассчитывалась по протекающему в ней току от источника постоянного тока Б5-50. Ток через образец задавался стабилизированным источником постоянного тока П138. Измерения проводились при температуре 77 К, для чего образец и часть установки помещались в сосуд Дьюара с жидким азотом. Для выбора нагружающих напряжений как в опытах по влиянию механических полей на ВАХ, так и в опытах по измерению микропластичности, дополнительно проводились оценки прочности на сжатие, которое осуществлялось на универсальной испытательной машине Instron 1342 при комнатной температуре. Скорость перемещения подвижного захвата машины составляла 0.2 mm/min.

Глава 3. Механические свойства и влияние механических полей на критический ток и вольт-амперные характеристики высокотемпературных сверхпроводников [169-171, 173, 183, 200-202, 233, 237, 238, 253].

3.1. Механические свойства ВТСП.

Для исследования влияния механических нагрузок на сверхпроводящие характеристики, представлялось необходимым получить общее представление об основных прочностных и пластических свойствах материалов этого нового класса сверхпроводников - ВТСП материалов.

Интенсивное исследование пластических и прочностных свойств ВТСП материалов началось сразу же после их открытия. Сведения о механических свойствах важны как при разработке и совершенствовании методов получения качественных материалов (изделий), так и при оценке их функциональной надежности. Большинство существующих работ было посвящено изучению прочностных и пластических характеристики поликристаллических ВТСП, главным образом керамик (см., например, обзор [199]). Оказалось, что керамики высокотемпературных сверхпроводников при деформации в области низких и близких к комнатной температур имеют склонность к хрупкому разрушению. Поэтому запись их кривых деформации, традиционных для исследования механических свойств пластичных материалов, не представляет большого интереса, так как единственной характеристикой в этом случае является предел прочности образцов. Несмотря на присущую ВТСП керамикам хрупкость, они относительно легко поддаются обработке (резке, шлифовке). Это дало основание для поиска неупругой деформации (микродеформации) данных материалов. Одним из путей определения механических характеристик ВТСП материалов явилось микроиндентирование.

3.1.1. Микротвердость.

Из-за естественной хрупкости перовскитоподобных металлооксидов уже на стадии приготовления керамики могут содержать трещины, поры, несверхпроводящие включения вторых фаз и другие дефекты, поэтому для выяснения микроскопических механизмов пластической деформации и разрушения этих материалов, очень важным является изучение механических свойств монокристаллов и сравнение их с таковыми для керамик. Поскольку монокристаллы ВТСП обычно получают очень малых размеров, их механические свойства изучаются путем измерения микротвердости. Очень важным представляется также изучение механических свойств особо важных в прикладном отношении ВТСП материалов: тонких пленок и гетероструктур на их основе.

Нами проведено сравнительное изучение микротвердости ВТСП монокристаллов различных систем (La-Sr-Cu-O, Y-Ba-Cu-O и Bi-Sr-Ca-Cu-O [200,201]), тонких пленок Y-Ba-Cu-O на различных подложках [202], а также Y-Ba-Cu-O керамик [201]. Исследуемые монокристаллы были получены в процессе спонтанной кристаллизации из расплава. Образцы имели естественную огранку {100}, их размеры составляли приблизительно 1x1 mm в плоскости (001) и 0.3 mm вдоль оси [001]. Измерение микротвердости производились на грани (001) на воздухе при комнатной температуре на приборе ПМТ-3 со стандартным алмазным индентором. Минимальная нагрузка на индентор $P=0.02$ N, максимальная нагрузка зависела от типа кристалла. Время статического действия нагрузки 10 s, время нагружения и разгрузки 5 s. Определялась средняя длина диагонали отпечатка d_H , причем усреднение производилось по разным отпечаткам на одном образце. Наличие сверхпроводящего перехода и критическая температура T_c определялись по микроволновому поглощению с использованием методики ЭПР [203].

Полученные результаты по микроиндентированию монокристаллов [200,201] представлены на рис. 3.1.1.1 в виде зависимостей d_H^2 от нагрузки P . На кристаллах YBCO (Ortho II) с $T_c \approx 65$ K отпечатки индентора появлялись только после превышения пороговой нагрузки $P_0 \approx 0.05$ N (т.е. соответствующая прямая $d_H^2(P)$ не проходит через начало координат), а при $P < P_0$ деформация была упругой, в то время как для остальных изученных монокристаллов пороговой нагрузки не наблюдалось по крайней мере в интервале $P \geq 0.02$ N. Выше P_0 зависимости d_H^2 от P имеют линейный характер до $P \approx 0.6 \div 0.8$ N, и микротвердость по Виккерсу может быть определена по стандартной формуле

$$H_V = (1.854/d_H^2)(P - P_0). \quad (3.1.1.1)$$

Полученные значения H_V приведены в таблице 3.1.1.1. Видно, что для кристаллов YBCO с $T_c = 65$ K значение микротвердости примерно в 2 раза больше, чем у подобных кристаллов с $T_c = 90$ K. Заметим, что в кристаллах YBCO (Ortho I) с $T_c = 90$ K наблюдались и четко выраженные двойниковые прослойки.

Для монокристаллов La-Sr-Cu-O и La-Cu-O зависимости $d_H^2(P)$ также являются линейными до $P \approx 0.8$ N без выраженной пороговой нагрузки, причем для обоих кристаллов кривые практически совпадают. На линейном участке $H_V = 6$ GPa, т.е. эти кристаллы мягче, чем монокристаллы Y-Ba-Cu-O. Линейной является зависимость $d_H^2(P)$ и для монокристаллов Bi-Sr-Ca-Cu-O. Пороговая нагрузка для них также отсутствует. Эти

кристаллы оказываются самыми мягкими, причем $H_V = 0.95$ GPa, что на порядок меньше микротвердости самых жестких кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $T_c \approx 65$ K.

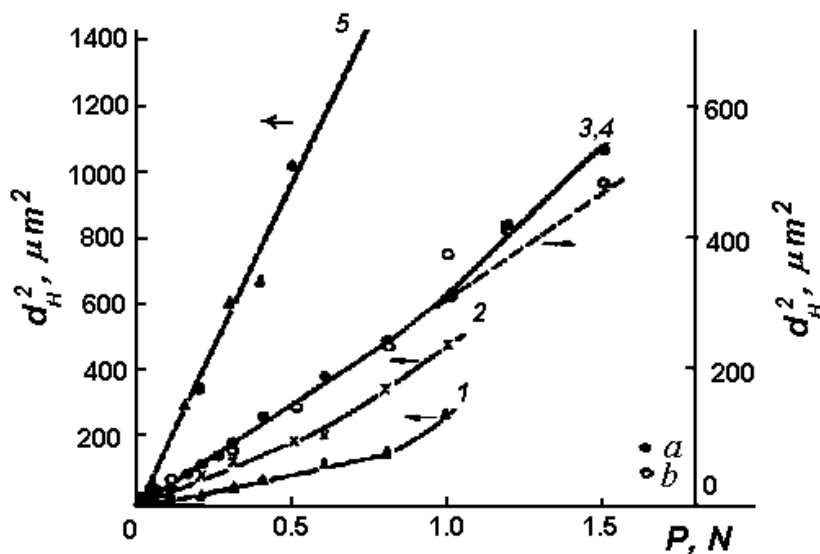


Рис. 3.1.1.1. Зависимости квадрата диагонали отпечатка d_H^2 от нагрузки на индентор.

- 1 – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c \approx 65$ K),
- 2 – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c \approx 90$ K),
- 3 – $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$ (a),
- 4 – LaCuO_4 (b),
- 5 – $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

Таблица 3.1.1.1. Температура сверхпроводящего перехода и микротвердость монокристаллов ВТСП.

Образец	T_c , K	H_V , GPa
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Ortho II)	65	9.5
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Ortho I)	90	5.0
$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$	12	6.0
La_2CuO_4	-	6.0
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$	80	0.95

Для кристаллов Bi-Sr-Ca-Cu-O имеется отличие по сравнению с другими кристаллами и в характере самого отпечатка микротвердости. В случае систем La-Sr-Cu-O и Y-Ba-Cu-O уже при нагрузках $P \approx 0.1$ N на концах диагоналей отпечатка появляются микротрещины, стремящиеся ориентироваться вдоль направлений типа $\langle 100 \rangle$ (рис. 3.1.1.2a,b). Если диагональ отпечатка имеет то же направление, микротрещина продолжает ее; в противном случае трещина постепенно ориентируется вдоль $[100]$ или $[010]$. Для кристаллов Bi-Sr-Ca-Cu-O диагональные микротрещины не наблюдаются и отпечаток имеет несколько «неправильную» форму, связанную, судя по его виду, с процессом легкого отслаивания в

плоскости (001) (рис. 3.1.1.2с). В других кристаллах отслаивание в принципе также возможно, но оно связано с развитием радиальных трещин (рис. 3.1.1.2а,б) - микротрещины параллельные плоскости (001) в этих случаях являются вторичными.

Таким образом, кристаллы Bi-Sr-Ca-Cu-O среди изученных имеют наименьшее значение микротвердости и меньшую склонность к образованию локальных микротрещин вдоль [100] и [010], что свидетельствует об их большей пластичности по сравнению с Y-Ba-Cu-O монокристаллами.

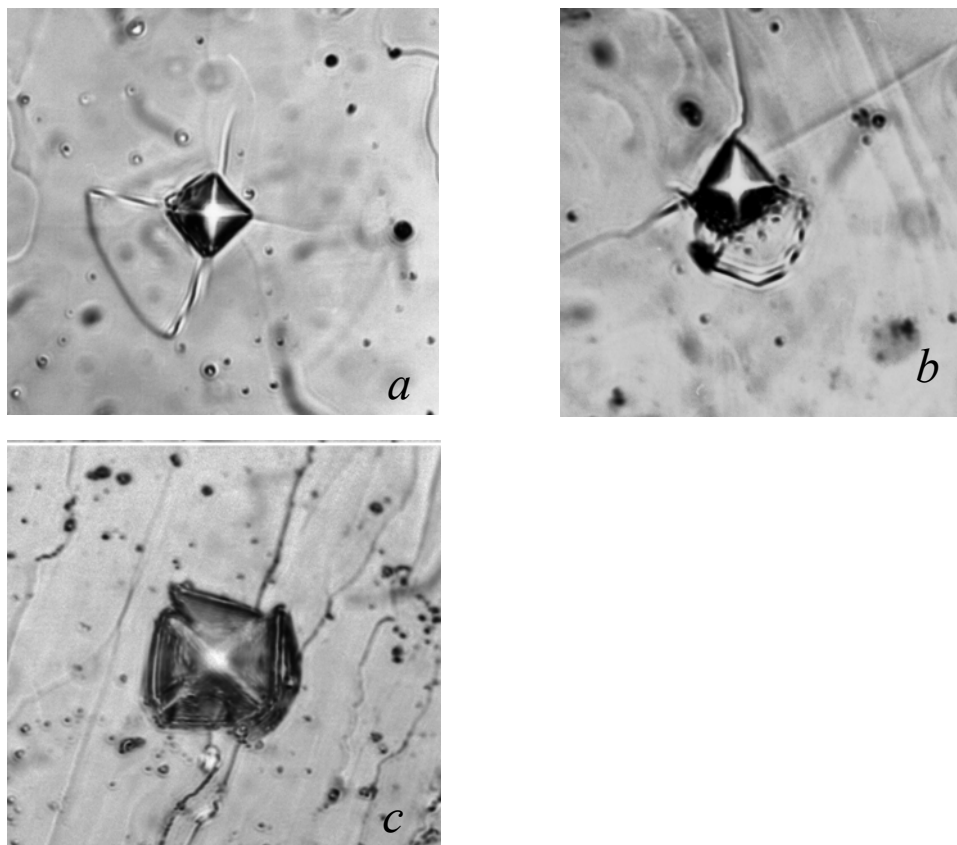


Рис. 3.1.1.2. Вид отпечатков, нанесенных на поверхность (001), для монокристаллов. X 850. а – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c=90\text{ K}$), $P=0.8\text{ N}$; б – $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$, $P=0.9\text{ N}$; в – $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, $P=0.5\text{ N}$.

Как отмечалось выше, тонкие ВТСП-пленки, нанесенные на подложку, представляют особый интерес с практической точки зрения. Естественно, что механические воздействия на ВТСП пленку при ее работе, не должны превышать ее предела текучести (прочности). Поскольку непосредственные измерения этой величины для пленок затруднены, об их механических свойствах можно судить путем сопоставления для пленок и монокристаллов такой характеристики, как микротвердость. Из-за близких значений H_V для монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и SrTiO_3 , в работе [202] измерения микротвердости

производились на пленках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с подложками из достаточно жестких монокристаллических ZrO_2 и LaAlO_3 , полученных лазерным [190] или катодным распылением [191] при постоянном токе. Толщина полученных монокристаллических пленок составляла $2 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$, ось c была перпендикулярна поверхности. Эти пленки имели $T_c \approx 86 \text{ K}$ и плотность критического тока $J_c = 5 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ при 77 K . На рис. 3.1.1.3 представлены зависимости d_H^2 от P при 300 K для пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на подложках ZrO_2 и LaAlO_3 и для самих подложек, которые сравниваются с данными для монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [202].

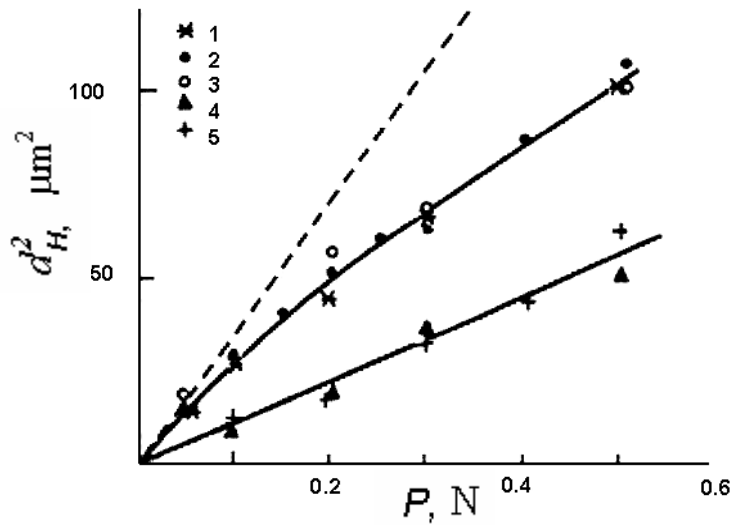


Рис. 3.1.1.3. Зависимости квадрата диагонали отпечатка d_H^2 от нагрузки на индентор P . 1 – пленка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c=85.7 \text{ K}$, подложка LaAlO_3), 2 – пленка ($T_c=85.7 \text{ K}$, подложка ZrO_2), 3 – пленка ($T_c=73.5 \text{ K}$, подложка ZrO_2 с промежуточным слоем $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$), 4 – подложка ZrO_2 , 5 – подложка LaAlO_3 , штриховая прямая – монокристалл $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c=90 \text{ K}$).

Видно, что зависимости $d_H^2(P)$ как для подложек, так и для монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ являются линейными, хотя наклоны прямых, характеризующие микротвердость, отличаются очень сильно. В случае пленок зависимость $d_H^2(P)$ не является линейной, а ее наклон уменьшается с увеличением нагрузки. При этом для малых P значения $k_m = \Delta d_H^2 / \Delta P$ для пленок и монокристаллов практически совпадают, однако с ростом нагрузки величина k_m для пленок приближается уже к значению k_m для подложек. Существенно, что при малых P величина микротвердости для различных пленок $H_f \approx 5 \text{ GPa}$ значительно меньше микротвердости подложек $H_s \approx 17 \text{ GPa}$, что свидетельствует о достоверности измеряемых значений H_f . Хорошее согласие результатов для пленок и монокристаллов при малых P , по-видимому, свидетельствует о подобии их механических свойств и возможности оценки

прочностных характеристик пленок на основании данных для монокристаллов [204]. Примечательно, что очень близкие значения микротвердости наблюдаются и для зерен в керамических образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [201]. Следует еще, конечно, иметь в виду, что понижение температуры опыта от 300 до 77 К приводит к увеличению H_V [201,205]. Интересно отметить, что во всей температурной области 77-300 К измерения микротвердости в межзеренных областях дают средние значения H_V ниже, чем значения H_V внутри зерен керамики [201,205]. Это свидетельствует о большей склонности межзеренных границ к микропластическому течению в процессе деформации ВТСП керамики по сравнению с зернами.

Таким образом, в результате проведенных исследований микротвердости монокристаллов, тонких пленок и керамик основных высокотемпературных сверхпроводников было установлено, что наиболее твердыми являются иттриевые монокристаллы в Орто-II фазе. Иттриевые монокристаллы Орто-I фазы и лантановые монокристаллы показывают почти вдвое меньшие и сравнимые между собой значения микротвердости, тогда как микротвердость висмутовых монокристаллов на порядок меньше микротвердости самых жестких иттриевых монокристаллов Орто-II фазы. Установлено подобие механических свойств пленок и монокристаллов соответствующего химического состава, что позволяет оценивать прочностные характеристики пленок на основе таковых для соответствующих монокристаллов. Показано, что значения микротвердости отдельных зерен в керамических образцах находятся в хорошем соответствии с таковыми для монокристаллов.

3.1.2. Низкотемпературная неупругая деформация.

Другой возможностью оценить механические свойства ВТСП материалов является изучение их микропластичности. Поскольку ВТСП керамики обладают низкой деформационной способностью, они требуют применения новых методов исследования. Традиционные методики, ориентированные, как правило, на регистрацию существенных пластических деформаций, не способны обнаружить характерные для ВТСП образцов малые величины микропластической деформации. В [196,206-208], используя прецизионные методы регистрации деформации с помощью лазерного интерферометра, было показано, что ВТСП керамики обладают заметной микропластичностью и при сверхпроводящем переходе наблюдается аномалия их деформационных свойств. На рис. 3.1.2.1 приведены кривые ползучести в координатах скорость деформации $\dot{\epsilon}$ - время t по данным [206]. Видно, что ползучесть керамик длилась довольно длительное время, при этом скорость деформации изменялась немонотонно. Можно отметить следующие

характерные черты данной ползучести: 1) первоначальный инкубационный период, когда $\dot{\epsilon}$ близка к нулю; 2) последующее увеличение $\dot{\epsilon}$, сопровождающееся её падением; 3) отсутствие установившейся стадии ползучести; 4) кратковременные ускорения и замедления деформационного процесса, соответствующие смещениям, примерно равным $1 \text{ }\mu\text{m}$. В [206] обнаружен эффект изменения скорости ползучести при $S-N$ и $N-S$ переходах. Более подробно он исследовался в [209], где было показано, что перевод керамики в N -состояние при ее первоначальном деформировании в S -состоянии в условиях постоянства механических напряжений и температуры $T < T_c$ всегда приводит к уменьшению скорости деформации $\dot{\epsilon}$ независимо от способа реализации перехода $S-N$ (включением $J > J_c$ или приложением магнитного поля). Обратный переход приводит к увеличению $\dot{\epsilon}$. Для объяснения наблюдаемых деформационных эффектов при $S-N$ была предложена качественная дислокационная модель [209], учитывающая изменение при таких переходах сопротивления межзеренных границ движению дислокаций, образующих заторможенные скопления на этих границах.

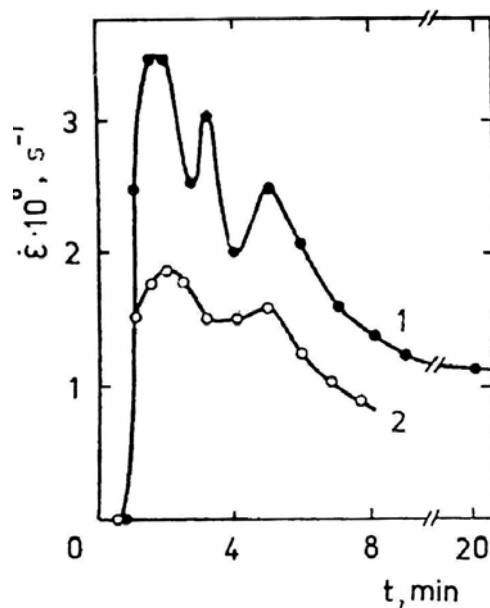


Рис. 3.1.2.1. Зависимости скорости деформации от времени при ползучести YBCO керамики при 77 К (1) и 250 К (2). Приложенное напряжение $\sigma = 10 \text{ МПа}$.

В [206] при исследовании температурных зависимостей скоростей неупругой деформации было обнаружено несколько пиков, которые фактически свидетельствуют о включении или выключении в указанной температурной области некоторого механизма торможения деформации (например, закрепление дислокаций стопорами различной природы или отрыв от таких стопоров). Несмотря на то, что положение ряда пиков не являлось строго фиксированным и менялось для образцов с разной исходной структурой, один из пиков был характерен для всех образцов и находился в области T_c , что позволило

предположить его обусловленность процессами, происходящими в керамике вследствие сверхпроводящего перехода. Следует отметить, что вблизи T_c наблюдались также особенности температурных зависимостей модуля упругости [210-214], декремента колебаний [214,215] и коэффициента линейного расширения [216] для ВТСП керамик. Выше точки сверхпроводящего перехода отмечались особенности в поведении затухания звука и модуля упругости [213,214,217-223], качественно совпадающие с особенностями температурного спектра скоростей деформации.

Несомненно, что особенности механических свойств ВТСП керамик определяются их составом и структурой, которые в свою очередь зависят от технологии приготовления керамик. В [224] было показано, что деформация керамики сопровождается трещинообразованием в области границ зерен при межзеренном скольжении. Именно границы зерен как наиболее слабые места по данным металлографических исследований [224,225] ответственны за процессы деформации в сверхпроводящих керамиках, в то время как при этом деформационные процессы в зернах выражены гораздо слабее. Однако методами ТЕМ в деформированных ВТСП образцах наблюдались дислокационные полосы, отдельные дислокации с краевыми и винтовыми компонентами [226-228], а также было зафиксировано изменение двойниковой структуры в результате прохождения деформации [229-232].

Таким образом, с точки зрения механических свойств ВТСП керамика является материалом, склонным к хрупкому разрушению, однако она в большой мере подвержена процессам микропластической деформации, обусловленной, по всей видимости, движением дислокаций. Стоит подчеркнуть доминирующую роль в механических свойствах ВТСП керамики межзеренных границ.

В настоящей работе нами основное внимание было уделено не исследовавшейся ранее микропластичности соединений легированной серебром иттриевой керамики $YBaCuO/Ag$ с содержанием серебра 0-15 wt.% [233]. Традиционно одним из путей изменения структуры границ и межгранульных стыков является легирование. Нами было выбрано легирование серебром, поскольку было известно (см. обзор литературы - раздел 1.7.2), что серебро улучшает диффузию кислорода, что способствует сохранению сверхпроводимости. Кроме того, серебро снижает электросопротивление ВТСП-материалов в нормальном состоянии и уменьшает их контактное сопротивление. Предполагалось, что серебро как мягкий металл может снижать локальные напряжения на границах зерен, а также способствовать возникновению внутренних дальнодействующих полей напряжений в образце.

В интервале температур от 77 до 300 К были сняты температурные спектры скоростей микропластической деформации образцов ВТСП-керамики при помощи лазерного интерферометра по методике [207], кратко описанной в разделе 2.3.3. Для получения температурных спектров скоростей деформации образец, как правило, охлаждали до 77 К, затем нагружали до напряжений σ^* , в 10-20 раз меньших разрушающих. Скорость деформации $\dot{\epsilon}$ определяли по интерферограмме при каждой температуре в идентичных условиях – после уменьшения длины образца на $\Delta l = 0.3 \text{ }\mu\text{m}$. Для выбора нагружающих напряжений σ^* дополнительно проводились оценки прочности на сжатие, которое осуществлялось на универсальной испытательной машине Instron 1342 при комнатной температуре. Скорость перемещения подвижного захвата машины составляла 0.2 mm/min.

На рис. 3.1.2.2 приведены температурные спектры скоростей малых неупругих деформаций нелегированных образцов YBaCuO и образцов YBaCuO/Ag с различным содержанием серебра. Видно, что они сильно различаются по величинам скоростей деформации. То же можно сказать и о величине деформации. Поскольку времена выдержки под нагрузкой для разных температур различались несильно, суммарную деформацию, испытываемую образцом в ходе последовательных нагружений при разных температурах (без учета последующих разгрузок, приводящих к полному или частичному возврату деформации [210]), можно условно представить как сумму измеренных скоростей, умноженную на некоторое среднее время нагружения. Для равного числа точек на кривых $\dot{\epsilon}(T)$ суммарные деформации могут сравниваться по величинам площадей под этими кривыми. Указанная выше закономерность (увеличение скорости и величины деформации с ростом содержания Ag) хорошо прослеживается на рис. 3.1.2.2(a-d), т.е. до концентраций серебра ~5 wt.%. При большей концентрации Ag измеренная величина скорости уменьшается. Это может быть связано с реальным уменьшением скорости из-за структурных особенностей материала с повышенным содержанием Ag. Однако возможно и альтернативное объяснение: скорость $\dot{\epsilon}$ на начальной стадии нагружения увеличилась настолько, что во время измерения $\dot{\epsilon}$ происходит уже затухание деформации, т.е. ситуация близка к исчерпанию микропластичности [196].

В [196] показано, что для спектра скоростей микропластических деформаций в керамических образцах YBaCuO, имеющих разную структуру и различное содержание кислорода, в интервале температур 77-300 К характерны три основных пика $\dot{\epsilon}$: в области сверхпроводящего перехода $T_c \approx 90 \text{ К}$, при 250—270 К и в промежутке между ними (в последнем случае проявляется один или два пика, не имеющих постоянного положения по температуре). Похожая, но с некоторыми особенностями, картина наблюдается и для

образцов YBaCuO/Ag. Пик при T_c обнаружен для всех образцов, однако при легировании Ag у этого пика появляется сателлит при 100-105 К. При этом для образца с 1.6 wt.% Ag второй пик только намечается, а для образцов с 2.9 и 7.6wt.% Ag он значительно превосходит по амплитуде пик при T_c . Как показано в [196,197], максимум зависимости $\dot{\epsilon}(T)$ означает появление или исчезновение некоторого механизма торможения деформации. Так, максимум при T_c связывается с известным для металлических сверхпроводников ускорением движения дислокаций вследствие выключения электронной составляющей их торможения при переходе в сверхпроводящее состояние. Это приводит к увеличению частотного множителя в выражении, определяющем скорость термоактивационного отрыва дислокаций от препятствий [234].

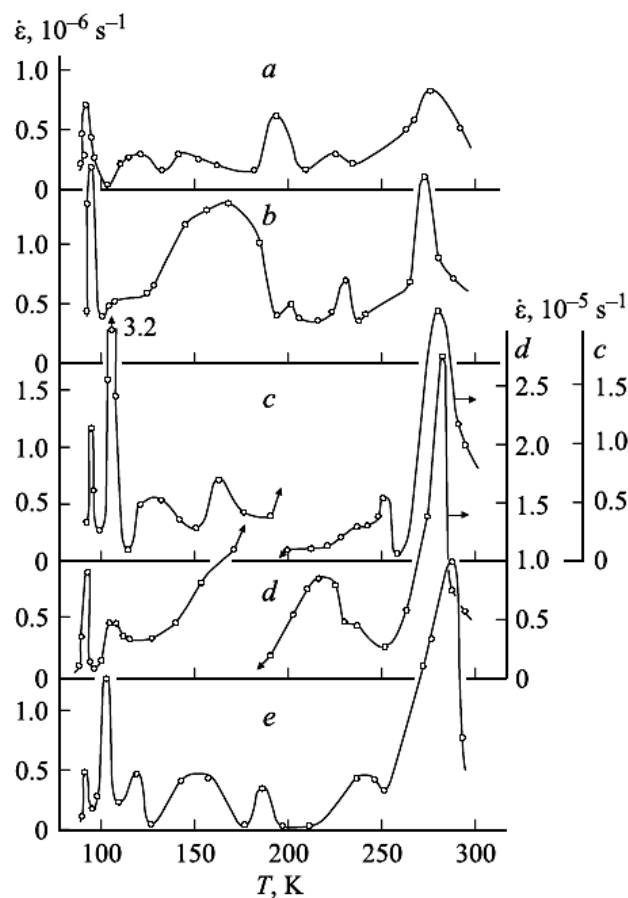


Рис. 3.1.2.2. Температурные спектры скоростей микропластической деформации сверхпроводящей керамики YBaCuO/Ag с содержанием серебра 0 (a), 1.6 (b), 2.9 (c), 4.2 (d) и 7.6 wt.% (e).

Как отмечалось выше, аномалии вблизи T_c наблюдались также при исследовании внутреннего трения образцов YBaCuO, температурных зависимостей модуля упругости, коэффициента линейного расширения, кривых дифференциальной сканирующей калориметрии [150,215,216]. При этом иногда отмечалось появление второго пика при 115 К [150], особенно заметного в нашем случае для образцов с Ag. Следует, однако,

заметить, что в некоторых работах температурные зависимости упругих характеристик не обнаруживали особенностей вблизи T_c [235].

Поведение пика при 250—270 К согласуется со сказанным выше для общего уровня скоростей деформации: его амплитуда растет с увеличением концентрации Ag до 5 wt.%, а затем уменьшается. Резкое увеличение скорости деформации с температурой начинается для YBaCuO/(2.9 или 4.2 wt.%)Ag с 200 К. Закономерностей в появлении и характере пика (пиков) в температурной области между T_c и 250 К выявить не удалось: он может иметь разную амплитуду, быть узким или широким, различаться положением по температуре.

Увеличение скорости и величины микропластической деформации с ростом содержания Ag сказывается также и на величине прочности. Если считать, что с повышением температуры в области пиков „размораживаются” некоторые подвижные элементы структуры [197] (кроме пика при T_c , который, наоборот, соответствует „замораживанию”), а прочность определяется интегральной деформационной (релаксационной) способностью материала, то прочность должна быть тем выше, чем выше уровень скоростей деформации при $T < T^*$ (T^* — температура измерения прочности). Как видно из таблицы 3.1.2.1, прочность при комнатной температуре действительно растет с увеличением концентрации Ag (особенно значительно при больших концентрациях). Последнее, возможно, свидетельствует в пользу высказанного выше предположения о том, что спектр $\dot{\epsilon}(T)$ для YBaCuO/(7.6 wt.% Ag) соответствует условиям измерения скорости деформации на стадии исчерпания микропластичности после относительно большой начальной деформации.

Таблица 3.1.2.1. Прочность образцов YBaCuO/Ag с различным содержанием Ag.

Содержание Ag, wt.%	σ , МПа
0	146.3 $\pm$ 6.2
1.6	149.8
2.9	155.7
7.6	226.9

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что легирование серебром приводит к увеличению скорости и величины микропластической деформации, а также прочности YBCO керамик. Другой пример влияния изменения структуры - размера зерна и пористости - на микропластические свойства YBCO керамики исследовался нами в [171] и рассматривается ниже в разделе 3.2.3 в сопоставлении характеристик

микропластичности с влиянием механической нагрузки на сверхпроводящие токовые характеристики.

3.2. Влияние механической нагрузки на критический ток и вольт-амперные характеристики ВТСП.

Большинство существующих работ по влиянию механических напряжений было посвящено изучению влияния гидростатического сжатия на сверхпроводящие характеристики поликристаллических ВТСП керамик, главным образом на T_c (см. обзор, раздел 1.7.1). Использование гидростатического давления позволяет избежать разрушения и достичь высоких давлений. Однако при использовании только всестороннего давления нельзя решить вопрос о роли напряжений как тензора, нельзя получить растягивающих деформаций.

В случае приложения одноосного сжатия ситуация теоретически отличается от случая всестороннего (гидростатического) сжатия. Сжатие в направлении приложения нагрузки сопровождается одновременным растяжением в перпендикулярных направлениях. Мы попытались простейшим образом сравнить влияние на токовые характеристики знака деформации, пропуская ток вдоль оси сжатия и в поперечном направлении. Коэффициент Пуассона ν , определяющий величину поперечной деформации, для поликристаллических $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ материалов при 77 К равен 0.173 [236]. Схема эксперимента по выявлению влияния знака деформации показана на рис. 3.2.1. Образец подвергался действию сжимающей нагрузки вдоль длинной оси. Для исследования влияния сжимающей деформации на характеристики сверхпроводящего перехода токовые контакты наносились на торцы образца, а потенциальные располагались вдоль оси сжатия (рис. 3.2.1a). Ряд контрольных экспериментов по одноосному сжатию проводилось также при нанесении всех четырех контактов на одной боковой поверхности. Влияние растяжения исследовалось на образцах с поперечным расположением контактов: токовые - на двух противоположных боковых гранях, потенциальные - на третьей боковой грани (рис. 3.2.1b).

В настоящей работе предпринято систематическое исследование эффекта одноосной нагрузки на критический ток и вольт-амперные характеристики ВТСП материалов. Были проведены следующие основные серии экспериментов: 1) изучение влияния одноосного сжатия с количественными оценками эффектов; 2) сравнение поведения образцов при пропускании тока вдоль сжимающей и растягивающей осей деформации для выявления влияния деформации и ее знака; 3) сопоставление ВАХ при сжатии образцов с разными структурными особенностями; 4) влияние внешнего магнитного поля на эффекты

нагрузки в ВТСП керамике; 5) эффект нагрузки в тонких монокристаллических пленках в сравнении с керамиками.

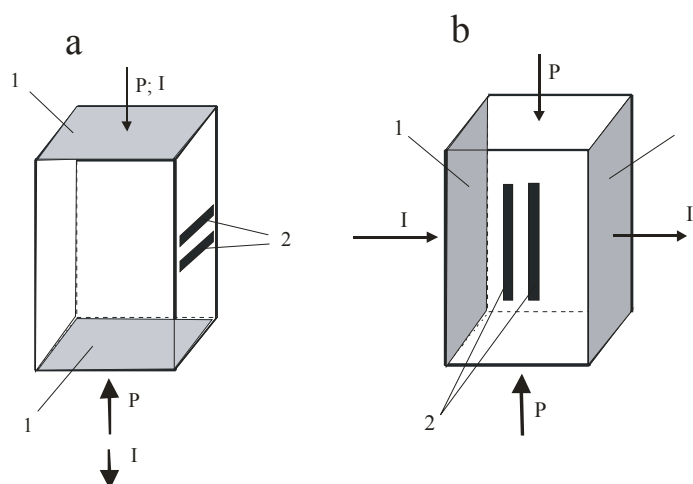


Рис. 3.2.1. Расположение токовых (1) и потенциальных (2) контактов на образце при исследовании влияния деформации сжатия (a) и растяжения (b). P - нагрузка, I - ток.

3.2.1. Влияние одноосного сжатия на критический ток и ВАХ.

Нами были проведены исследования влияния одноосного сжатия на температуру перехода T_c и плотность критического тока J_c для различных $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ керамик, приготовленных стандартным методом твердотельной реакции [169,237,238]. Путем варьирования температуры спекания, длительности выдержки и скорости охлаждения были получены керамики с разными характеристиками сверхпроводящего перехода: величина T_c оказалась сравнительно консервативной $T_c=90-93$ К, значительно сильнее изменялся критический ток $1 \leq J_c \leq 120$ А/см².

Образцы подвергались действию сжимающей нагрузки вдоль длинной оси, как показано на рис. 3.2.1a. Для исследования влияния сжимающей деформации на характеристики перехода токовые контакты наносились на торцы образца, а потенциальные располагались вдоль оси сжатия. Предельные нагрузки в наших опытах соответствовали напряжениям осевого сжатия $\sigma=100$ МПа или величине гидростатической компоненты тензора напряжений $P \approx 0.33$ kbar. На рис. 3.2.1.1 и рис. 3.2.1.2 приведены примеры влияния одноосного сжатия на температурную зависимость сопротивления образцов керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в области сверхпроводящего перехода и на их вольт-амперные характеристики при 77 К. Видно, что при сжатии наблюдается смещение кривых $\rho(T)$ в сторону высоких температур, а кривых $V(J)$ в сторону больших токов. Исключение составила керамика с очень низким $J_c \approx 3$ А/см², для которой смещение ВАХ не было обнаружено (погрешность определения смещения была 0.3 А/см²). Поскольку давления, соответствующие использованным нами нагрузкам, невелики, то мы могли

обнаружить при погрешности $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ К в измерениях T_c максимальные величины $dT_c/dP \approx 10^{-1}$ К/кбар (или $dT_c/T_c dP \approx 10^{-3}$ кбар $^{-1}$), что находится в хорошем согласии со значениями $dT_c/T_c dP \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ кбар $^{-1}$, приводимыми в литературе для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ керамик при гидростатическом сжатии [31].

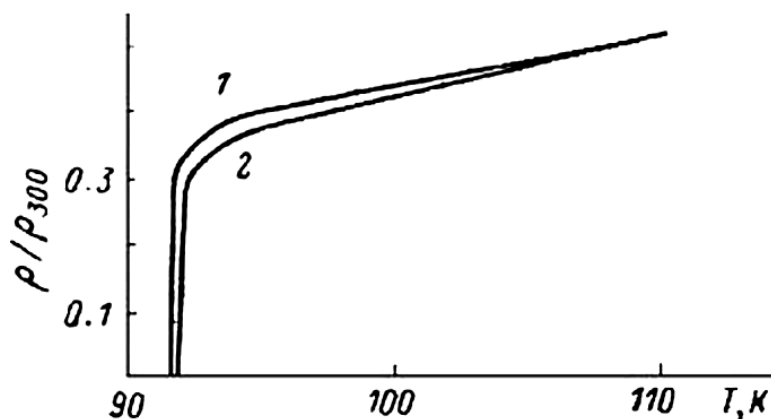


Рис. 3.2.1.1. Зависимость относительного удельного сопротивления керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от температуры без нагрузки (1) и при сжатии $\sigma=100$ МПа (2).

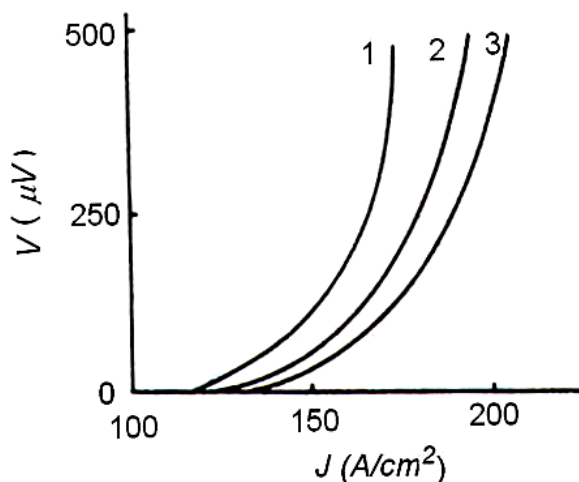


Рис. 3.2.1.2. Влияние сжимающей нагрузки на ВАХ керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. σ , МПа: 0 – (1), 10 – (2), 40 – (3).

Максимальное смещение критического тока $\Delta J_c = 2.5$ А/см 2 показала керамика с максимальным током $J_c = 120$ А/см 2 (см. таблицу 3.2.1.1). Как следует из наших данных, абсолютное изменение критического тока для керамик, где оно было обнаружено, в первом приближении растет с его величиной. Однако, как видно из таблицы 3.2.1.1, относительное изменение критического тока $\Delta J_c/J_c$ и коэффициент его чувствительности к напряжению $k_c = \Delta J_c/(J_c \Delta \sigma)$ увеличиваются с уменьшением J_c . Сдвиг ВАХ под действием

нагрузки определяется не только изменением критического тока, но и крутизны ВАХ. Поэтому в качестве характеристики сдвига ВАХ под нагрузкой в таблице также сравниваются значения смещения ΔJ и коэффициент токовой чувствительности к напряжением $k=\Delta J/(J\Delta\sigma)$ в области линейной (или близкой к линейной) зависимости $V(J)$ (для $V=500$ μV , при сжимающих напряжениях в образце $\sigma=50$ МПа). Значения k для различных керамик лежат в области $2-5$ GPa^{-1} (таблица 3.2.1.1).

Таблица 3.2.1.1. Характеристики смещения ВАХ при сжатии для керамик $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с различными критическими токами.

J_c , A/cm ²	ΔJ_c , A/cm ²	$\Delta J_c/J_c, \%$	$\Delta J_c/(J_c\Delta\sigma)$, GPa^{-1}	dJ_c/dP , A/(cm ² GPa)	dV/dJ , m Ω cm ²	ΔJ , A/cm ²	$\Delta J/(J\Delta\sigma)$, GPa^{-1}
120	2.5	2	0.4	150	22	45	5.0
47.5	2.0	4.2	0.8	114	35	3.0	3.2
38	2.0	5.0	1.0	120	45	3.0	---
8.7	1.0	11.0	2.2	60	80	2.5	2.3
3.1	0	0	0	0	200	0	---

Примечание. ΔJ_c измерена при $\sigma=50$ МПа, dV/dJ при $\sigma=0$, а ΔJ при $V=500$ μV , $\sigma=50$ МПа.

Следует подчеркнуть, что эффекты нагрузки на ВАХ ВТСП керамики имеют место только при температурах ниже T_c . Нагружение образцов в нормальном состоянии как при комнатной температуре, так и при 95 К, показали полное отсутствие эффекта нагрузки в этих случаях [169]. Таким образом, механические напряжения действуют на ВАХ образцов, только тогда, когда они находятся при температурах ниже T_c , так что их сопротивление меньше, чем в нормальном состоянии. Изменение последовательности приложения тока и нагрузки не влияет на результат.

В гранулированных ВТСП системах величина критического тока, а, следовательно, и ее изменение под действием нагрузки, лимитируются наиболее слабыми в структуре керамики связями (зернограницными контактами), участвующими в формировании перколяционных путей для критического тока. Наклон ВАХ (dV/dJ) в ее линейной части фактически характеризует дифференциальное удельное сопротивление сетки межзеренных контактов (границ зерен), участвующих в переносе транспортного тока [53, 239]. Тогда крутизна ВАХ и ее изменение под действием нагрузки будут определяться главным образом всеми слабосвязанными границами, т.е. границами, число и свойства которых описываются левой ветвью распределения границ по силе связи (определяемой, в свою очередь, толщиной и степенью дефектности структуры).

Примечательно, что для исследованных стехиометрических YBCO керамик эффект одноосного сжатия на критический ток (коэффициент чувствительности критического

тока к напряжению $k_c = \Delta J_c / (J_c \Delta \sigma)$) выражен больше для образцов, обладающих меньшими значениями критического тока, т.е. в образцах, имеющих соответственно более слабые зернограничные связи. Исключение составили только совсем плохие керамики с предельно низкими величинами критического тока ($J_c \approx 3 \text{ A/cm}^2$). Отсутствие эффекта нагрузки в последних может быть связано с тем, что протекание сверхпроводящего тока в них происходит лишь по остаточным единичным сильно связанным мостикам, воздействие нагрузки на которые пренебрежительно мало. Таким образом, можно полагать, что различный по величине эффект влияния механической нагрузки на T_c и J_c связан с тем, что в структуре со слабыми связями она действует одновременно на разные структурные компоненты: на S -фазу кристаллитов (зерен), в основном определяющую T_c , и на зернограничные слабые связи SIS или SNS (фактически на I - или N - фазу), свойства которых характеризуют J_c .

Чтобы проверить возможное критическое воздействие пористости на эффект нагрузки, влияние механических напряжений на J_c и ВАХ изучалось также на специально приготовленных однофазных керамиках $Y_{1-x}Er_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с разными значениями x от 0 до 1, обладающих высокой плотностью, близкой к теоретической [240]. Приготовление керамики производилось по специальной методике [172], представленной в разделе 2.1. Плотность критического тока полученных керамик составляла $70\text{-}90 \text{ A/cm}^2$, критическая температура $T_c = 91\text{-}92 \text{ K}$. В результате было установлено, что эффект механических напряжений (увеличение J_c и уменьшение электрического сопротивления R при $J > J_c$) наблюдается на всех керамиках, несколько возрастая с увеличением x . Значения коэффициента чувствительности критического тока к сжимающим напряжениям $k_c = \Delta J_c / (J_c \Delta \sigma)$, измеренные при $\sigma = 25 \text{ МПа}$, для разных случаев находятся примерно в пределах $1\text{-}2 \text{ GPa}^{-1}$ (таблица 3.2.1.2) и сравнимы со значениями, полученными для Y123 керамик (таблица 3.2.1.1).

Таблица 3.2.1.2. Значения коэффициента $k_c = \Delta J_c / J_c \sigma$ для образцов $Y_{1-x}Er_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, измеренные при $\sigma = 25 \text{ МПа}$.

x	$\Delta J_c / J_c \sigma, \text{ GPa}^{-1}$
0	0.9
0.25	1.3
0.5	1.9
1.0	2.0

Подобный эффект одноосного сжатия на ВАХ мы наблюдали и на висмутовых керамиках $\text{Bi}_{1/85}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_y$ [173], критическая температура T_c которых, определенная по температурной зависимости электросопротивления, составляла 94-97 К при ширине перехода $\Delta T \approx 25$ К. На рис. 3.2.1.3 приведены ВАХ, полученные на данных керамиках при различных сжимающих напряжениях. Видно (кривые I , I' , I'' на рис. 3.2.1.3), что для висмутовой керамики также наблюдается воздействие критического тока и смещение ВАХ в сторону больших токов. Величина эффекта $dJ_c/(J_c d\sigma) \approx 0.8 \text{ GPa}^{-1}$ для висмутовых керамик сравнима с таковой для иттриевых керамик.

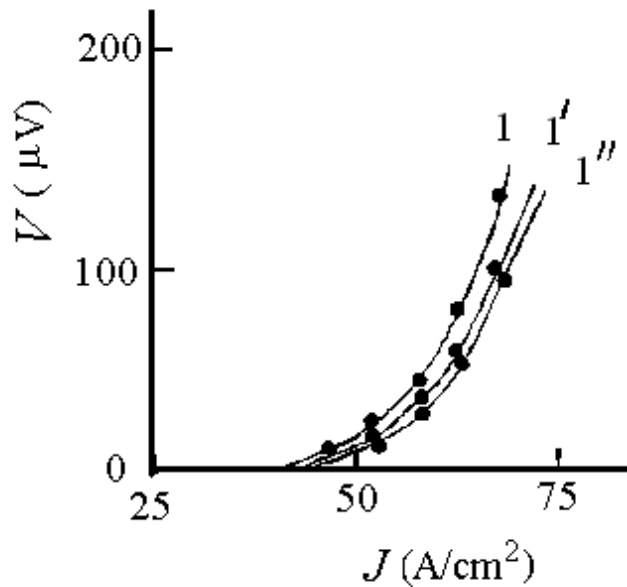


Рис. 3.2.1.3. Вольт-амперные характеристики керамики $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_y$. Напряжение σ , МПа: 0 (I), 33 (I'), 66 (I'').

Примечательно, что как изменение критического тока $\Delta J_c/J_c$ (рис. 3.2.1.4а), так и относительный сдвиг $\Delta V/V$ ВАХ в ее линейной области (рис. 3.2.1.4б), определяющий фактически изменение сопротивления $\Delta R/R$, увеличиваются с величиной приложенного напряжения σ нелинейно, приближаясь к насыщению при $\sigma \geq 50$ МПа, для всех исследованных видов керамик. Видно, что относительное изменение критического тока под действием сжимающих напряжений выше у YBCO керамик с более низкими критическими токами, в то время как для изменения $\Delta V/V$ подобной четкой зависимости не прослеживается.

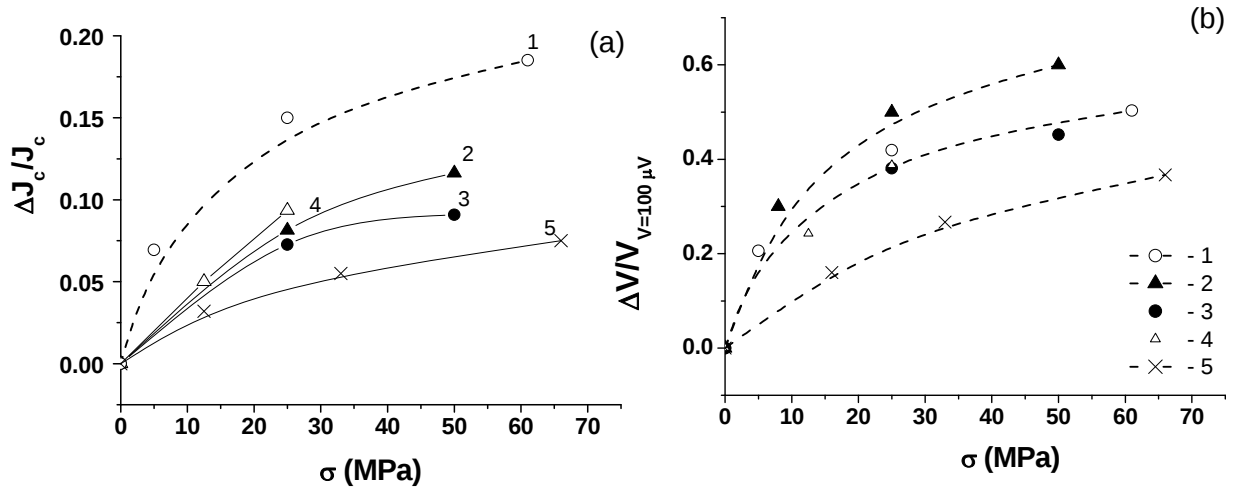


Рис. 3.2.1.4. Относительное изменение плотности критического тока $\Delta J_c/J_c$ (a) и относительный сдвиг ВАХ $\Delta V/V$ в точке $V=100 \mu V$ линейной области ВАХ при $I=\text{const}$ (b) под действием одноосного сжимающего нагружения в зависимости от величины напряжения σ для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ керамик, имеющих различную величину J_c , A/cm^2 : 40 (кривая 1), 86 (кривая 2), 110 (кривая 3), а также для $Y_{0.75}Er_{0.25}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ с $J_c=80 A/cm^2$ (кривая 4) и для $Bi_{1.85}Pb_{0.35}Sr_{1.9}Ca_{2.1}Cu_{3.1}O_y$ с $J_c=40 A/cm^2$ (кривая 5).

3.2.2. Влияние знака деформации.

Для выяснения влияния знака деформации на токовые характеристики, ток пропускался вдоль оси сжатия (рис. 3.2.1a) и в поперечном направлении (рис. 3.2.1b) [26,237]. Коэффициент Пуассона ν , определяющий величину поперечной деформации, для керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при 77 К равен 0.173 [236]. На рис. 3.2.2.1 приведены ВАХ для одной из керамик без нагрузки и с $\sigma=50$ МПа при пропускании тока в направлении оси сжатия и в поперечном направлении. Для разных вариантов пропускания тока шаровая компонента тензора напряжений одна и та же, однако смещение ВАХ различно по знаку. Оно коррелирует не с напряжением, а с деформацией в направлении тока: если деформация растягивающая, то смещение происходит в сторону меньших токов; если сжимающая, - в сторону больших токов. Для деформации сжатия смещение ВАХ примерно в 4 раза больше, чем для деформации растяжения, что близко к соотношению деформаций $\epsilon_{\perp}=\nu\epsilon_{//}=0.173\epsilon_{//}$, т.е. величина смещения ВАХ оказалась пропорциональной величине деформации: $\Delta J_c^{\perp} / \Delta J_c^{\parallel} \approx -\nu$

Еще одним косвенным подтверждением связи смещения ВАХ со знаком деформации являются опыты с разгрузкой и повторным нагружением образцов (рис. 3.2.2.2). Оказалось, что если сразу после разгрузки снять ВАХ, то она не совпадает с измеренной до нагружения (опыты проводились при нагружении и пропускании тока в одном направлении). ВАХ после разгрузки и при повторном нагружении располагалась

левее исходной кривой и кривых первого нагружения, что соответствует присутствию растягивающих деформаций. Полученный результат легко объяснить, если использовать схему возникновения остаточных напряжений в цикле нагрузка-разгрузка [241]. При нагружении сжатием смещение ВАХ происходит из-за локальной деформации слабосвязанных областей керамики (границ зерен). После разгрузки они должны приобрести остаточные напряжения (деформации) противоположного знака, скомпенсированные небольшим остаточным сжатием остальных частей керамики, не оказывающих влияния на ВАХ. Появлением локального растяжения на слабых связях при разгрузке можно, с нашей точки зрения, объяснить наблюдаемое на опыте несовпадение ВАХ после разгрузки с исходной кривой.

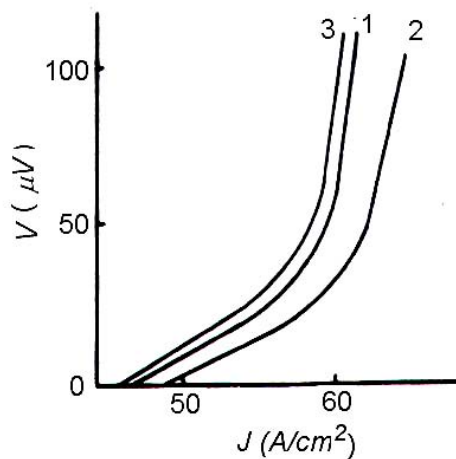


Рис. 3.2.2.1. Влияние знака деформации на ВАХ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ керамики. σ , МПа: 0 (1), 50 (2 – сжатие, 3 – растяжение).

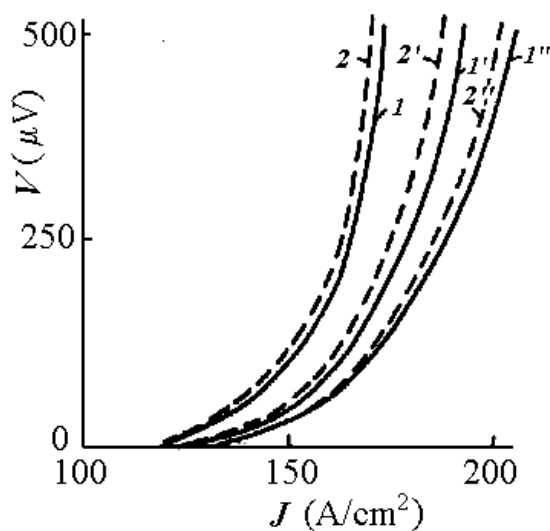


Рис. 3.2.2.2. ВАХ керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при направлении тока вдоль оси сжатия при разных σ , МПа: 1, 2 - 0; 1', 2' - 10; 1'', 2'' - 40; 2, 2', 2'' - измерения после предварительного сжатия образца до $\sigma=40$ МПа.

Таким образом, при исследовании ВАХ под нагрузкой обнаружено, что ее смещение определяется не гидростатической компонентой тензора напряжений P , а нормальной деформацией в направлении тока (ее величиной и знаком). Представляется поэтому более правильным производные по давлению, например dJ_c/dP , заменить на производные по деформации $dJ_c/d\varepsilon$. В нашем случае $dJ_c/dP=150 \text{ A}/(\text{cm}^2\cdot\text{GPa})$ (см. таблицу 3.2.1.1) соответствует $dJ_c/d\varepsilon=5\cdot 10^3 \text{ A}/\text{cm}^2$. Однако для удобства сравнения полученных результатов с ранее имеющимися в научной литературе для гидростатического сжатия здесь и далее будем относить изменение токовых характеристик и сопротивления к механическим напряжениям или к их гидростатическим компонентам.

Известно, что критический ток J_c и ВАХ керамических ВТСП материалов определяются слабыми связями. Это и служит причиной сильных зависимостей этих характеристик от давления. Теоретическое рассмотрение влияния одноосного сжатия на критический ток и сравнение с нашими результатами было предложено Е.З Мейлиховым в [24]. Предложенная модель [24] учитывает структурные особенности ВТСП-керамик и позволяет понять природу анизотропии их критического тока, возникающую при одноосном сжатии. Эффект нагрузки связывается с изменением под действием давления свойств слабых межгранульных связей, вызванным деформацией межгранульных «прослоек» и самих гранул в области их контактов. При рассмотрении «реакции» межгранульных контактов на давление в [24] исходили из задачи о соприкосновении шаров радиуса R , сдавливаемых внешней силой F [242]. В этом случае радиус круговой области контакта r и «сплющивание» (изменение расстояния между центрами соприкасающихся шаров) h равны:

$$r = \alpha(FR)^{1/3} = \alpha RP^{1/3}, h = 2h^2(F^2/R)^{1/3} = 2\alpha^2 RP^{2/3}, \quad (3.2.2.1)$$

где $P = F/R^2$ – эффективное давление; $\alpha = \left[\frac{3(1-\nu^2)}{4E} \right]^{1/3}$, E – модуль Юнга.

Для керамик, полученных спеканием при высоких температурах, следует учитывать, что даже в отсутствие внешнего давления шары – «гранулы» уже деформированы (например, за счет термических напряжений) и область их контакта характеризуется начальным радиусом $r_0 = \alpha RP_0^{1/3}$ и начальным сплющиванием $h_0 = 2\alpha^2 RP_0^{2/3}$.

ВТСП керамика рассматривается в [24] как совокупность соприкасающихся друг с другом сверхпроводящих сфер – «гранул», области контактов которых образуют слабые связи, определяющие критический ток такой керамики. В рассматриваемой модели авторы исходили из SNS типа слабых связей, для которых критический ток i_c определяется полной площадью контакта (при условии $r \leq \lambda_J$, где $\lambda_J \sim 10 \mu\text{m}$ –

джозефсоновская глубина проникновения магнитного поля) и толщиной «прослойки» из нормального металла d_N [65]:

$$i_c = r^2 \exp(-d_N/\xi_N), \quad (3.2.2.2)$$

где ξ_N – длина когерентности в нормальном металле за счет эффекта близости. Тогда изменение величины критического тока под действием давления определяется выражением [24]

$$\frac{\Delta i_c}{i_c} = 2 \left(\frac{\Delta r}{r} \right) - \left(\frac{d}{\xi_N} \right) \cdot \left(\frac{\Delta d}{d} - \frac{\Delta \xi_N}{\xi_N} \right), \quad (3.2.2.3)$$

которое связано с изменением Δr размера контактной области, толщины Δd_N нормальной прослойки и длины когерентности $\Delta \xi_N$. Существуют различные точки зрения по поводу того, какая из этих причин является определяющей. Например, в [134] утверждается, что основной вклад в изменение i_c дает изменение d_N , а в [243] отмечается, что изменение d_N корректно рассматривать только при условии $d_N/\xi_N \geq 1$, которое для достаточно «хороших» керамик не выполняется. По-видимому, определяющий параметр может быть различным в зависимости от конкретного случая. В [24] рассмотрен случай, в котором за определяющий параметр взято изменение площади межгранульных контактов. В отличие от всестороннего сжатия, когда деформация изотропной нетекстурированной керамики изотропна, одноосное сжатие P приводит к анизотропной деформации $\varepsilon(\varphi)$, величина которой зависит от угла φ между направлением одноосного сжатия и направлением деформации [244]:

$$\varepsilon(\varphi) = \frac{P_\varphi}{E}, \quad P_\varphi = [(1+\nu)\cos^2\varphi - \nu]P. \quad (3.2.2.4)$$

В соответствии с этим соотношением одноосное сжатие сопровождается растяжением в поперечном сжатую направлении. Полагая, что локальная деформация сжатия в контакте приводит к его сплющиванию, было найдено выражение, определяющее критический ток i_{cp} контакта при внешнем давлении $P \ll P_1$:

$$i_{cp}(\varphi^*) \cong i_c \left\{ 1 + [(1+\nu)\cos^2\varphi^* - \nu] \frac{P}{P_1} \right\}, \quad (3.2.2.5)$$

здесь φ^* – угол между направлением одноосного сжатия и нормалью к плоскости контакта, $P_1 = P_0(2E/3P_0)^{1/3}(1-\nu^2)^{2/3}$.

Предполагая степенной характер (выражение (1.3.6) функции распределения критических токов различных контактов и вводя угол $\Delta\alpha$, характеризующий среднее отклонение токовых траекторий от среднего направления тока, для токов, протекающих вдоль и поперек направления сжатия, были получены выражения:

$$I_c(P // I) = I_c(0) \left\{ 1 + \left[1/2(1 + \nu) \left(1 + \frac{\sin 2\Delta\alpha}{2\Delta\alpha} \right) - \nu \right] \frac{P}{P_1} \right\} \quad (1),$$

$$I_c(P \perp I) = I_c(0) \left\{ 1 + \left[1/4(1 + \nu) \left(1 - \frac{\sin 2\Delta\alpha}{2\Delta\alpha} \right) - \nu \right] \frac{P}{P_1} \right\} \quad (2). \quad (3.2.2.6)$$

Поскольку в ВТСП керамике токовые траектории имеют сложный характер, то в случае сильной извилистости токопроводящих путей теоретически в принципе может реализоваться ситуация, что для тока, текущего вдоль направления сжатия, определяющим окажется вклад от растягиваемых слабых связей. Как было рассчитано в [24], такая ситуация может возникнуть, когда средний угол отклонения $\langle \Delta\alpha \rangle$ токовых путей от направления транспортного тока удовлетворяет соотношению $\langle \Delta\alpha \rangle > (6\nu)^{1/2}$. Однако в нашем случае обычных нетекстурированных ВТСП керамик для тока, пропускаемого вдоль направления сжатия, определяющим является вклад от сжимаемых слабых связей, и, наоборот, для тока в перпендикулярном направлении - от растягиваемых связей [24].

Согласно (3.2.2.6) отношение изменения критических токов вдоль и поперек направления одноосного сжатия описывается выражением

$$\frac{\Delta I_c(P \perp I)}{\Delta I_c(P // I)} = \frac{(1 - 3\nu) - (1 + \nu) \left(\frac{\sin 2\Delta\alpha}{2\Delta\alpha} \right)}{2 \left[(1 - \nu) + (1 + \nu) \left(\frac{\sin 2\Delta\alpha}{2\Delta\alpha} \right) \right]}. \quad (3.2.2.7)$$

Произведенные оценки показали, что при $0 < \Delta\alpha \leq 30^\circ$ рассматриваемое отношение (3.2.2.7) не чувствительно к величине $\Delta\alpha$ и приблизительно равно $-\nu$. Наши эксперименты [169,237], выполненные на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ керамике (с критическим током $J_c(77\text{K}) \approx 10^2 \text{ A/cm}^2$) показали именно такое соотношение $\Delta J_c^\perp / \Delta J_c^\parallel \approx -\nu$. Отсюда можно заключить, что извилистость токовых путей в данной керамике невелика ($\Delta\alpha \leq 30^\circ$).

Данная модель дает качественное и некоторое полуколичественное объяснение ряду экспериментальных результатов, однако, фактически она не вскрывает реальных физических факторов, определяющих изменение величины критического тока слабой связи под действием механического нагружения. Она также не рассматривает влияние нагрузки на ВАХ керамик. Для выявления параметров слабых связей, определяющих изменение J_c и ВАХ под нагрузкой, представляется важным изучать эффект нагрузки в керамиках с различными структурными особенностями.

3.2.3. Зависимость эффекта нагрузки от структурных особенностей ВТСП керамик.

Поскольку в гранулированных системах - ВТСП керамиках - изменение J_c при механическом нагружении обусловлено воздействием последнего на слабые связи, представляло интерес проследить за изменением эффекта механического нагружения, вводя такие изменения в структуру керамик, которые могли бы приводить в первую очередь к изменению структуры совокупности границ зерен. Для этой цели нами были приготовлены и исследованы иттриевые керамики стехиометрического состава 1:2:3 (Y123 керамики) с различными размером зерна и пористостью [171], с отклонением от стехиометрии в катионном составе [170], с пониженным содержанием кислорода вследствие специальной обработки водородом [183], а также иттриевые и висмутовые керамики, легированные серебром [169,173]. В каждом отдельном случае поведение керамики с некоторой введенной особенностью сравнивалось с поведением исходной (реперной) Y123 керамики, на базе которой вводились структурные изменения.

Y123 керамики с разными размером зерна и пористостью. Исследовались керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, при получении которых исходное количество Y, Ba и Cu строго соответствовало стехиометрическому, но условия изготовления керамик были различными, что позволяло получить три серии образцов (А, В и С) с различной величиной зерна и степенью пористости [171]. Детали методики приготовления образцов описаны в разделе 2.1. Все три серии образцов были практически однофазными и соответствовали соединению Y123. Лишь в некоторых образцах в незначительном количестве присутствовала фаза CuO.

На рис. 3.2.3.1. приведены распределения по размерам зерен для А, В и С керамик, которые были определены по фотографиям микроструктуры, полученным на шлифах с помощью оптического микроскопа.

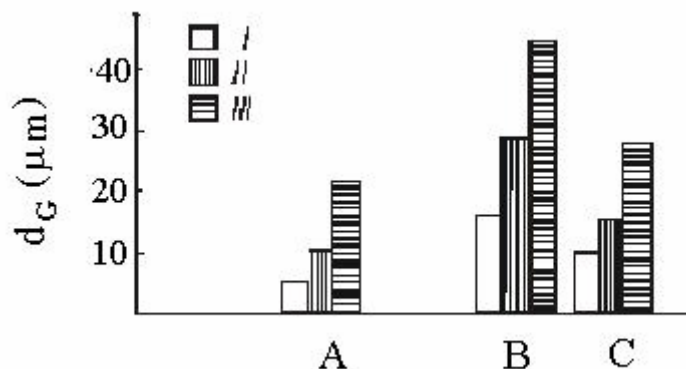


Рис. 3.2.3.1. Распределения по размерам зерен для керамик А, В и С. I -10, II – 50, III -90%.

Типичные картины микроструктуры образцов всех трех серий представлены на рис. 3.2.3.2, а их характеристики - в таблице 3.2.3.1. Для образцов типа А характерна большая

пористость (соответственно этому низкая плотность), зерна почти равноосны, и лишь иногда встречаются вытянутые в одном направлении зерна, средний размер зерна составлял 10 μm . Образцы типа В имеют меньшую пористость и большую плотность, зерна резко неравноосны – один из размеров превышает другой в 4-5 раз, преобладают крупные зерна с наибольшими размерами 30-40 μm , однако встречаются и более мелкозернистые участки с размерами зерен 15-20 μm . Структура образцов типа С внешне напоминает предыдущую, но с малым числом пор (эти образцы имеют максимальную плотность (табл. 3.2.3.1)) и более мелким зерном, чем В. Распределение зерен по размерам узкое, средний их размер 15 μm . Зерна в основном вытянутые. Таким образом, зерна в образцах типа С по размерам занимают промежуточное положение между А и В.

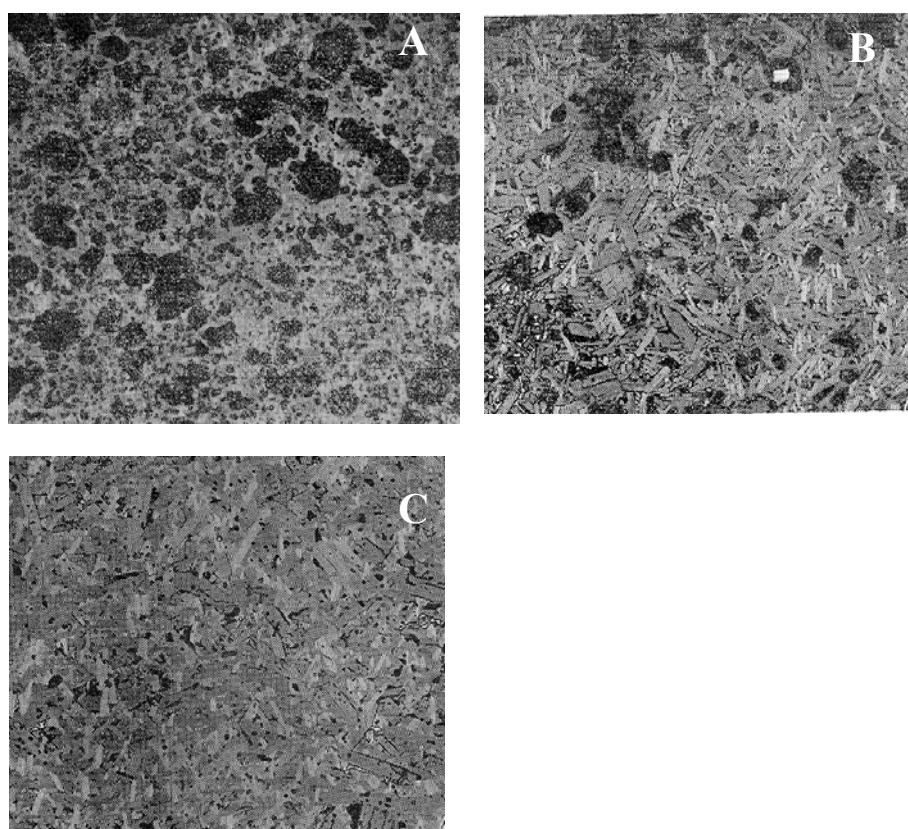


Рис. 3.2.3.2. Микроструктура образцов керамик $\text{Y}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ типа А, В и С. X200.

Таблица 3.2.3.1. Характеристики исследуемых образцов Y123 разных серий.

Керамика	Средний размер зерна (μm)	Плотность (g/cm^3)	Критическая температура окончания перехода, T_c (К)	Температура, соответствующая середине перехода, $T_{c1/2}$ (К)
А	10	4.79	89	90
В	30	5.64	85.5	87.5
С	15	5.95	86	86.5

На рис. 3.2.3.3 приведены температурные зависимости удельного сопротивления керамик в области сверхпроводящего перехода. Наибольшая ширина сверхпроводящего перехода ($\Delta T_c \approx 4$ К) наблюдается у образцов серии В, что, по-видимому, связано с наличием областей с зернами разного размера и, следовательно, высоким уровнем внутренних напряжений и дефектов структуры. Для образцов типа А ΔT_c составляет 2 К, а для типа С – 1 К. Величина T_c наибольшая для образцов серии А. Можно полагать, что ширина перехода для всех керамик определяется внутренними напряжениями, судить о которых в первом приближении можно по ширине распределения зерен по размерам. Величина же T_c в основном определяется содержанием кислорода и равномерностью его распределения по объему керамики, чему в немалой степени способствует пористость, наибольшая, как уже отмечалось, в керамике типа А.

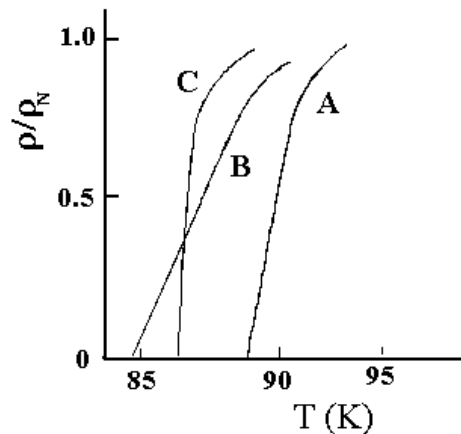


Рис. 3.2.3.3. Температурные зависимости относительного удельного сопротивления вблизи сверхпроводящего перехода керамик $Y_{a_2}Cu_3O_{7-\delta}$ типа А, В и С.

Предположение о роли внутренних напряжений в формировании свойств ВТСП проверялось нами также при сравнении спектров скоростей неупругих деформаций $\dot{\epsilon}(T)$ керамик А, В и С (рис. 3.2.3.4). Оказалось, что характерный максимум скорости неупругой деформации вблизи T_c (обсуждаемый подробно в раздел 3.1.2) у керамик С узкий и находится в области сверхпроводящего перехода $\rho(T)$; у керамики А имеется сателлит при $T > T_c$, но первый пик также находится в области сверхпроводящего перехода $\rho(T)$; у керамики В – пик вблизи T_c тройной, а $\rho(T)$ имеет широкую область перехода.

Таким образом, для разных керамик наблюдается корреляция между структурой, характеристиками пика $\dot{\epsilon}(T)$ при T_c и свойствами сверхпроводящего перехода. Объяснить такую корреляцию можно следующим образом. В керамике типа В самые крупные зерна и широкое распределение их по размерам, зерна неравноосные. Это приводит к большому числу структурных дефектов (в том числе двойников и неоднородно распределенных кислородных вакансий). В результате сверхпроводящие свойства ухудшаются (табл.

3.2.3.1 и табл. 3.2.3.2), а деформационная способность материала увеличивается, причем, судя по спектру $\dot{\epsilon}(T)$, не только в области T_c . Так, для керамики В выше средний уровень скоростей деформации во всем интервале 77-300 К, а пик при $T \approx 270$ К – широкий и имеет наибольшую высоту. Образцы керамик А и С имеют более совершенную структуру, но получены разными способами и имеют разные структурные характеристики: у керамики А мельче зерно и больше пористость, т.е. более равномерное распределение кислородных вакансий. Поэтому T_c и J_c у нее выше, чем у керамики типа С, а деформационная способность ниже – амплитуды пиков при $T \approx T_c$ и $T \approx 270$ К и средний уровень скоростей деформации меньше.

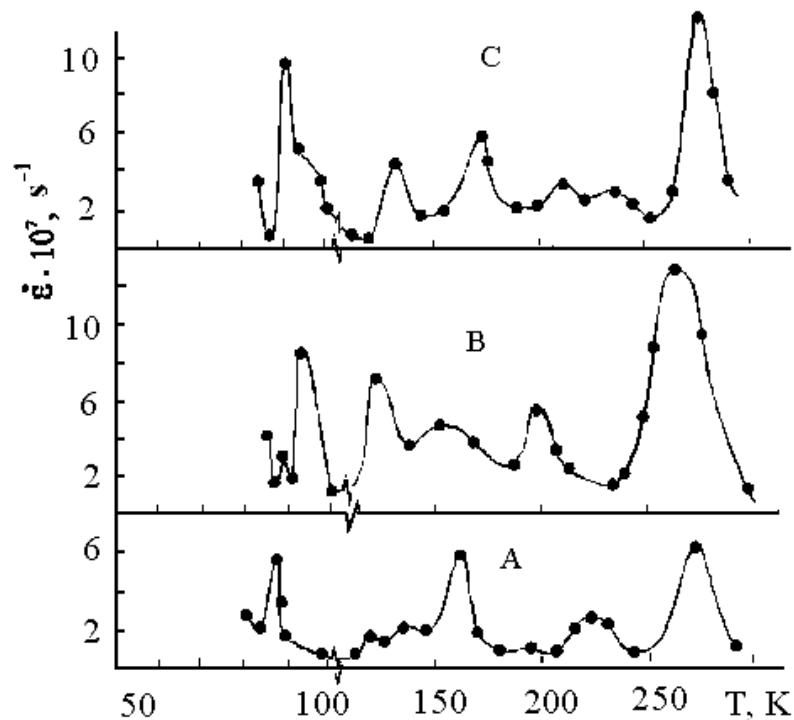


Рис. 3.2.3.4. Спектры скоростей малых неупругих деформаций керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$:

А – с большой пористостью и мелким зерном,

В - со средней пористостью и крупным зерном,

С - с малой пористостью и средним зерном.

На рис. 3.2.3.5 приведены ВАХ образцов керамик всех трех типов при разных значениях сжимающей нагрузки. В табл. 3.2.3.2 отдельно представлены значения J_c и их увеличение при сжатии. Видно, что максимальная величина J_c оказывается у керамики А, а минимальная – у В. Что касается влияния нагрузки на J_c , то у керамики с малым критическим током (тип В) абсолютное и относительное изменение J_c и смещение ВАХ под нагрузкой невелико. Изменение J_c под нагрузкой у керамик А и С одинаково, хотя величина k_c несколько выше в случае С.

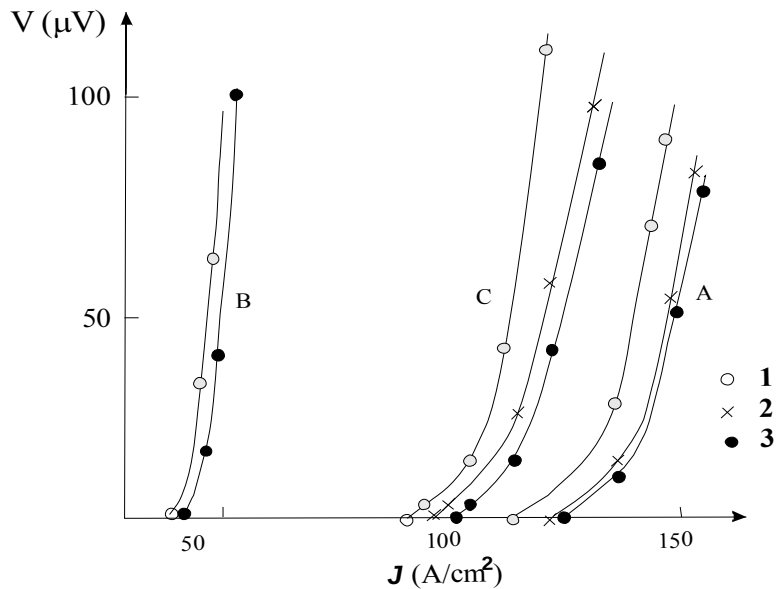


Рис. 3.2.3.5. ВАХ при сжимающих напряжениях $\sigma=0$ (1), 25 (2), 50 МПа (3).

Таблица 3.2.3.2. Плотность критического тока J_c , ее изменение ΔJ_c при сжатии и чувствительность критического тока к сжимающим напряжениям $k_c = \Delta J_c / (J_c \Delta \sigma)$, измеренные при $\sigma=50$ МПа для керамик типов А, В и С. $T = 77$ К.

Керамика	J_c , А/см ²	ΔJ_c , А/см ²	$k_c = \Delta J_c / (J_c \Delta \sigma)$, ГПа ⁻¹
А	110	10	1.8
В	41	1	0.5
С	86	10	2.3

Возрастание отношения $\Delta J_c / (J_c \Delta \sigma)$ характеризуется последовательностью В→А→С. Указанное соотношение свойств керамик трех типов не соответствует их расположению по критическому току J_c и нижней температуре сверхпроводящего перехода T_c (В→С→А) или обратному соотношению (А→С→В) по ширине перехода ΔT_c , совпадающему с расположением керамик по величине зерна. Таким образом, для изученных керамик можно сделать вывод, что свойства перехода (T_{co} , ΔT_c , J_c , поведение деформационного пика ϵ при T_c) коррелируют, а влияние на J_c и ВАХ механических напряжений не коррелирует с величиной зерна. Наглядно существование двух групп свойств с несовпадающей последовательностью их изменения для керамик типов А, В и С продемонстрировано в табл. 3.2.3.3.

Поскольку в первую группу входят свойства, определяемые как внутризеренным строением, так и границами зерен, то можно предположить, что для рассматриваемых структур в невозмущенном состоянии существует корреляция свойств самих зерен и их границ. Однако уже слабые механические нагрузки могут разрушить эту корреляцию, особенно если условия получения керамик сильно различались, как в нашем случае (см.

раздел 2.1). Воздействие нагрузки на токовые характеристики, по-видимому, объясняются их воздействием в первую очередь на границы зерен, а сильно различающиеся условия приготовления керамик могут влиять не только на размер зерна, но и на структуру всей совокупности границ зерен.

Таблица 3.2.3.3. Расположение керамик типов А, В и С в порядке возрастания (по стрелке) размера зерна, характеристик сверхпроводящего перехода и $k_c = \Delta J_c / (J_c \Delta \sigma)$ (при $\sigma = 50$ МПа).

d_G	ΔT_c	T_c	J_c	$k_c = \Delta J_c / (J_c \Delta \sigma)$
 А С В	А С В	В С А	В С А	В А С

Влияние структуры - отклонение от стехиометрии 123. Комплексные исследования [245,246] с использованием дифрактометрии, электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии показывают присутствие небольшого количества вторичных фаз типа Y_2BaCuO_5 ('211' - зеленая фаза), $BaCuO_2$ и CuO даже в образцах, приготовленных с исходным стехиометрическим соотношением 1:2:3=Y:Ba:Cu. Тем более, некоторое небольшое заданное отклонение от стехиометрии при изготовлении керамик может привести к большему количеству вторичных фаз и повлиять на структуру границ зерен и результирующий межзеренный критический ток.

В работе [170] мы выполнили систематическое исследование влияния нагрузки на J_c и ВАХ YBCO керамики, полученной стандартным методом твердотельной реакции (см. раздел 2.1) из смеси исходных окислов Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO , взятых в пропорциях, соответствующих некоторой степени отклонения от стехиометрии 1:2:3 для катионного соотношения Y:Ba:Cu. Соотношения исходных компонентов и номинальные составы полученных образцов приведены в таблице 3.2.3.4. На рис. 3.2.3.6. наглядно представлены данные по отклонению составов образцов от стехиометрического соотношения 1:2:3. Рентгеноструктурный анализ показал, что только образец N9 оказался однофазным, в то время как дифракционные картины других образцов обнаруживали присутствие вторичных фаз. Некоторое количество зеленой '211' фазы и CuO присутствовало в образцах N4 и N7, а также $BaCuO_2$ - в образцах N4 и N5. Незначительное количество Y_2O_3 , близкое к чувствительности метода, было обнаружено в образцах 4 и 5.

Таблица 3.2.3.4. Соотношения исходных компонентов и номинальные составы образцов.

No.	Y ₂ O ₃	BaCO ₃	CuO	YBaCuO
1	13.76	51.90	34.34	Y _{0.85} Ba _{1.83} Cu ₃ O _x
2	18.34	49.14	32.51	Y _{1.19} Ba _{1.82} Cu ₃ O _x
3	2.51	56.29	31.20	Y _{0.85} Ba _{2.18} Cu ₃ O _x
4	16.75	53.56	29.69	Y _{1.19} Ba _{2.17} Cu ₃ O _x
5	12.13	54.81	33.06	Y _{0.78} Ba _{2.01} Cu ₃ O _x
6	18.37	50.92	30.71	Y _{1.27} Ba _{2.01} Cu ₃ O _x
7	16.45	49.46	34.09	Y _{1.02} Ba _{1.76} Cu ₃ O _x
8	14.41	55.71	29.87	Y _{1.02} Ba _{2.26} Cu ₃ O _x
9	15.36	52.79	31.84	Y _{1.02} Ba _{2.01} Cu ₃ O _x

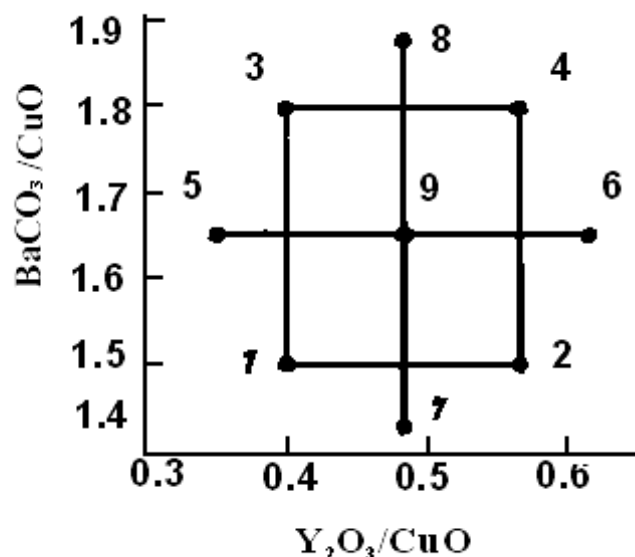


Рис. 3.2.3.6. Распределение образцов по степени номинального отклонения от стехиометрического состава.

Физические характеристики исследуемых соединений, такие как T_c , удельное электросопротивление при комнатной температуре ρ_{300} , а также сопротивление $\rho_{T \approx T_c}$ вблизи T_c (но $T < T_c$), J_c , наклон ВАХ в ее линейной области (дифференциальное сопротивление, характеризующее сопротивление зернограницной сетки, участвующей в переносе тока) и изменение ВАХ в точке $V=1$ мВ под действием внешнего одноосного сжатия с $\sigma=25$ МПа приведены в таблице 3.2.3.5. Последние три характеристики измерялись при 77 К.

Таблица 3.2.3.5. Параметры сверхпроводящего перехода в образцах различного состава.

No.	Температура, соответствующая середине СП перехода, $T_{c1/2}$ (K)	ρ_{300} (m Ω cm)	$\rho(T \approx T_c)$ (m Ω cm)	J_c (A/cm ²) при 77 K	$\rho_{diff} \approx dV/dJ$ (m Ω cm ²) при 77 K	ΔJ (A/cm ²) при $V=1$ mV и $\sigma=25$ MPa при 77 K
1	93	16	9	17	70	10
2	93.5	13	6.5	35	80	15
3	93.5	8	3.2	36	50	10
4	93	8	3.2	38	45	5
5	93.5	14	6	8.7	80	2
6	93.5	70	35	5.5	70	2
7	92.5	15	6	5	80	2.5
8	93.5	60	30	1	250	<1
9	93.5	5.5	1.7	40	12	17

На рис. 3.2.3.7 показаны температурные зависимости относительного электросопротивления для некоторых из исследованных образцов, имеющих соответственно самую низкую (N7), самую высокую (N9) и среднюю (N4) температуру перехода в сверхпроводящее состояние. Критические температуры T_c измерялись по середине высоты падения электросопротивления (таблица 3.2.3.5). Ширина перехода в сверхпроводящее состояние составляла 2-3 K. Температура перехода слабо зависит от вариации состава (таблица 3.2.3.4). Более значительную зависимость обнаруживают величины электросопротивления и критического тока, причем наименьшее сопротивление и наибольшее значение J_c показывает образец N9 со стехиометрическим 123 составом (таблица 3.2.3.5).

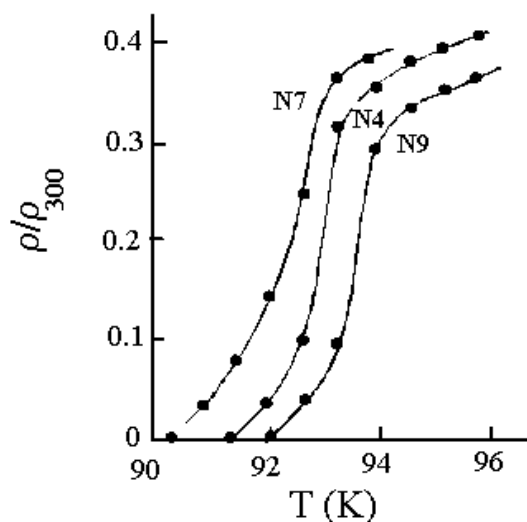


Рис. 3.2.3.7. Температурные зависимости относительного удельного сопротивления образцов различного состава вблизи сверхпроводящего перехода.

Образец N9 со стехиометрическим составом 123 окружен четырьмя образцами N1-4 (рис. 3.2.3.6), характеризующимися приблизительно одинаковым по абсолютной величине отклонением Ва-У от стехиометрического состава, и они показывают схожие параметры (J_c , ρ_{300} , ρ_{95} ; таблица 3.2.3.5). Образцы N5-8 имеют еще большее отклонение в составе Ва или У, что приводит к дальнейшему ухудшению параметров. Таким образом, чем больше отклонение от стехиометрии (даже по одному параметру), тем более слабыми сверхпроводящим транспортными свойствами обладает соединение. Одной из причин уменьшения критического тока в керамике с отклонением от 123 стехиометрии, может быть многофазность материала. Наши рентгеноструктурные исследования показали, что чем больше отклонение, тем больше число и объем вторичных фаз.

На рис. 3.2.3.8 приведены примеры исходных вольтамперных характеристик и их сдвиг под действием сжимающих напряжений для различных образцов, принадлежащих к этим условным трем группам. Наибольший критический ток и сдвиг ВАХ под действием сжимающей нагрузки обнаруживает стехиометрический образец N9. Образцы N1-4 из второй условной группы показывают более низкий критический ток и меньший, приблизительно одинаковый, сдвиг ВАХ под нагрузкой, а наименее чувствительными к нагрузке оказались образцы из третьей группы (N5-8), обладающие наименьшими значениями J_c . Уменьшение J_c и чувствительности ВАХ к сжимающей нагрузке в образцах с отклонением от стехиометрии наиболее вероятно объясняется в данном случае их многофазной природой. Наличие значительного количества вторичных фаз может приводить к неравномерному распределению напряжений (возникновению концентраторов напряжений на несверхпроводящих включениях и уменьшению нагрузки на ГЗ), что в свою очередь может приводить к уменьшению сдвига ВАХ таких образцов.

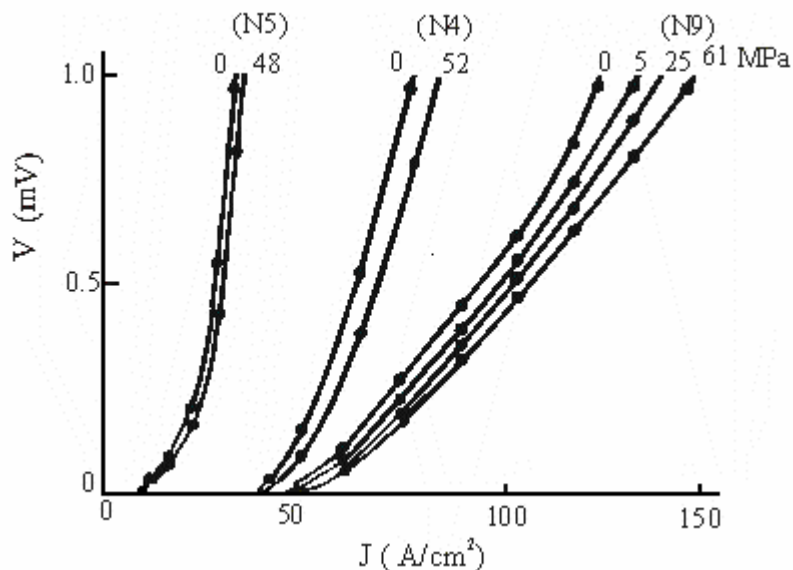


Рис. 3.2.3.8. Вольт-амперные характеристики образцов N4, N5 и N9 под нагрузкой.

Таким образом, для сверхпроводящей керамики системы Y-Ba-Cu-O отклонения от стехиометрического состава Y:Ba:Cu=1:2:3 по Y и Ba (10-20%) существенно сказываются на величине J_c , вольтамперной характеристике при 77 К и ее смещении под действием нагрузки. Менее чувствительной к составу оказалась величина T_c . Уменьшение J_c и чувствительности ВАХ к сжимающей нагрузке в образцах с отклонением от стехиометрии наиболее вероятно объясняются заметным присутствием в них вторичных фаз - многофазностью системы.

Эффекты нагрузки при легировании серебром. Известно, что легирование серебром может существенным образом влиять как на транспортный (межгранульный) ток, так и структуру ВТСП керамик (см. обзор литературы, раздел 1.7.2). Нами было проведено исследование эффекта нагрузки на J_c и ВАХ для исходных и легированных серебром керамик $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $Bi_{1/85}Pb_{0.35}Sr_{1.9}Ca_{2.1}Cu_{3.1}O_y$ [169,173]. Методика приготовления ВТСП керамик приведена в разделе 2.1. Критическая температура T_c у нелегированных иттриевых керамик составляла 90-93 К при $\Delta T \approx 2$ К, а у нелегированных висмутовых – 94-97 К при $\Delta T \approx 25$ К.

Для получения образцов с серебром готовые таблетки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ керамики снова перетирались с добавлением порошка либо $AgNO_3$ [169], либо мелкодисперсного металлического серебра [173] с несколькими промежуточными размалываниями и отжигами для достижения большей гомогенности керамик. Таким образом получалось две серии легированных серебром иттриевых керамик: серия А (добавка в виде $AgNO_3$) и серия В (добавка чистого мелкодисперсного Ag). Аналогичным образом производилось и легирование висмутовой керамики путем введения мелкодисперсного порошка металлического серебра [173]. Для установления влияния именно серебра на свойства керамики уделялось особое внимание изготовлению также контрольных нелегированных образцов, которые подвергались всем аналогичным операциям, но без добавления $AgNO_3$ или Ag.

На рис. 3.2.3.9 приведены зависимости T_c , критического тока при 77 К и его относительного изменения при сжатии для керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag_x$ (серия А) в зависимости от степени легирования x . В таблице 3.2.3.6 приводятся дополнительные характеристики смещения ВАХ под действием одноосного нагружения: коэффициент токовой чувствительности к напряжениям в линейной области ВАХ (при $V=0.5$ мВ и $\sigma=50$ МПа) и изменение сопротивления $\Delta R/R=\Delta V/V$, измеренные на той же базе ($V=0.5$ мВ, $\sigma=50$ МПа). Как видно, T_c имеет максимум (93 К) для состава с 4.2 wt.% Ag (керамика без Ag имеет $T_c=90.7$ К); J_c уменьшается от 120 (без Ag) до 34 А/см² (2.9 wt.% Ag), далее слегка возрастает и снова убывает; изменение критического тока и смещение ВАХ с

давлением заметно только у двух керамик - без Ag, где оно довольно значительно $\Delta J/(J\Delta\sigma)=4 \text{ GPa}^{-1}$ ($V=0.5 \text{ mV}$, $\sigma=50 \text{ MPa}$), и у керамики с 1.6 wt.% Ag, $\Delta J/(J\Delta\sigma)=0.6 \text{ GPa}^{-1}$. В YBCO керамиках с большим содержанием Ag эффект нагрузки полностью исчезает (таблица 3.2.3.6 и рис. 3.2.3.9). Аналогично, легирование серебром висмутовой керамики приводило к понижению величины критического тока и к подавлению эффекта механической нагрузки на критический ток и ВАХ (рис. 3.2.3.10); для нелегированных образцов $\Delta J_c/(J_c \Delta\sigma) \approx 0.8 \text{ GPa}^{-1}$ (при 50 МПа).

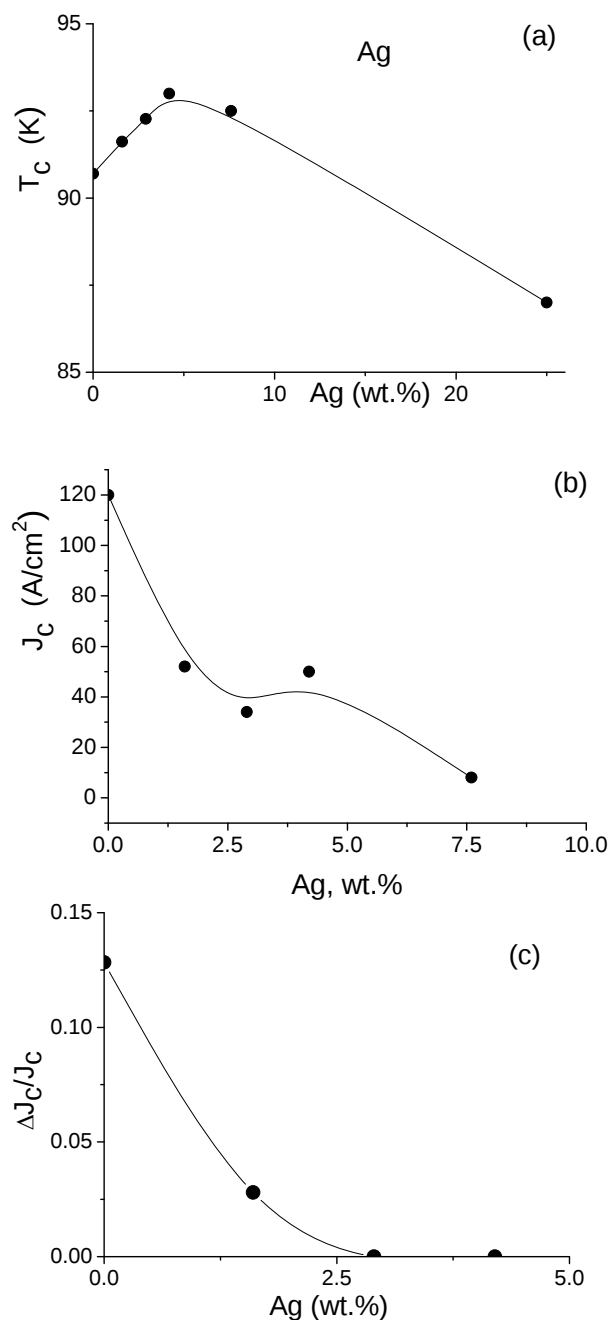


Рис. 3.2.3.9. Зависимости T_c (a), J_c (b) и $\Delta J_c/J_c$ при $\sigma = 50 \text{ MPa}$ (c) от содержания серебра в керамике YBa₂Cu₃O_{7-x}/Ag.

Таблица 3.2.3.6. Характеристики смещения ВАХ легированных серебром Y123 керамик при сжатии.

Образец	$J_c, \text{A/cm}^2$	$k = \frac{\Delta J}{J \Delta \sigma}, \text{GPa}^{-1}$	$\Delta R/R$
Y123	120	4.0	0.7
Y123+1.6wt.%Ag	52	0.6	0.1
Y123+2.9wt.%Ag	34	0	0
Y123+7.6wt.%Ag	8	0	0

Примечание. Токовая чувствительность k и изменение сопротивления $\Delta R/R$ измерены для $V=0.5 \text{ mV}$ и $\sigma=50 \text{ МПа}$.

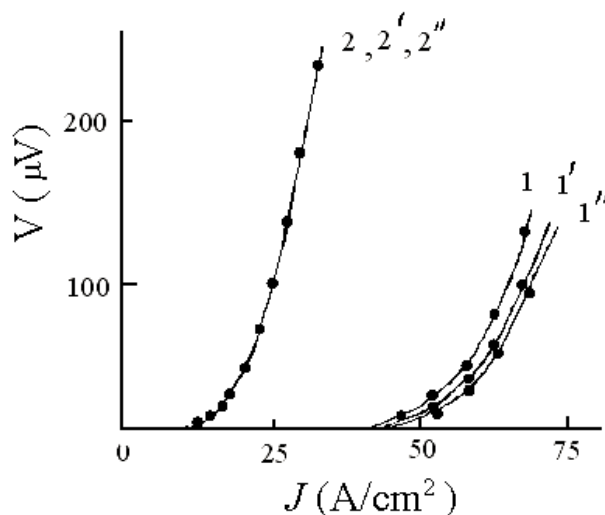


Рис. 3.2.3.10. Вольт-амперные характеристики керамики $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_y$. Напряжение, МПа: 0 (1, 2) 33 (1', 2''), 66 (1'', 2''); wt.% Ag: 0 (1, 1', 1''), 5 (2, 2', 2'').

Как уже отмечалось выше (раздел 1.7.2), изменение T_c при добавлении Ag в керамику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ исследовалось в ряде работ [148-152], однако полученные результаты носили противоречивый характер. Так, T_c могло не изменяться [148], возрастать при небольших добавках Ag [149] и уменьшаться при значительных (~10 wt.%) [150]. Авторы [149] считают, что Ag может замещать Cu в 123 решетке и в качестве доказательства приводятся рентгеновские данные об изменении параметра решетки при добавлении Ag. Присутствие некоторого количества Ag в решетке в нашем случае косвенно подтверждается монотонным ростом параметра c решетки (на ~0.15% для состава с 7.6 wt.% Ag [169]). Позже при номинальном легировании керамик на места меди ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$)), приготовленных в несколько отличных технологических условиях, методом локального EDX *in situ* в ТЕМ нами была найдена максимальная концентрация Ag в решетке $x_{\text{real}} \sim 0.03$ для номинального значения $x=0.4$ (что соответствует примерно 6 wt.%). При меньшем значении x , реальная концентрация серебра в решетке

была еще меньше [174] (см. раздел 4.1). Авторы [143] нашли предел растворимости серебра в 123 решетке, равный ~ 0.06 , он достигался уже при номинальной концентрации $x=0.1$. Таким образом, очевидно, что противоречивые в литературе данные по изменению T_c скорее всего связаны с различным содержанием Ag в 123 решетке, которое зависит от конкретных технологических условий (режимов термической и силовой обработок, методов введения допирующего элемента) приготовления керамик. В любом случае растворимость Ag в 123 решетке невелика. Наблюдаемое небольшое увеличение T_c при введении Ag (≤ 8 wt.%) с большой вероятностью объясняется внутренними (сжимающими) напряжениями [247], создаваемыми атомами Ag, находящимися в 123 решетке. Токовые характеристики, напротив, зависят от изменения структуры границ при введении Ag [248]. По-видимому, серебро входит также и в границы зерен исследуемых выше керамик. Методом локального EDX анализа *in situ* в ТЕМ с ультра малой пробой ~ 1 nm на образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) нами было показано (см. раздел 4.1), что серебро сегрегирует в очень узкой области (~ 1 nm) на чистых (свободных от выделения вторичных фаз) ГЗ, а также выпадает в виде преципитатов микронных размеров в зернах и в грязных ГЗ [174]. Исследование вблизи T_c температурных зависимостей $I_c(T)$ этих керамик показало, что совокупность границ зерен, определяющих (лимитирующих) межзеренный критический ток, ведет себя как SNS слабые связи в легированной серебром керамике и как SIS контакты в исходных нелегированных образцах (см. раздел 4.1). К подобному заключению пришли и авторы [145,146] при добавлении серебра к стехиометрическому соотношению 123 при изготовлении керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/2\text{wt.}\%\text{Ag}$.

Сложный ход зависимости $J_c(x)$ на рис. 3.2.3.9(b) можно объяснить изменением как соотношения чистых и грязных границ зерен, так и их структурного состояния. Дополнительным фактором может являться увеличение содержания вторичных несверхпроводящих фаз при увеличении степени легирования. При введении Ag количество чистых границ зерен увеличивается [174], однако при этом увеличивается и доля вторичных несверхпроводящих фаз [143,174] (см. раздел 4.1).

Эффект подавления легированием серебром влияния нагрузки на ВАХ не связан с понижением самой величины критического тока. Действительно, как видно из рис. 3.2.3.11, на котором в дополнение к вольт-амперным характеристикам YBCO серии А представлены таковые и для образцов серии В без нагрузки и под действием сжимающих напряжений 50 МПа (кривые 4, 4'), этот эффект может исчезать даже при неизменном в результате легирования значении J_c . По нашему мнению, наблюдаемое уменьшение эффекта нагрузки, как и полное его исчезновение при больших концентрациях Ag, в легированных керамиках обусловлено влиянием серебра на структурное состояние границ

зерен. Как будет показано в разделе 4.1, легирование серебром может приводить к увеличению доли чистых границ зерен и к сегрегации серебра в таких границах в очень узкой области (~ 1 nm), и именно такие границы определяют критический ток и ведут себя как SNS контакты. Известно, что критический ток таких контактов определяется выражением (1.2.7), то есть экспоненциально зависит от параметра $\zeta = d_N / \xi_N$, где d_N - толщина слоя нормального металла, ξ_N - длина когерентности в слое нормального металла. Если $\zeta \gg 1$, тогда даже относительно малые его вариации приводят к существенным изменениям критического тока через такие контакты слабой связи. Однако, как показано в работе [243], увеличение критического тока за счет уменьшения толщины контакта можно рассматривать лишь при условии выполнения соотношения $\zeta \geq 1$, которое в достаточно хороших керамиках не выполняется. Поскольку при легировании серебром ширина контакта (области сегрегации) не превышает 1 nm, то не имеет физического смысла говорить об изменении физической толщины такого контакта (сравнимого по ширине с совершенной кристаллографической границей) под нагрузкой. При полной металлизации такого контакта (как в нашем случае) параметр порядка на границе контакта будет подавляться в соответствии с теорией близости [249]. Поэтому реакция критического тока I_c на давление должна практически отсутствовать, так как давление не влияет существенно на длину когерентности ξ_N в нормальном металле, что, по-видимому, и имеет место в легированных серебром керамиках.

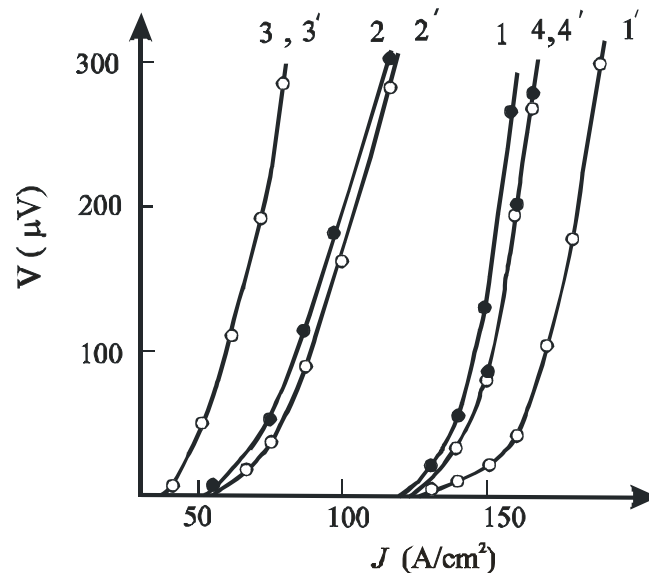


Рис. 3.2.3.11. Вольт-амперные характеристики керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Напряжение, МПа: 0 (1-4), 50 (1'-4'); вес.% Ag: 0 (1, 1'), 1.6 (2, 2'), 2.9 (3, 3'), 3.5 (4, 4'). Кривые 2, 2', 3, 3' и 4, 4' соответствуют разным способам введения Ag.

Следует также учитывать и то обстоятельство, что серебро в виде отдельных атомов и преципитатов может создавать дальнодействующие поля напряжений, на фоне которых

напряжения от внешней нагрузки могут выглядеть лишь малой добавкой. Кроме того, как было показано в разделе 3.1.2, легированные серебром керамики обладают значительно более сильной склонностью к микропластическому деформированию, что может способствовать более равномерному распределению напряжений и на токонесущих границах и тем самым уменьшать локальные напряжения на слабых связях, а, следовательно, и эффект нагрузки. Все это также может приводить к уменьшению влияния нагрузки на ВАХ для керамик с серебром по сравнению с исходными керамиками. Таким образом, проведенное экспериментальное исследование показывает, что величина сдвига ВАХ под действием сжимающей нагрузки может являться одной из структурно-чувствительных характеристик состояния слабых связей в ВТСП керамике.

Влияние водородной обработки. Как известно, содержание кислорода в ВТСП материалах оказывает существенное влияние на их сверхпроводящие свойства. Удаление кислорода из $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ керамики приводит к орто-тетра переходу и исчезновению сверхпроводимости. В то же время сверхпроводящие свойства керамики с пониженным содержанием кислорода очень существенно зависят от способа извлечения последнего из исходной керамики с $y \approx 7.0$ [250,251]. При уменьшении содержания кислорода до $y \approx 6.7$ путем водородной (низкотемпературной) обработки критическая температура существенно не изменяется и остается равной $T_c = 80-90$ К, тогда как после термовакуумного (высокотемпературного) способа извлечения $T_c \approx 60$ К. Такая обработка может привести к структурному изменению зернограницной сетки, и, как результат, к изменению зернограницных токовых характеристик. Поэтому в [183] нами была поставлена задача экспериментально исследовать влияние механических напряжений на ВАХ керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$, полученной путем водородной обработки. Способ такой водородной обработки приведен в разделе 2.1.

Критическая температура T_c обработанных водородом образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ была около 85 К, плотность критического тока J_c составляла 25 A/cm^2 , тогда как исходная, не обработанная водородом, керамика имела $T_c \approx 91$ К и $J_c \approx 120 \text{ A/cm}^2$ при 77 К. Изменение ВАХ обработанного водородом образца под действием сжимающих напряжений σ при $H=0$ показано на рис. 3.2.3.12. Отчетливо видно смещение ВАХ в сторону больших токов по мере увеличения σ , при этом, как отмечалась и для других керамик, эффект нагрузки нарастает нелинейно (см. зависимость ΔI от σ при $V = \text{const}$ на вставке рис. 3.2.3.12). Для критического тока I_c и $\sigma = 8 \text{ МПа}$ величина $\Delta I_c / (I_c \Delta \sigma) \approx 10 \text{ GPa}^{-1}$. Эффект нагрузки в обработанных водородом образцах качественно подобен таковому в исходных керамиках, но проявляется в значительно большей степени.

Обработка водородом керамики YBCO приводит к изменению зависимости I_c от напряженности магнитного поля H (рис. 3.2.3.13): в обработанных водородом образцах отношение $I_c(H)/I_c(0)$ уменьшается с увеличением H значительно быстрее, чем в исходных образцах. Зависимости обратных величин $I_c(0)/I_c(H)$ от H при малых $H < 10-15$ Ое в первом приближении являются линейными и могут быть представлены выражением

$$I_c(0)/I_c(H) > 1 + K(H - H'),$$

где $K=0.15$ и 0.6 Ое^{-1} , а $H' = 14 \text{ Ое}$ и нулю соответственно для исходного и обработанного водородом образцов.

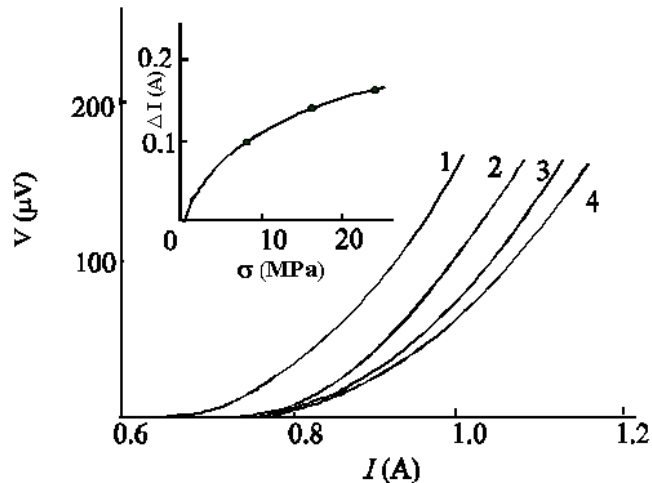


Рис. 3.2.3.12. Влияние сжимающих напряжений на ВАХ керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ при $H=0$. σ , МПа: 1 - 0, 2 - 8, 3 - 16, 4 - 24. На вставке показана зависимость смещения ВАХ ΔI от σ при $V=50 \text{ } \mu\text{V}$.

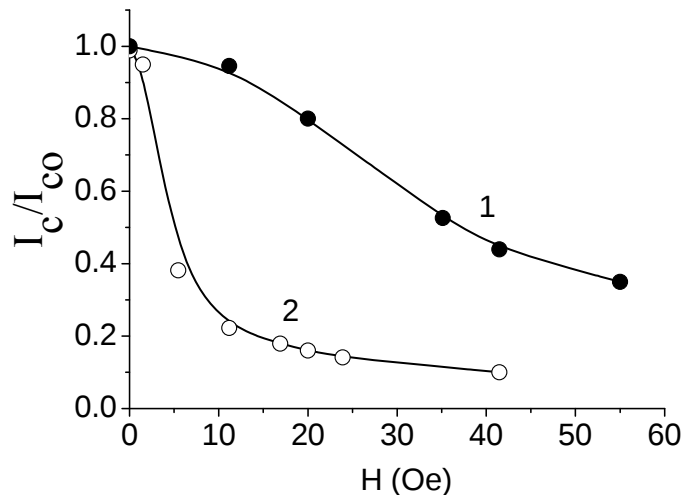


Рис. 3.2.3.13. Относительное изменение критического тока I_c/I_{c0} во внешнем магнитном поле H для исходной (1) и обработанной водородом (2) керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. $T = 77 \text{ K}$.

Небольшая величина J_c и резкое ее падение в малых магнитных полях (возрастание чувствительности критического тока к магнитному полю) в образцах, обработанных

водородом по сравнению с исходной керамикой свидетельствуют о более несовершенных слабых связях, лимитирующих критический ток в керамике обработанной водородом, а также практическом отсутствии пиннинга магнитного поля. Воздействие нагрузки на такие связи оказалось более сильным по сравнению с необработанными водородом образцами. На рис. 3.2.3.14 показаны зависимости $\Delta J_c/J_c$ и $\Delta V/V = \Delta R/R$ (в линейной области ВАХ при $I = \text{const}$) от величины напряжения σ , полученные для исходной и обработанной водородом керамик при одноосном сжатии. Эксперименты, проведенные на керамике, обработанной водородом, наглядно демонстрируют тот факт, что ухудшение слабых связей, лимитирующих критический ток, значительно повышает эффект нагрузки на J_c (рис. 3.2.3.14a). Дело в том, что обработка водородом не приводит к существенным изменениям свойств зерен (T_c изменяется слабо), но заметно понижает токонесущую способность границ зерен (J_c уменьшается сильно). Важным является также и то, что такая обработка не вносит никаких вторичных фаз, что могло бы также быть причиной сильного уменьшения критического тока. Обработка водородом привела также к значительному увеличению эффекта нагрузки на сопротивление образца ($\Delta R/R = \Delta V/V$ при $I = \text{const}$) при 77 К (рис. 3.2.3.14b).

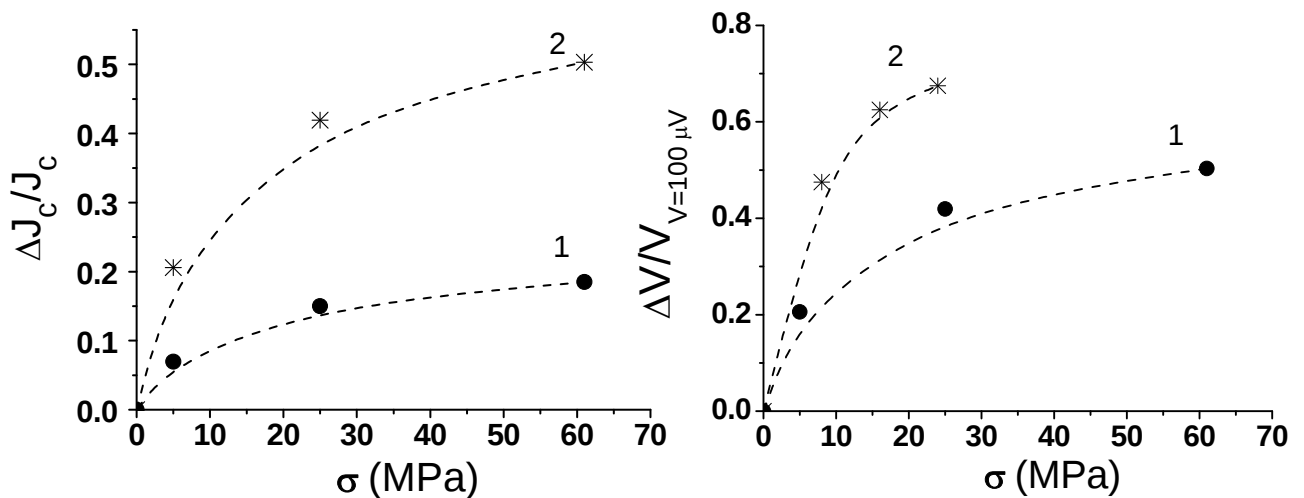


Рис. 3.2.1.14. Относительное изменение критического тока $\Delta J_c/J_c$ (a) и относительный сдвиг $\Delta V/V$ ВАХ в точке $V=100 \mu\text{V}$ ее линейной области при $I=\text{const}$ (b) под действием одноосного сжимающего нагружения в зависимости от величины напряжения σ для исходной $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (кривая 1) и обработанной водородом $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ (кривая 2) керамик. $T=77 \text{ K}$.

Таким образом, проведенные нами исследования эффекта нагрузки на керамиках различного состава и структуры, обладающих различными величинами J_c от единиц до 150 A/cm^2 при 77 К, подтвердили его структурно-зависимую природу, в первую очередь

от состояния границ зерен. Эффект максимален в керамиках, обладающих наиболее слабыми зернограничными связями, лимитирующими J_c .

3.2.4. Эффект нагрузки в присутствии магнитного поля.

Поскольку изменения критического тока при воздействии как магнитного поля, так и нагрузки объясняются их воздействием на слабые связи, то представляет интерес проследить за эффектом нагрузки в присутствии магнитного поля, проверить, сохраняется ли аддитивность эффектов при одновременном воздействии нагрузки и магнитного поля.

Для измерения в магнитном поле образцы вместе с передающим сжимающим усилием пуансоном помещались в катушку (см. раздел 2.3.3), при этом магнитное поле было ориентировано параллельно транспортному току и сжимающей нагрузке, т.е. исследовался случай $H \parallel I$ и $I \parallel P$. На рис 3.2.4.1 приведены типичные ВАХ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, измеренные при различных сжимающих напряжениях и величинах напряженности магнитного поля. Видно, что эффект нагрузки (величина сдвига ВАХ) понижается с увеличением магнитного поля и практически полностью исчезает в магнитном поле $H=50$ Ое [237].

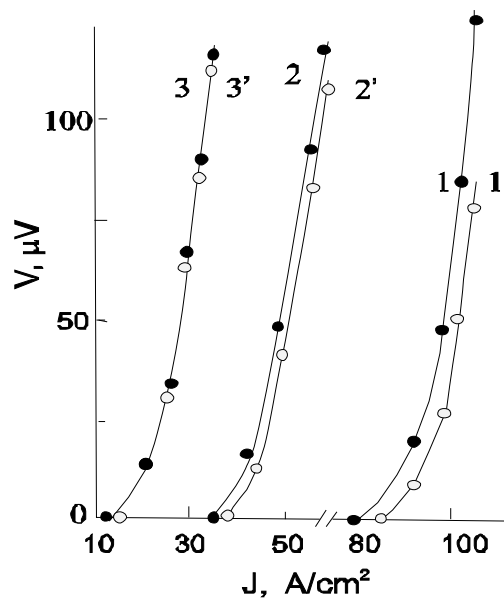


Рис. 3.2.4.1. Влияние нагрузки на ВАХ керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в магнитном поле $H=0$ (1, 1'), 25 (2, 2') и 50 Ое (3, 3'); $\sigma=0$ (1, 2, 3) и $\sigma=20$ МПа (1', 2', 3').

Исследования, проведенные нами на разных сериях образцов: $\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) [240] и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ различной структуры и обладающих различными величинами J_c [171,237], показывают справедливость данного заключения, что эффект нагрузки подавляется магнитным полем и практически исчезает в магнитных полях $H \geq 40-50$ Ое. На рис. 3.2.4.2а показаны зависимости изменения критического тока под нагрузкой от величины приложенного магнитного поля для керамик, различающихся размером зерна и

пористостью, но имеющих близкие значения критического тока [171]. Рис. 3.2.4.2b демонстрирует эффект нагрузки на ВАХ - изменение величины $\Delta V/V$ (т.е. изменение сопротивления $\Delta V/V = \Delta R/R$) в точке $V = 100 \text{ } \mu\text{V}$ линейной области ВАХ при $I = \text{const}$ для тех же самых керамик. Видно, что одновременно с уменьшением критического тока в магнитном поле (рис. 3.2.4.2c) понижается и чувствительность J_c и ВАХ к механической нагрузке (рис. 3.2.4.2a,b)

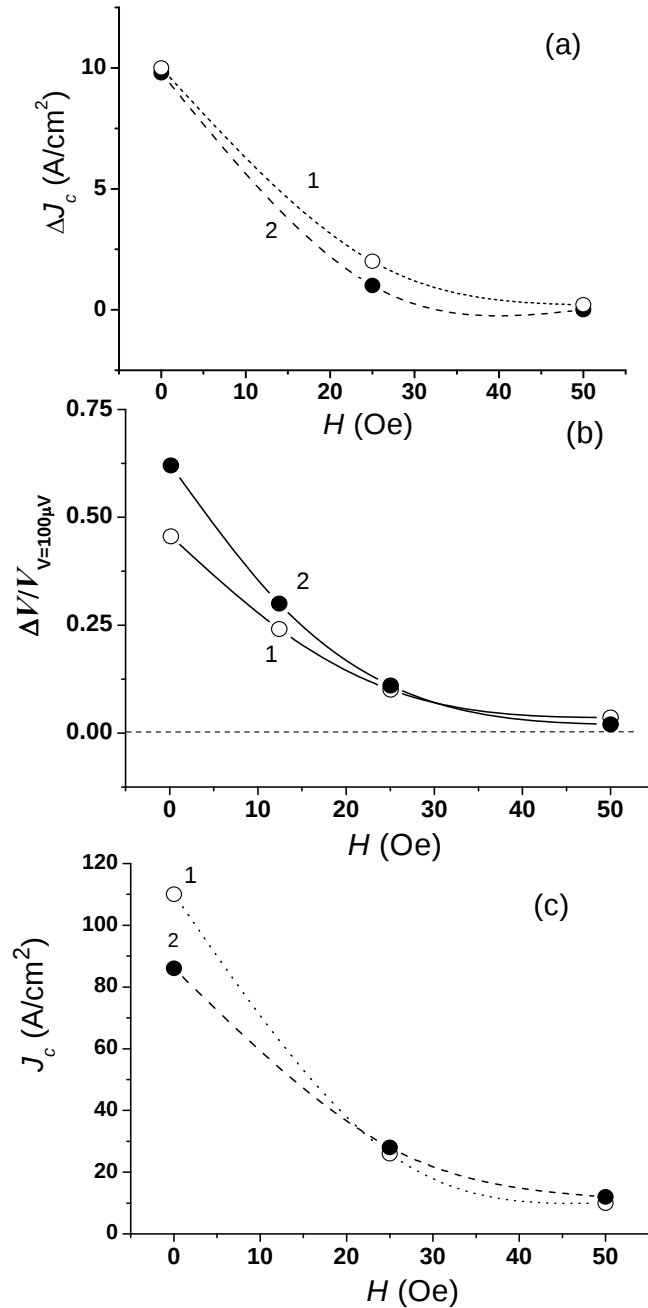


Рис. 3.2.4.2. Зависимости изменения плотности критического тока (a) и относительного изменения напряжения $\Delta V/V = \Delta R/R$ в точке $V = 100 \text{ } \mu\text{V}$ линейной области ВАХ при $I = \text{const}$ (b) под нагрузкой $\sigma = 50 \text{ МПа}$, а также плотности критического тока (c) от величины магнитного поля для керамических образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, обладающих близкими значениями критического тока, но различающихся размером зерна L и пористостью (1 – керамика А, 2 – керамика С в таблице 3.2.3.1).

Подобное поведение в магнитном поле показывают и керамики серии $Y_{1-x}Er_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) (рис. 3.2.4.3) [240]. Рис. 3.2.4.4 демонстрирует пример зависимости $\Delta V/V = \Delta R/R$ (при нагрузке $\sigma = 25$ МПа и $V = 100$ μV) от величины H для керамики $Y_{0.75}Er_{0.25}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Видно, что $\Delta V/V$ при нагружении образца резко уменьшается с увеличением магнитного поля. Примечательно, что характер зависимости $\Delta V/V(H)$ практически совпадает с кривой $(I_c/I_{c0})(H)$, также представленной на рис. 3.2.4.4.

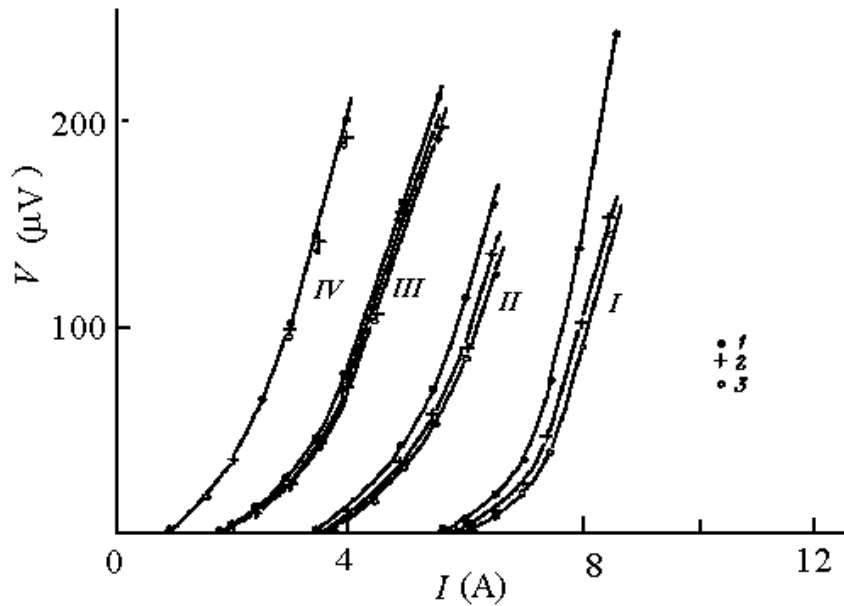


Рис. 3.2.4.3. Влияние сжимающей нагрузки на ВАХ керамики $Y_{0.75}Er_{0.25}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ в различных магнитных полях. H , Ое: I – 0, II – 12.5, III – 25, IV – 50. σ , МПа: 1 – 0, 2 – 12.5, 3 – 25.

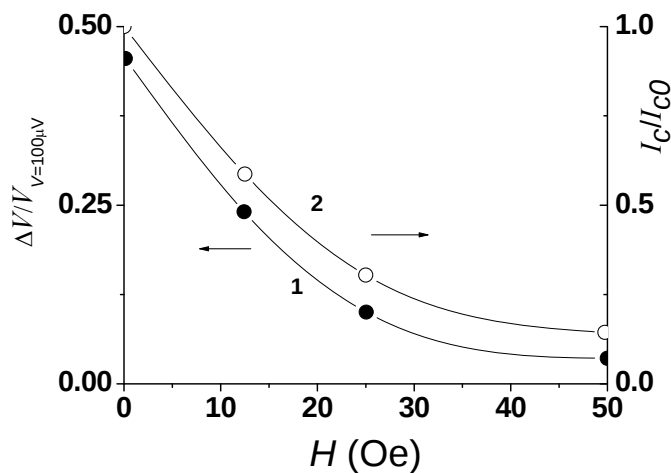


Рис. 3.2.4.4. Зависимость относительного изменения потенциального напряжения $\Delta V/V$ при нагрузке $\sigma = 25$ МПа в точке $V = 100$ μV при $I = \text{const}$ от магнитного поля (I) и относительное изменение критического тока I_c/I_{c0} в магнитном поле (2) для керамики $Y_{0.75}Er_{0.25}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. I_{c0} – критический ток при $H = 0$.

Рис. 3.2.4.5. демонстрирует зависимости относительного изменения электросопротивления R_{σ}/R_0 под нагрузкой от напряженности приложенного магнитного поля для YBCO керамик, измеренные в точке ВАХ с $V=100 \mu\text{V}$ при $I=\text{const}$ для разных значений сжимающих напряжений. Видно, что эффект нагрузки уменьшается в уже малых магнитных полях и стремится к насыщению в полях 40-50 Ое, где он становится незначительным или совсем исчезает. Такие величины напряженности магнитного поля близки к значениям H_{c2}^J для слабых связей [252].

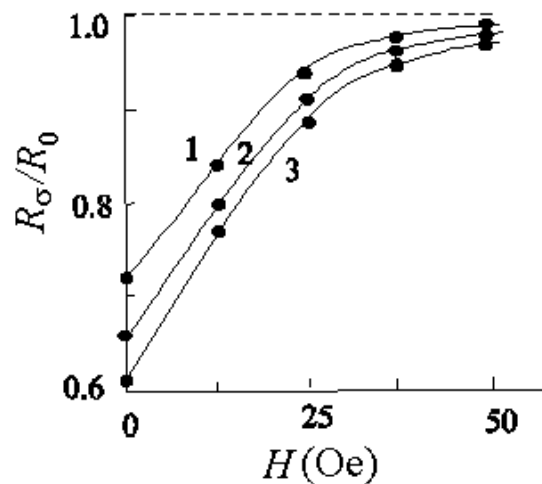


Рис. 3.2.4.5. Зависимости относительного изменения электросопротивления под нагрузкой от величины магнитного поля. $V=100 \mu\text{V}$, $\sigma=8$ (1), 14 (2) и 20 МПа (3).

Как обсуждалось выше (см. обзор 1.7.1), изменение критического тока под действием гидростатического давления в керамиках со слабыми связями в основном определяется изменением критического тока отдельных межгранульных контактов. В случае же наличия в системе выделенного направления, например, магнитного поля (когда критический ток керамики становится анизотропным [24]), тот факт, что керамика представляет собой совокупность различным образом ориентированных контактов с различными критическими токами, оказывается важным. При рассмотрении одновременного воздействия одноосного сжатия и магнитного поля, следует учитывать специфику, заключающуюся в том, что изменения свойств под воздействием давления и поля претерпевают контакты различных «групп»: давление увеличивает ток контактов, плоскости которых перпендикулярны направлению сжатия, а магнитное поле уменьшает критический ток контактов, плоскости которых параллельны направлению поля. При «сильном» воздействии необходимо учитывать анизотропию среды, вносимую магнитным полем. В этом случае давление действует на существенно анизотропный образец. С другой стороны, при одновременном воздействии нагрузки и магнитного поля давление

деформирует контакты, изменяя их «геометрию», что приводит к изменению величины магнитного потока, пронизывающего боковую поверхность контакта – ключевого параметра, определяющего поведение критического тока контакта в магнитном поле.

Теоретическое рассмотрение критического тока одноосно сжатой керамики во внешнем магнитном поле проводилось в [24], где керамика представлялась как совокупность сверхпроводящих сфер в модели, обсуждаемой выше в разделе 3.2.2. Анализировался именно исследованный нами вариант $H \parallel I \parallel P$, когда направление тока, магнитного поля и одноосного сжатия совпадали. Указанная модель дает следующие зависимости для $I_c(P, H)$. Для слабого магнитного поля эффекты этого поля и механических напряжений на критический ток аддитивны. В слабых полях изменение критического тока ΔI_c под нагрузкой не зависит от величины магнитного поля и описывается соотношением

$$\Delta I_c = [I_c (H, P) - I_c (H, 0)] \sim I_{c0} P, \quad (3.2.4.1)$$

где I_{c0} – критический ток при $H=0$ и $P=0$. Относительное же изменение критического тока

$$\frac{\Delta I_c}{I_c(H)} \sim \frac{I_{c0} P}{I_c(H)} \quad (3.2.4.2)$$

с увеличением H может возрасть, поскольку $I_c(H)$ при этом уменьшается.

В случае сильного магнитного поля, согласно [24], эффекты воздействия одноосного сжатия и указанного поля на критический ток керамики не аддитивны, а мультипликативны, при этом

$$\Delta I_c \sim P/H^{3/2}, \quad (3.2.4.3)$$

что означает, что влияние одноосного сжатия на критический ток керамики должно быстро уменьшаться с ростом магнитного поля, что и было установлено в наших экспериментах. Относительное изменение критического тока под нагрузкой

$$\frac{\Delta I_c}{I_c(H)} \sim \frac{P}{I_c(H) H^{3/2}} \quad (3.2.4.4)$$

может изменяться значительно слабее, так как $I_c(H)$ уменьшается при увеличении H .

Согласно оценкам, произведенным в [24], поля $H \leq 10$ Ое можно считать слабыми, а поля $H > 50-100$ Ое сильными.

Полученные экспериментальные данные на серии образцов $Y_{1-x}Er_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) действительно показывают увеличение коэффициента $k_c = \Delta I_c / I_c \sigma$ при включении слабого поля и примерное его постоянство при изменении H от 12.5 до 50 Ое (см. таблицу 3.2.4.1). Установленная неаддитивность влияния нагрузки и магнитного поля $H > 12.5$ Ое подтверждает то, что механические и магнитные поля действуют на одну и ту же структурную единицу - границы зерен. Что же касается эффекта нагрузки на

электрическое сопротивление образца при $I > I_c$, то в литературе он теоретически не рассматривался. На опыте величина $\Delta R/R = \Delta V/V$ ($I = \text{const}$) при одноосном нагружении резко уменьшается в магнитном поле подобно величине критического тока (рис. 3.2.4.2, 3.2.4.3).

Таблица 3.2.4.1. Значения коэффициента токовой чувствительности к напряжениям $k_c = \Delta I_c / I_c \sigma$ для образцов $Y_{1-x}Er_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в отсутствие и при наличии магнитного поля. $\sigma = 25$ МПа.

x	H , Ое	$\Delta I_c / I_c \sigma$, GPa ⁻¹
0	0	0.9
	25	1.7
0.25	0	1.3
	12.5	1.8
	25	1.6
	50	1.8
0.5	0	1.9
	50	2.4
1.0	0	2.0

Таким образом, эффект нагрузки в керамиках определяется главным образом воздействием ее на слабые зернограницные связи. Подавление эффекта нагрузки в магнитных полях $H > 40-50$ Ое, возможно, связано с тем, что такие поля выводят из игры эти слабые связи и остаются в основном редкие перколяционные пути по сильным связям, что приводит к маленькому результирующему критическому току и его слабой зависимости от H . Используемые при одноосном нагружении относительно малые нагрузки не могут как-либо значительно подействовать на сильные связи. Действительно, ряд авторов, например в [53], из исследований электромагнитного поведения границ зерен приходят к предположению, что большеугловые границы наряду с подавляющей долей слабосвязанных участков содержат также небольшое количество сильносвязанных участков.

Таким образом, исследуя ВТСП керамики различного состава и структуры, обладающие различными величинами критического тока от единиц до 150 А/см² при 77 К, было обнаружено, что в магнитных полях $H > 20$ Ое эффекты воздействия нагрузки и магнитного поля на ВАХ не аддитивны. Это связано с тем, что в присутствии магнитного поля одноосное нагружение осуществляется уже в условиях сильно анизотропной среды. Магнитные поля $H > 40-50$ Ое значительно или практически полностью подавляют эффект одноосной нагрузки на ВАХ ВТСП керамик.

3.3. Эффект нагрузки в ВТСП пленках.

В настоящей работе исследовалось также изменение ВАХ ВТСП пленок системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ под действием одноосного сжатия [202,253], что представляло интерес как для получения более полной картины влияния нагрузки на ВТСП материалы, так и для сравнения эффектов нагрузки в керамиках, содержащих зернограницные слабые связи (описываемые джозефсоновской средой), и в монокристаллических пленках. Исследование влияния одноосной нагрузки на критический ток и ВАХ в ВТСП пленках является очень важным еще и потому, что в пленках, как правило, присутствуют большие внутренние напряжения из-за разности в параметрах кристаллических решеток пленки и подложки, которые могут модифицировать сверхпроводящие свойства. Так, по расчетам [254] подобные напряжения в пленках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ из-за разницы в коэффициентах теплового расширения пленки и подложки могут достигать сотен МПа. В [255] экспериментально рентгеновским методом были определены остаточные упругие деформации пленки, величины которых $\varepsilon \approx 10^{-3}$ хорошо соответствовали расчетным оценкам. Поскольку пленка сверхпроводника сильно напряжена, то, казалось бы, это должно сказываться и на характеристиках сверхпроводящего перехода, и на их чувствительности к давлению. В литературе поведение сверхпроводящих пленок под действием внешних нагрузок было исследовано слабо, при этом изучалось главным образом влияние гидростатического давления на T_c . В [256] исследовано влияние давления до 2 GPa на критическую температуру T_c пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, нанесенных на подложки из SrTiO_3 и MgO . Для первой было получено $T_c = 84.7 \pm 0.1$ К и $dT_c/dP = 0.65 \pm 0.05$ К/GPa, для второй 83.9 ± 0.1 К и -0.45 ± 0.05 К/GPa соответственно. Полученные значения dT_c/dP для пленок на SrTiO_3 подложках совпадают по порядку величины с известными данными dT_c/dP для монокристаллов и керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [13,133,134,169,257,258], однако для них также встречаются нулевые и отрицательные значения dT_c/dP , подобные полученным для пленок на MgO подложках [13,259].

Нами было изучено влияния одноосного нагружения на ВАХ различных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, отличающихся главным образом критическими токами от единиц-десятков A/cm^2 [253] до 10^6 A/cm^2 [202]. В [202] нами исследовался эффект нагрузки на монокристаллических пленках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с высокими значениями критического тока ($J_c = 5 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^6$ A/cm^2 при 77 К) и $T_c \approx 86$ К. Эти пленки были получены лазерным [190] или катодным распылением при постоянном токе [191] на подложках, в качестве которых использовались (100)-ориентированные монокристаллы SrTiO_3 . Полученные

монокристаллические пленки имели толщины $2 \cdot 10^3$ - $5 \cdot 10^3$ Å и перпендикулярную поверхности ориентацию кристаллографической оси c .

Эффект нагрузки исследовался на образцах двух типов. В первом случае кристаллы подложки прямоугольной формы имели размер $1 \times 2 \times 5$ mm со сплошной пленкой на боковой поверхности (2×5). Измерения вольт-амперных кривых осуществлялись четырехзондовым методом. Индиевые контакты располагались вдоль наибольшего размера подложки; вдоль этого же направления производилось и сжатие образца. Во втором случае кристаллы подложки имели размер $1.3 \times 3 \times 6$ mm с пленкой на боковой поверхности 3×6 mm. На пленку напылялись серебряные контакты и далее с использованием специальных масок методом литографии приготавливалась мостиковая схема [191]. Ширина мостика была равна $10 \mu\text{m}$, причем она располагалась вдоль или поперек максимального размера образца. Измерения ВАХ могли производиться как на указанном мостике, так и на элементах схемы шириной $100 \mu\text{m}$, также расположенных вдоль или поперек образца. Таким образом, экспериментально имелась возможность измерять ВАХ в случаях $I \parallel P$ и $I \perp P$, т.е. изучать влияние на ВАХ как деформации сжатия, так и растяжения.

ВАХ пленок без нагрузки и под нагрузкой измерялись при 77 K , т.е. при $T < T_c$. При этом нагружение образцов могло производиться как до начала измерения ВАХ, так и при некотором значении $I = \text{const}$ ($I > I_c$). В последнем случае фиксировалось изменение напряжений ΔV на ВАХ в результате нагружения. Нагруженное состояние образца характеризовалось сжимающими напряжениями в подложке $\sigma_s = P/S$, где S – площадь поперечного сечения кристалла-подложки. Сжимающие напряжения в пленках σ_f могли быть рассчитаны исходя из условий равенства упругих деформаций ε на границе пленка-подложка. Поскольку толщина пленки много меньше толщины подложки, имеет место соотношение $\sigma_f \approx \sigma_s E_f / E_s$, где E_f и E_s – соответственно модули упругости пленки и кристалла-подложки. Исходя из соответствующих упругих констант [260,261], для c -ориентированной пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и SrTiO_3 подложки имеем $\sigma_f / \sigma_s \approx 2/3$. Естественно, что при нагружении пленки механические напряжения в ней не должны превосходить ее предела текучести (прочности). Установленное нами подобие (см. раздел 3.1.1) микротвердости для монокристаллов, пленок и кристаллитов (зерен) в керамиках иттриевых соединений позволило выбрать соответствующие значения нагрузки σ_s .

На рис. 3.3.1 показан пример изменения ВАХ пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ на подложке SrTiO_3 под действием нагрузки для мостика в случае $I \parallel P$, т.е. при сжатии. Отчетливо наблюдается смещение ВАХ в сторону больших токов, т.е. уменьшение величины V при

заданном токе. Зависимости относительного изменения напряжений на ВАХ $\Delta V/V = \Delta R/R$ от механических напряжений σ_s для случаев $I \parallel P$ и $I \perp P$ представлены на рис. 3.3.2.

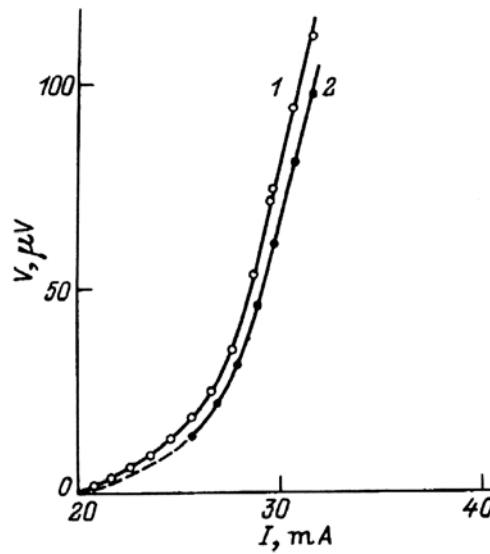


Рис. 3.3.1. Влияние сжимающей нагрузки на ВАХ пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при 77 К. Мостик шириной 10 μm , $I \parallel P$, $J_c \approx 2 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$. σ_s (МПа): 0 - (1), 40 - (2).

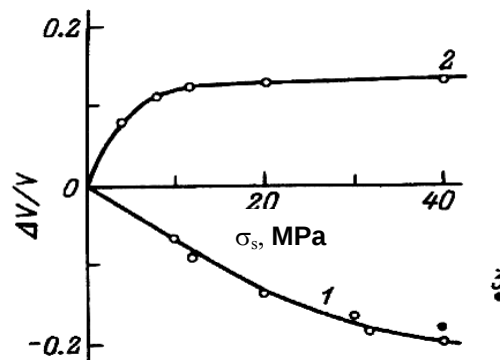


Рис. 3.3.2. Относительное измерение напряжений $\Delta V/V = \Delta R/R$ пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при $I = \text{const}$ под действием сжимающей нагрузки в случае $I \parallel P$ (1,3) и $I \perp P$ (2) для мостиковой схемы (1,2) и сплошной пленки (3). $T = 77 \text{ K}$, $V = 100 \mu\text{V}$.

Видно, что знак ΔV зависит от взаимной ориентации I и P , а именно при $I \parallel P$ под действием нагрузки величина V уменьшается (кривая 1), а в случае $I \perp P$, напротив, возрастает (кривая 2). При этом эффект влияния механической нагрузки на V уменьшается по мере увеличения σ_s . Относительное изменение сопротивления под нагрузкой может достигать примерно 20%. В керамиках изменение $\Delta V/V$ может быть в несколько раз больше [169,240] (см. раздел 3.2.3). Оценка коэффициента чувствительности критического

тока к напряжениям $k_c = \Delta J_c / J_c \Delta \sigma$ для $\sigma = 40$ МПа дает значения < 0.01 ГПа⁻¹, которые значительно меньше, чем средние значения $k_c = 2-5$ ГПа⁻¹ для керамических образцов [169,240].

Как обсуждалось выше, в ВТСП керамиках, критический ток и ВАХ которых определяются слабыми связями на границах зерен (гранул) [15,73,262], влияние нагрузки на ВАХ может быть связано с изменением «толщины» и «состояния» границ, а также площади «контактов» на них. В случае же монокристаллических пленок J_c и сопротивление при $J > J_c$ определяются пиннингом магнитного потока на различных дефектах: точечных, преципитатах, малоугловых границах блоков и главным образом дислокациях [15], т.е. фактически определяются параметром порядка Δ и длиной когерентности ξ , изменение которых под давлением определяются в принципе величиной dT_c/dP [139]. Полученные оценки коэффициента k_c для хороших монокристаллических пленок с большими значениями J_c близки к значениям dT_c/dP для пленок [256]. Поэтому можно полагать, что наблюдаемые экспериментально смещения ВАХ пленок при механическом нагружении связаны с изменением силы пиннинга в поле упругих деформаций сжатия или растяжения.

Качественно подобные, но значительно большие по величине эффекты нагрузки были получены нами на толстых $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ пленках (0.5-1 μm толщиной), нанесенных на монокристаллическую подложку MgO и обладающих малыми величинами критического тока от единиц до десятков А/см² при 77 К [253]. Увеличение эффекта нагрузки в этом случае, по-видимому, объясняется дефектностью этих пленок, скорее всего присутствием слабых связей (значительно разориентированных границ блоков), которые наиболее вероятно и обуславливают низкие значения критических токов.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что упругие деформации при $T < T_c$ влияют на вольт-амперные кривые не только ВТСП керамик и относительно несовершенных пленок, но они могут приводить к заметным эффектам и в случае монокристаллических пленок с критическими токами порядка 10^6 А/см². При этом нагружение образцов сжатием в случае $I \parallel P$ приводит к понижению сопротивления R при $I > I_c$ и к его повышению, если $I \perp P$. Иначе говоря, определяющим фактором в характере изменения R является знак упругих деформаций (сжатия или растяжения). Полученные данные указывают на необходимость учета возможного влияния внутренних (остаточных) механических напряжений в пленках на величину параметров сверхпроводящего перехода. Выше цитировались работы [254,255], в которых оценка внутренних напряжений в пленках давала величины на один-два порядка больше, чем создаваемые внешней нагрузкой в настоящем исследовании. В свете полученных

нами результатов это означает, что «истинные» параметры сверхпроводящего перехода могут отличаться от измеренных, причем как в одну, так и в другую сторону в зависимости от знака деформаций, вызванных остаточными напряжениями. Исходя из того, что сжимающие напряжения приводят к повышению значений T_c и J_c , для улучшения свойств ВТСП-пленок следует выбирать такие подложки, которые обеспечивают высокий уровень указанных напряжений.

Таким образом, нами впервые был исследован эффект одноосного нагружения на ВАХ монокристаллических пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. При этом было показано, что эффект механических нагрузок в ВТСП пленках качественно подобен таковому в ВТСП керамиках, т.е. определяющим фактором в характере изменения R при $I > I_c$ является знак упругих деформаций (сжатия или растяжения). В монокристаллических пленках с большим критическим током $\sim 10^6$ А/см² коэффициент чувствительности критического тока к напряжениям $k_c = \Delta J_c / (J_c \Delta \sigma)$ значительно ниже, чем в гранулированных керамиках, и сравним со значениями dT_c/dP (с изменением параметра порядка, определяющим пиннинг магнитных вихрей). Проведенное исследование позволило сделать важный практический вывод о преимуществе использования подложек для нанесения ВТСП пленок, обеспечивающих сжимающие напряжения в пленке по сравнению с подложками, приводящими к растягивающим напряжениям.

Основные выводы к главе 3

Проведено всестороннее изучение влияния одноосного нагружения (сжатия) на J_c и ВАХ ВТСП керамик различной структуры (с вариацией размера зерна и пористости, с отклонением состава от стехиометрии $Y:Ba:Cu=1:2:3$; с дефицитом кислорода, введенным обработкой водородом; легированной серебром иттриевой и висмутовой керамик), а также монокристаллических тонких пленок.

Впервые показано, что изменение J_c и сдвиг ВАХ определяются величиной и знаком деформации в направлении пропускания транспортного тока. Сжимающие деформации приводят к увеличению критического тока до ~ 15 % и уменьшению сопротивления керамики до 70 % при 77 К и $J > J_c$ (к сдвигу ВАХ в сторону больших токов), в то время как растягивающие нагрузки уменьшают J_c и увеличивают сопротивление. Эффект нагрузки на критический ток пропорционален деформации в направлении пропускания тока: $\Delta J_c(I)/J_c(I) \approx -\nu$. Величины ΔJ_c и ΔJ (или $\Delta V/V = \Delta R/R$) изменяются с величиной нагрузки σ не линейно, а стремятся к насыщению уже при $\sigma \geq 50$ МПа.

Эффект нагрузки является структурночувствительной характеристикой.

Относительное изменение критического тока $\Delta J_c/J_c$ при одноосном сжатии выше в “плохих” керамиках, в которых критический ток лимитируется более слабыми зернограницными связями. Обработка иттриевой керамики водородом, приводящая к ослаблению слабых связей, лимитирующих J_c , в разы увеличивает эффект нагрузки. Легирование серебром приводит к подавлению эффекта нагрузки, что наиболее вероятно связано с металлизацией токонесущих ‘чистых’ границ зерен за счет сегрегации в них Ag.

Эффект нагрузки уменьшается с величиной приложенного магнитного поля и практически полностью исчезает в полях $H > 40-50$ Ое, в которых критический ток становится слабо чувствительным к магнитному полю. Эффекты воздействия нагрузки и сильного магнитного поля на ВАХ не аддитивны, что указывает на то, что как механическое, так и магнитное поле действуют на одни и те же структурные единицы - границы зерен.

Впервые исследован эффект одноосного нагружения на ВАХ тонких пленок. Показано, что эффект одноосного сжатия в тонких монокристаллических пленках также определяется величиной и знаком деформации, но по величине он значительно меньше, чем в керамиках, и связывается главным образом с изменением силы пиннинга за счет изменения параметра порядка. Делается практический вывод о предпочтении использования для нанесения ВТСП пленок подложек, обеспечивающих сжимающие напряжения на интерфейсе пленка-подложка, с целью достижения лучших сверхпроводящих характеристик.

Глава 4. Влияние легирования на микроструктуру ВТСП керамик и результирующие транспортные свойства [174,177-182,263,264].

Одной из возможностей повышения плотности критического тока ВТСП керамики может являться легирование, приводящее к изменению «химии» (композиционного состава) межзеренных границ. Как отмечалось в обзоре (раздел 1.7.2), имевшиеся в литературе данные по этому вопросу были крайне ограничены. Примерами такого подхода являлось легирование серебром керамик и кальцием тонких бикристаллических пленок. Однако механизмы влияния как Ag, так и Ca на J_c оставались не выясненными и требовали дальнейшего изучения. В настоящей работе было проведено комплексное исследование соотношения микроструктура - транспортные свойства ВТСП керамик, легированных различными элементами, в первую очередь, Ag и Ca, а также рядом других элементов (Pt, Zr, K, Cl). Поскольку критический ток в ВТСП керамиках и его поведение с температурой и в магнитных полях определяются главным образом границами зерен, то в первую очередь исследовалась их микроструктура и композиционный состав, включая возможные сегрегационные эффекты. Необходимо отметить, что в керамиках формирование микроструктуры очень чувствительно к технологическим условиям (температуре спекания и отжига, скоростям нагрева и охлаждения, условиям измельчения порошков и т.д.). В различных технологических условиях и «сценарий» замещения при легировании может быть отличным, поэтому чтобы понять роль легирования, необходимо проводить исследование соотношения микроструктура – электротранспортные свойства и при этом сравнивать легированные и нелегированные керамики, полученные в одинаковых технологических условиях. Структура границ зерен изучалась на основе статистических данных, получаемых путем исследования микроструктуры большого ряда (60-70) последовательных границ зерен в STEM (раздел 2.2). Катионное соотношение химического состава чистых ('С'-ГЗ), т.е. свободных от вторичных фаз, границ зерен изучалось путем локального EDX анализа *in situ* в STEM с ультрамалой пробой электронного пучка (<1 nm), что позволяло записывать концентрационный профиль поперек границы зерен, а также проверять возможное изменение химического состава вдоль границ. При анализе влияния сегрегационных эффектов в 'С'-ГЗ на транспортные характеристики принималась во внимание доля таких границ среди всей совокупности ГЗ. Дело в том, что если доля 'С'-ГЗ недостаточно велика для создания перколяционных путей и 'ThF'-ГЗ принимают участие в передаче критического тока, то влияние сегрегационных эффектов в чистых ГЗ на транспортный (межзеренный) критический ток будет завуалировано, так как этот ток определяется токонесущими свойствами наиболее

слабых контактов. Более подробно статистический анализ ГЗ в STEM представлен в разделе 2.2. Микроструктурные характеристики сетки границ зерен, полученные на статистической основе, сравнивались с транспортными свойствами керамик, такими как J_c , $J_c(T)$ и $J_c(H)$. Одновременно с границами зерен исследовались композиционный состав и распределение примеси в зернах, контролировалось возможное формирование вторичных фаз методами XRD и EDX в STEM, а также измерялась T_c . Дополнительно во всех исследуемых легированных образцах измерялось содержание кислорода методом йодометрии. Все это позволило проводить однозначное сопоставление структура-свойства на одних и тех же образцах, полностью композиционно и структурно характеризованных.

4.1. Легирование серебром.

В первую очередь в работе исследовалось влияние легирования серебром на структуру и результирующие электротранспортные свойства (J_c , $J_c(H)$, $J_c(T)$) [174,177,263]. Легированная серебром иттриевая керамика была изготовлена нами из порошков, полученных золь-гельным методом (см. раздел 2.1), позволяющим производить перемешивание катионов на атомном уровне. Это обеспечивало получение высокоомогенной керамики с однородным распределением серебра по образцу. Легирование серебром производилось по типу номинального замещения меди серебром: $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) (образцы S типа). Структурные и сверхпроводящие свойства легированных S образцов сравнивались с таковыми у нелегированных медь-дефицитных $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) образцов (образцы D типа), полученных в аналогичных условиях. Локальный EDX анализ в SEM и STEM показал, что, несмотря на использование золь-гельного метода приготовления порошков для спекания керамических образцов, средняя концентрация серебра в зернах была существенно ниже номинальной (таблица 4.1.1). Серебро главным образом выделялось в виде малых преципитатов с размерами 1-3 μm , которые равномерно распределялись по образцу. Очень ограниченная растворимость серебра в решетке отмечается также в [143,264] для подобных иттриевых керамик, приготовленных обычным способом твердотельной реакции. Эти данные свидетельствуют о том, что низкая растворимость Ag в 123 решетке является, по всей видимости, внутренне присущим свойством иттриевых керамик.

Дифракционная рентгенография (рис. 4.1.1) показала, что как D, так и S образцы имели орторомбическую структуру, типичную для Y123. Кроме того, в образцах с номинальным значением $x \geq 0.2$ присутствовала фаза чистого серебра в керамике S типа, а также некоторое количество вторичных фаз, таких как Y_2BaCuO_5 ('211'), BaCuO_2 ('011') и

CuO в керамиках обоих типов (S и D). Количество этих несверхпроводящих фаз (в D и S образцах) и преципитатов Ag (в S образцах) увеличивалось с ростом x , при этом такие выделения, как BaCuO_2 и CuO , находились преимущественно в границах зерен и тройных стыках. Никакой существенной вариации в параметрах решетки не наблюдалось для всех исследуемых значений x .

Таблица 4.1.1. Средняя концентрация серебра в зернах x_r , измеренная методом EDX в STEM для $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$ при различных номинальных уровнях легирования x .

Номинальная концентрация Ag (x)	Измеренная концентрация Ag (x_r)
0.1	< предела чувствительности
0.2	≤ 0.02
0.4	0.03

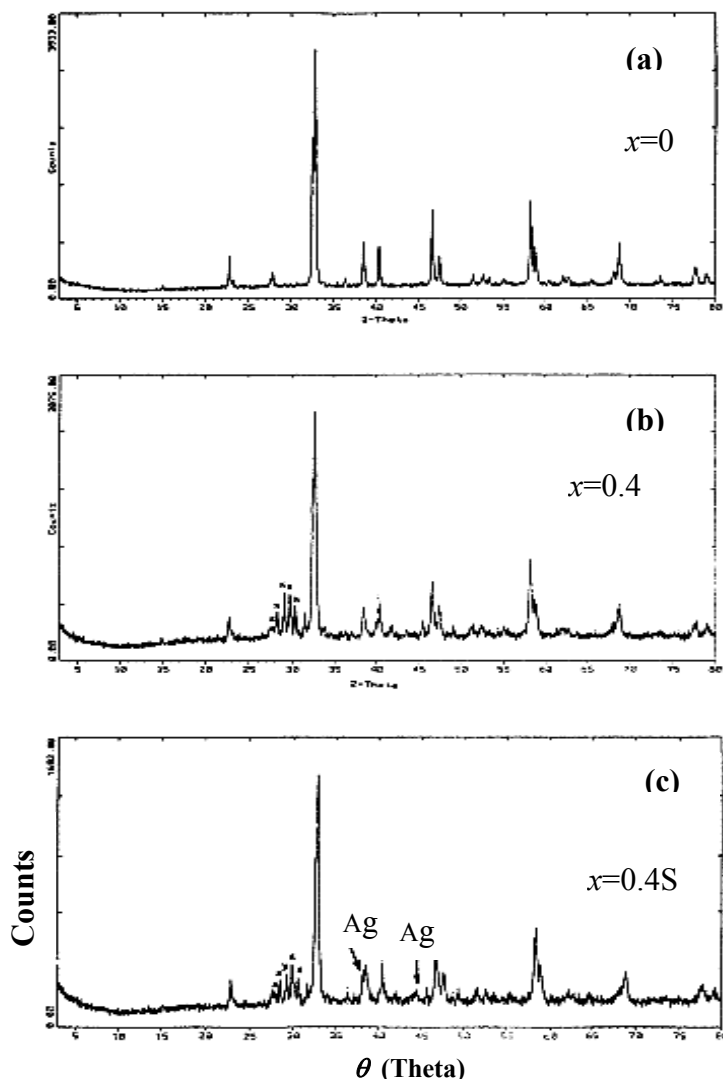


Рис. 4.1.1. Картины рентгеновской дифракции: (a) - для стехиометрических образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0$), (b) - D образец с $x=0.4$, (c) - S образец с $x=0.4$. Стрелками указаны рефлексы от Ag, (*) соответствует вторичным фазам, таким как Y_2BaCuO_5 и BaCuO_2 .

Средний размер зерна d_G уменьшался с величиной x (рис. 4.1.2a), при этом зависимости $d_G(x)$ были подобны для обоих типов керамик S и D, что позволяет заключить, что именно вторичные фазы ответственны за сильное уменьшение размера зерна с величиной x . По-видимому, формирующиеся вторичные фазы сдерживают рост зерна в процессе спекания керамики. D и S керамики с $x=0.4$ имели сложную форму зерна со средним размером $d_G=3-5 \mu\text{m}$, тогда как вытянутые зерна со средними размерами: длиной $L \approx 70$ и шириной $W \approx 20 \mu\text{m}$, были характерны для исходной стехиометрической керамики Y123, полученной золь-гельным методом (рис. 4.1.2b).

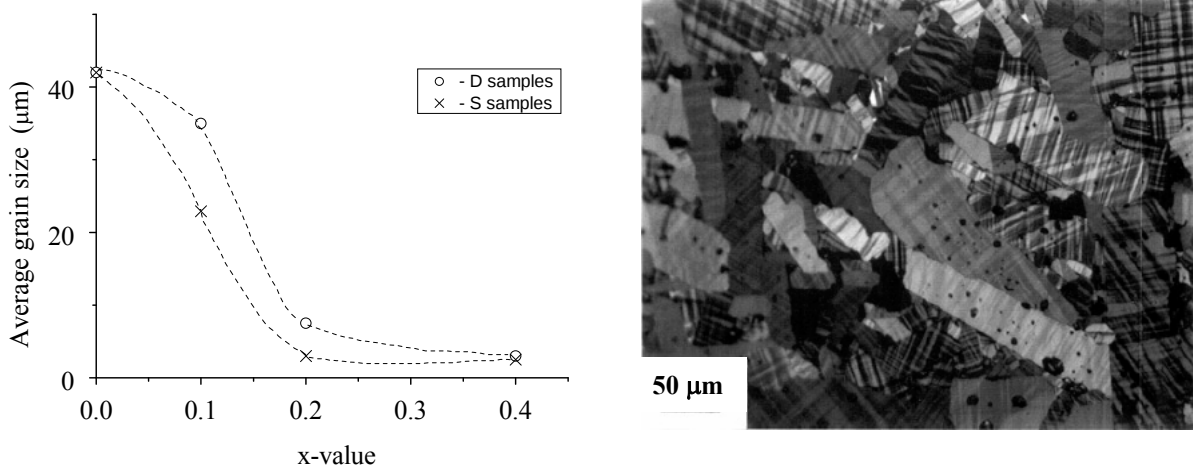


Рис. 4.1.2. (a) Зависимость среднего размера зерна d_G от величины x в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-\delta}$ (D серия) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$ (S серия). (b) Микрофотография образца стехиометрического состава ($x=0$), полученная в оптическом микроскопе и характеризующая форму, размеры и двойниковую структуру зерен.

Для образцов обоих типов критическая температура была практически одинаковой ($T_c=91-92 \text{ K}$). Поскольку критическая температура определяется состоянием кристаллической решетки (структурой зерен), в которую серебро входило лишь в малых количествах, значения T_c мало различались в легированных и нелегированных образцах. Однако транспортные свойства значительно изменялись в результате легирования. Рис. 4.1.3 демонстрирует зависимости плотности транспортного (межзеренного) критического тока J_c при 77 K от величины x для D и S образцов. Для S образцов величина J_c повышалась только слегка с увеличением содержания серебра от $x=0$ до $x=0.2$, в то время как для $x=0.4$ она возрастала более чем в три раза. Для D образцов с $x \geq 0.2$ плотность критического тока увеличивалась примерно в два раза по сравнению с исходным стехиометрическим соединением.

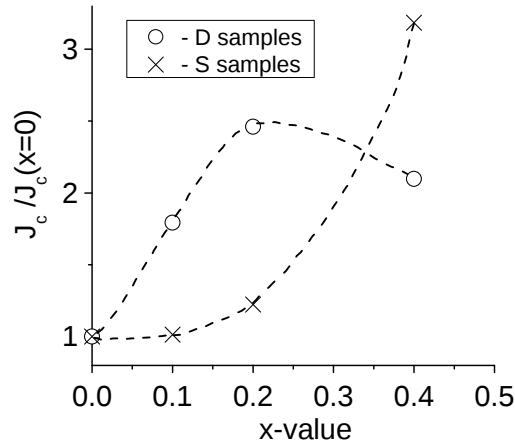


Рис. 4.1.3. Зависимость относительной плотности критического тока $J_c/J_c(x=0)$ от величины x для $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-\delta}$ (D серия) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$ (S серия).

Следует отметить, что в образцах обоих типов (D и S) вольт-амперные характеристики при 77 К соответствовали степенному закону $V \sim I^\gamma$ (выражение (1.6.1) в обзоре, раздел 1.6), где γ - константа. Как отмечалось в обзоре, константа γ , так называемый “индекс перехода”, указывает на степень резкости сверхпроводящего перехода. Считается [246], что в гранулированных материалах, чем шире распределение эффективных сил пиннинга и туннельных токов, тем шире $V(I)$ кривая и, следовательно, меньше величина γ . Для образцов D и S полученные оценки коэффициента γ для ВАХ при 77 К в области 0.5-5 mV/mm приведены в таблице 4.1.2. В первом приближении можно сказать, что распределение пиннинговых центров по их силе и туннельных токов по величине шире в исходном образце ($x=0$) и в образцах, легированных серебром. Исключение составляют S образцы с $x=0.4$, в которых это распределение значительно отличается: становится в 3-4 раза более узким (таблица 4.1.2).

Таблица 4.1.2. Коэффициент γ , вычисленный из $V-I$ характеристик (ВАХ) для D и S образцов.

Образец		D	D	D	S	S	S
x	0	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4
γ	5.0	11.0	12.0	11.5	7.5	5.0	20

Как было показано в [89] и обсуждалось в обзоре (раздел 1.5), зависимость критического тока I_c от магнитного поля для гранулированных YBCO керамик соответствует модели, согласно которой I_c лимитируется слабыми связями (SNS или SIS типа) зернограницных контактов (а не двойниковых границ, например). Согласно этой модели, при больших магнитных полях справедливо выражение (1.5.1): $I_c(B)/I_c(0)=(B/B_0)^n$,

где B_0 - индукция характеристического магнитного поля, определяемая как $B_0 = \Phi_0 / d_j L_j$, d_j и L_j – толщина и средний размер контакта. Константа n принимает значения -1 или -1.5 в соответствии с типом полевой зависимости тока (Fraunhofer или Airy). На примере данных керамик серии S и D мы проверили соответствие полученных экспериментальных зависимостей $I_c(H)$ данной модели. Основываясь на этой модели и предполагая, что $d_j = 2\lambda$ (λ - лондоновская глубина проникновения, взятая равной 150 nm), из рис. 4.1.4 были произведены оценки n и L_j величин для D и S образцов (таблица 4.1.3). Полученные значения L_j находятся в согласии со средним размером зерна (рис. 4.1.2). Для образцов с $x \geq 0.2$ коэффициент n варьируется между -1 и -1.5. Для образцов с $x \leq 0.1$, обладающих большим зерном вытянутой формы, оценки n дают несколько более низкие значения. В целом зависимости $I_c(H)$ для исследуемых D и S образцов находятся в хорошем соответствии с моделью, согласно которой в гранулированных ВТСП материалах величина критического тока лимитируется слабыми связями в границах зерен.

Таблица 4.1.3. Оценка константа n и длины L_j слабых связей из $I_c(H)$ зависимостей для D и S образцов.

Образец		D	D	D	S	S	S
x	0	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4
n	-0.6	-0.5	-1.0	-1.5	-0.4	-1.0	-1.4
L_j (μm)	20	10	3	2	20	10	5

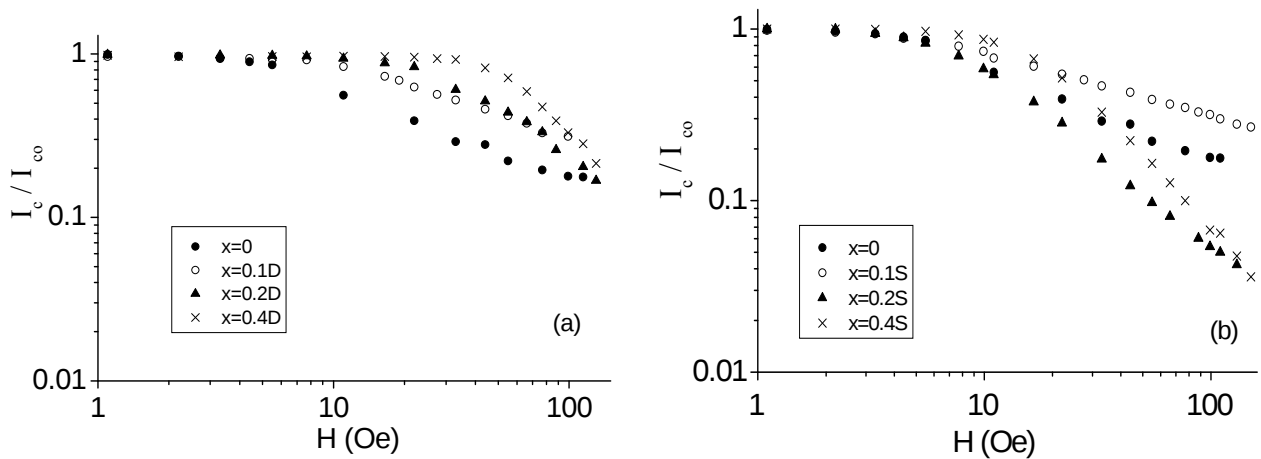


Рис. 4.1.4. Зависимости критического тока при 77 К, нормализованного на его значение при $H=0$, от магнитного поля H для D (a) и S (b) образцов.

Как обсуждалось в обзоре (раздел 1.4), преобладающий (лимитирующий критический ток) тип слабых связей в зернограницной сетке высокотемпературных сверхпроводящих поликристаллов можно оценить из температурных зависимостей критического тока при приближении к T_c . Согласно [10,11], указанные зависимости описываются уравнением (1.2.3): $I_c = \text{const}(1 - T/T_c)^\alpha$, где $\alpha=1$ для связи типа SIS

(сверхпроводник-изолятор-сверхпроводник) и $\alpha=2$ а для SNS связи (сверхпроводник-нормальный металл-сверхпроводник). На рис. 4.1.5а зависимости $I_c(T)$ для D и S керамик представлены в координатах $\lg I_c - \lg(1-T/T_c)$ вблизи T_c для определения показателя степени α в уравнении $I_c = \text{const}(1-T/T_c)^\alpha$. Там же пунктирными линиями показаны прямые, соответствующие значениям $\alpha=1$ и 2. Для D образцов при приближении к T_c экспериментальные точки зависимости $I_c(T)$ ложатся на прямые, соответствующие значениям α , близким к 1, в то время как для S образцов - близким к 2. Это означает, что для D керамик, как и для стехиометрической нелегированной керамики преимущественными связями, определяющими критический ток, являются джозефсоновские контакты типа SIS. Легирование же диспрозиевой керамики серебром приводит к изменению доминирующего поведения зернограницной сетки от SIS к SNS. Полученные результаты согласуются с данными Jung *et al.* [146], показывающими преимущественный SNS характер зернограницного связывания в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/2\text{wt.}\%\text{Ag}$, легированной по типу добавления серебра к стехиометрическому соотношению $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$.

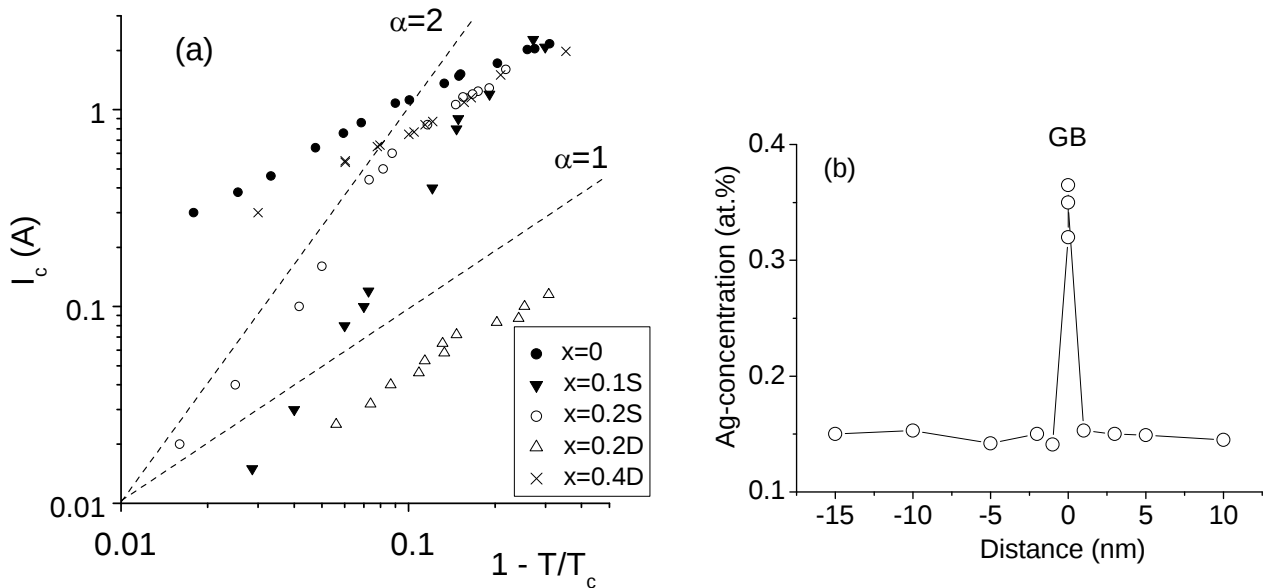


Рис. 4.1.5. (а) Зависимости критического тока I_c от $(1-T/T_c)$, построенные для D и S образцов в логарифмических шкалах для определения значения коэффициента α в уравнении $I_c = \text{const} (1-T/T_c)^\alpha$. Случаи $\alpha=1$ и $\alpha=2$ показаны пунктирными линиями. (б) Концентрационный профиль серебра поперек чистой ГЗ в S образце ($x=0.4$).

Проведенное микроструктурное исследование границ зерен, включая их композиционный состав, позволило нам выявить основные микроструктурные факторы, ответственные за изменение транспортных характеристик (J_c , $J_c(H)$ и $J_c(T)$) в S и D образцах в результате легирования Ag или просто отклонения от стехиометрии. В первую

очередь это касалось S образцов с $x=0.4$, демонстрирующих значительное увеличение критического тока и его относительную стабилизацию в малых магнитных полях ($H < 70$ Ое). Исследование микроструктуры границ зерен производилось на статистической основе. Для этого в каждом соединении 60-70 последовательно расположенных ГЗ характеризовались в STEM путем светлопольного изображения в режиме сканирования по углу наклона до предельных углов $\pm 30^\circ$. При этом ГЗ классифицировались по трем группам: чистые границы 'C'-ГЗ, не содержащие какой-либо межгранульной фазы; грязные границы 'D'-ГЗ, содержащие межгранульную фазу с толщиной $d_{GB} \geq 2\text{nm}$; а также в промежутке между ними так называемые границы 'ThF'-ГЗ, покрытые тонкой пленкой межгранульной фазы с $d_{GB} < 2\text{ nm}$. Классификация границ зерен более подробно приведена в разделе 2.2. Пример чистой и грязной границ показан на рис. 4.1.6. Для чистых границ особое внимание уделялось таким структурным особенностям, как присутствие на них дислокаций, нано-фасеток или нано-преципитатов, которые могли бы служить центрами пиннинга джозефсоновских вихрей.

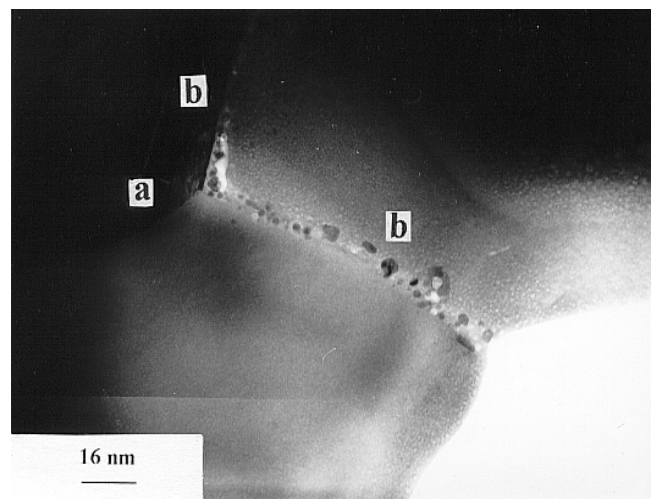


Рис. 4.1.6. Примеры чистой (a) и грязных границ (b). ТЕМ изображение для образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0.4$).

Результаты показаны в виде диаграммы на рис. 4.1.7. В D образцах количество чистых границ находится в промежутке между 27% и 45%. Количество чистых границ понижается, а количество грязных границ увеличивается с величиной x . Как уже отмечалось в литературном обзоре (раздел 1.3), из-за различной кристаллографической разориентации зерен, только приблизительно 50% чистых границ зерен можно рассматривать как благоприятные для протекания критического тока. Пороговое значение для осуществления перколяции составляет $\sim 12\%$ [102]. Тогда, вероятно, что в ряде D соединений в создании перколяционного пути могут принимать участие и часть 'ThF'-

ГЗ. В D образцах среди 'С'-ГЗ доля границ, содержащих характерные нано- и микро-фасетки, увеличивается с величиной x . Наблюдаемое увеличение плотности критического тока и более медленное уменьшение его в магнитных полях в D образцах, по-видимому, и объясняется таким увеличением доли фасетированных границ, которые могут служить центрами пиннинга магнитных вихрей. Роль нанофасеток как эффективных центров пиннинга подчеркивается также в работах [52,54]. Легирование серебром привело к более высокой доле чистых границ, начиная с $x \geq 0.2$, однако в этих образцах количество фасетированных границ было мало.

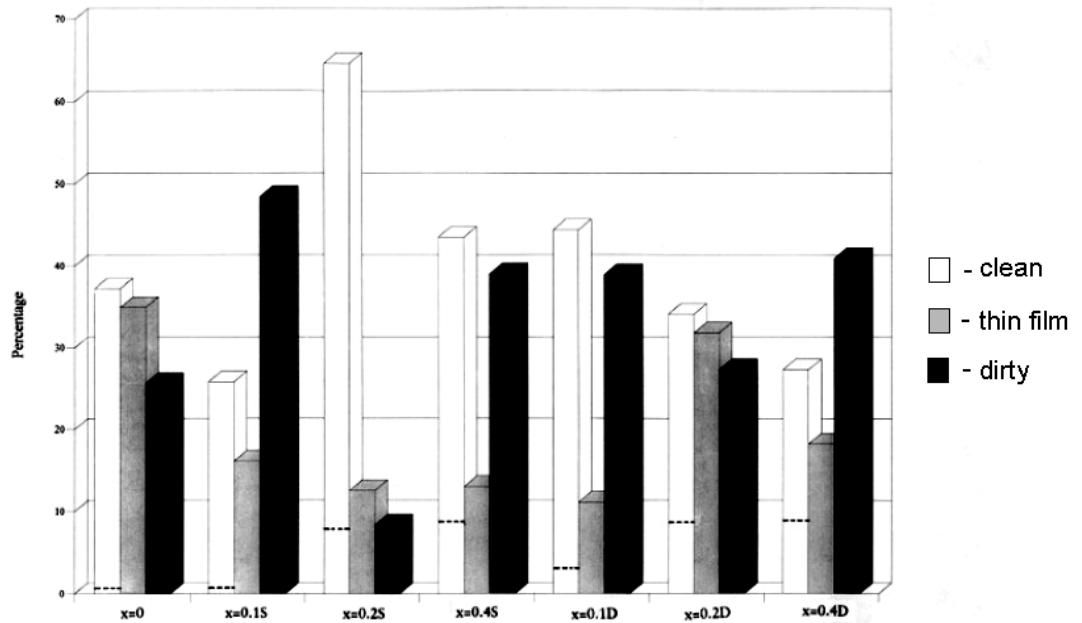


Рис. 4.1.7. Диаграмма распределения чистых, покрытых пленкой и грязных границ зерен для образцов стехиометрического состава ($x=0$) и образцов D и S серий. Пунктирные линии показывают доли фасетированных ГЗ среди чистых границ.

Для S-образцов с $x=0.4$, у которых наблюдалось трехкратное увеличение критического тока уже при 77 К, была найдена характерная микроструктурная особенность: примерно половина чистых границ содержала малые преципитаты Ag размером 2-5 nm на самой границе или в ее ближайших окрестностях (на расстоянии не более 5 nm от границы). Среднее расстояние между этими преципитатами равнялось приблизительно 30 nm. Пример такой чистой границы, декорированной нано-преципитатами серебра, приведен на рис. 4.1.8. Эти нано-преципитаты могут действовать как эффективные центры пиннинга, поскольку их размеры сравнимы с длиной когерентности. Наиболее вероятно, они и ответственны за наблюдаемое увеличение критического тока в этом соединении.

Проведенный EDX анализ (с ультрамалой пробой 0.8 nm) в STEM на предмет возможной сегрегации серебра в чистых границах обнаружил вдвое выше концентрацию

серебра в них по сравнению с полученным пределом растворимости Ag в зернах (рис. 4.1.15b). При этом ширина сегрегационного профиля составила примерно 1 nm, то есть Ag сегрегировало в экстремально узкой области на границах зерен. Сегрегация серебра на ГЗ объясняет SNS поведение зернограницной сетки в S образцах как результат перколяции сверхпроводящего тока через такие границы зерен.

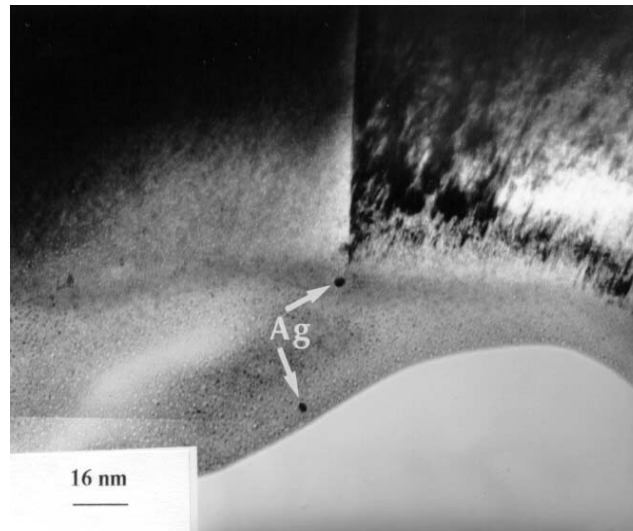


Рис. 4.1.8. ТЕМ изображение чистой границы с нано-преципитатами Ag (показаны стрелками) в S образце ($x=0.4$).

Таким образом, при легировании серебром медь-дефицитных керамик в количествах, равных дефициту меди, было выявлено, что серебро очень слабо растворяется в решетке ($x_r \leq 0.03$), и выделяется главным образом в виде преципитатов диаметром 1-2 μm . Серебро сегрегирует в чистых границах в очень узкой области шириной ~ 1 nm с концентрацией, вдвое превышающей предел растворимости его в объеме зерен. Такая сегрегация изменяет поведение зернограницной сетки с SIS на SNS, которое является результатом перколяционного пути сверхпроводящего тока через чистые границы с экстремально узкой (1 nm) зоной сегрегации в них серебра. Большая степень легирования серебром ($x=0.4$) приводит к осаждению на чистых границах наноразмерных (2-5 nm) преципитатов, расположенных на расстоянии ~ 30 nm друг от друга, которые являются эффективными центрами пиннинга и ответственны за значительное увеличение критического тока (более чем в 3 раза при $T=77$ K).

4.2. Легирование кальцием.

Для выполнения поставленной в работе задачи - провести систематическое изучение электромагнитного поведения ансамбля ГЗ в иттриевой (или диспрозиевой) керамике в комбинации с получением данных об особенностях их микроструктуры,

вызванных легированием кальцием, включая возможные сегрегационные эффекты, нами методом твердотельной реакции были приготовлены керамические образцы с двумя типами легирования [180,182,265,266]. В первом типе легирования (I-тип) Ca добавлялся как потенциальный заместитель для Dy в количестве, равном дефициту Dy, и были получены соединения $\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($z=0.2$) и $\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ ($z=0.2, 0.3$) [182,266]. Во втором типе (II-тип): $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ca}_z$ [$\text{Dy123}/\text{Ca}_z$ ($0 \leq z \leq 0.2$)], Ca в процессе приготовления керамик добавлялся как избыточный элемент к стехиометрическому соотношению Dy:Ba:Cu=1:2:3 для основных катионов [180,265,266]. В обоих случаях уровень легирования z находился в пределах $0 \leq z \leq 0.3$. Структурные и сверхпроводящие свойства легированных образцов сравнивались с таковыми для соответствующих нелегированных стехиометрических и Cu-дефицитных образцов, приготовленных в идентичных условиях.

Легирование Ca по типу номинального замещения Dy (I-тип). На рис. 4.2.1 приведены температурные зависимости $\rho(T)$ для $\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($z=0.2$) (далее S образцы) и для $\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ ($z=0.2, 0.3$) (далее D образцы) вблизи сверхпроводящего перехода. Видно, что легирование кальцием ($z=0.2$) значительно понижает критическую температуру T_c : приблизительно на 10 К в стехиометрическом соединении (S-образцы) и на 30 К в Cu-дефицитных образцах (D-образцы). И как результат, для легированных кальцием D-образцов наблюдается большое уширение сверхпроводящего перехода.

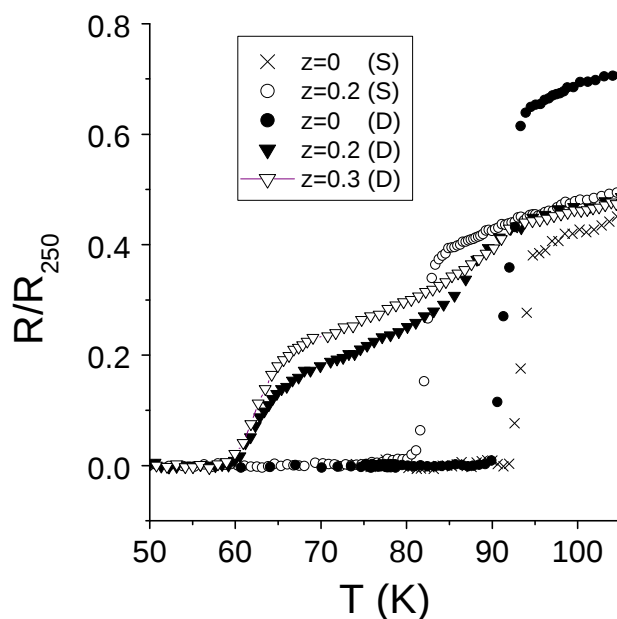


Рис. 4.2.1. Температурные зависимости относительного сопротивления вблизи сверхпроводящего перехода для керамик $\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (S) и $\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ (D).

Как обсуждалось выше (раздел 1.7.2), понижение T_c в результате легирования кальцием наблюдалось в работах [154,156,159,160] для иттриевой керамики и объяснялось двумя возможными причинами: формированием сверхдопированного состояния в результате замещения иттрия кальцием [156,159] или изменением степени окисления (включая возможные изменения в кислородном порядке), вызванном таким легированием [156,160].

Проведенные нами XRD измерения подтвердили, что все исследованные соединения однофазны. Результаты оценки решеточных параметров a , b и c и коэффициента орторомбичности $\eta = \frac{(a-b)}{(a+b)/2}$ для исследуемых керамик приведены в таблице 4.2.1.

Таблица 4.2.1. Параметры решетки a , b и c в Å и коэффициент орторомбичности η в исходных и Са-легированных образцах.

Образец	a	b	c	η
DyBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	3.824	3.884	11.664	0.0154
Dy _{0.8} Ca _{0.2} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	3.832	3.891	11.670	0.0153
DyBa ₂ Cu _{2.8} O _{7-δ}	3.826	3.892	11.670	0.0170
Dy _{0.8} Ca _{0.2} Ba ₂ Cu _{2.8} O _{7-δ}	3.822	3.892	11.676	0.0183

Параметр η рассматривается как степень орторомбичности, характеризующая кислородный порядок в иттриевых керамиках [267]. В наших образцах присутствие Са не понижало величину η (таблица 4.2.1). Более того, проведенные йодометрические измерения показали, что легирование кальцием не изменяло содержание кислорода в образцах, которое во всех исследованных соединениях было близко к оптимальному ($7-\delta=6.93$). Следовательно, наблюдаемое уменьшение T_c скорее всего связано с формированием сверхдопированного состояния, возникающего в результате эффектов замещения.

Анализ a , b и c параметров не показал никакого существенного изменения их в Си-дефицитных образцах при легировании кальцием, в то время как в стехиометрических образцах присутствие Са слегка изменило a и b параметры. Атомный радиус иона Ca²⁺ (0.99 Å) равен атомному радиусу иона Dy³⁺ (0.99 Å), поэтому замещение Dy кальцием не должно изменять решеточные параметры. При замещении кальцием другого атома в решетке перовскита можно было бы ожидать некоторого изменения решеточных параметров вдоль трех осей. Так, из анализа полученных величин для решеточных параметров можно ожидать, что в Си-дефицитных образцах Са главным образом замещает Dy. Однако, в стехиометрическом соединении Dy_{0.8}Ca_{0.2}Ba₂Cu₃O_{7-δ} Са, по-видимому,

может занимать отличные позиции в кристаллической решетке. Эти предположения были проверены с помощью локального EDX анализа *in situ* в STEM с пробой (≤ 2 nm). С этой целью были проанализированы не менее 30 зерен основной фазы (далее зерна 123) в каждом образце. Во всех соединениях в пределах отдельного зерна распределение Ca имело однородный характер (рис. 4.2.2).

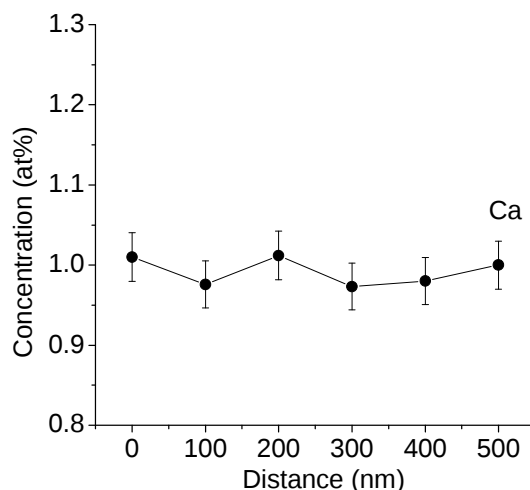


Рис 4.2.2. Изменение концентрации Ca с расстоянием в пределах одного 123 зерна в образце $\text{Dy}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$.

Концентрация Ca в разных зернах различалась незначительно для S образцов и варьировалась несколько в больших пределах для D образцов. В среднем она была несколько ниже номинальной. На базе полученных атомных концентраций всех присутствующих элементов в изученных зернах был проведен количественный анализ химического состава этих зерен. В наших EDX измерениях содержание кислорода было установлено как стехиометрическое. Величина атомной концентрации Cu хорошо воспроизводилась от зерна к зерну и была примерно одинаковой для легированных и нелегированных соединений. EDX спектры показали близкую к 1:2:3 стехиометрию основных катионов в зернах с некоторым отклонением (равным атомной концентрации Ca) от нее в содержании Dy или Ba. Это позволило на основе полученных атомных концентраций присутствующих элементов сделать оценку значений x и y в $\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. «Сценарий» замещения оказался различным для S и D соединений (таблица 4.2.2): в S образцах с номинальной величиной $z=0.2$ только примерно 60% изученных зерен соответствовали составу $\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.15 \leq x \leq 0.2$, значения y – пренебрежимо малы), в то время как оставшиеся 40% зерен соответствовали $\text{DyBa}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.9 \leq y \leq 1.1$, значения x – пренебрежимо малы). Это, по-видимому, свидетельствует о том, что формирование микроструктуры в данных образцах происходило в неравновесных условиях, в которых локальные напряжения (деформации)

могли играть существенную роль. В Cu-дефицитных образцах 90% изученных зерен соответствовали замещению кальцием диспрозия, при этом концентрация Ca в различных зернах варьировалась приблизительно в тех же самых пределах ($0.13 \leq x \leq 0.2$, значения y – пренебрежимо малы), как и в стехиометрическом соединении (таблица 4.2.2).

Таблица 4.2.2. Распределение Ca в S и D образцах, легированных кальцием по типу номинального замещения диспрозия.

Номинальный состав	Реальный состав
$\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($z=0.2$) (S-образцы)	$\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.15 \leq x \leq 0.2$) - 60% зерен; $\text{DyBa}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.9 \leq y \leq 1.1$) - 40% зерен
$\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ ($z=0.2$) (D-образцы)	$\text{DyBa}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.9 \leq y \leq 1.0$) - 10% зерен; $\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.13 \leq x \leq 0.2$) - 90% зерен

Замещение Ba^{2+} ионами Ca^{2+} не изменяет концентрацию носителей заряда, а, следовательно, и T_c в существенной степени, как это отмечалось также и в [161,162]. Этот факт объясняет полученную разницу в 20 К для T_c для легированных S и D керамик. Поскольку замещение мест Dy и Ba кальцием в зернах для S образцов было практически равновероятным, то при понижении температуры зерна с более высокой T_c первыми переходили в сверхпроводящее состояние и обеспечивали создание перколяционных путей, как схематически показано на рис.4.2.3. Этим и объясняется более высокая $T_c \approx 81$ К в S образцах. Примерно такое же значение $T_c \approx 78$ К было получено для $\text{YBa}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в [162]. Наблюдаемое большое уширение сверхпроводящего перехода на зависимостях $\rho(T)$ для D соединений вызвано по всей вероятности вариацией концентрации Ca на местах Dy в различных зернах ($\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ с $0.13 \leq x \leq 0.2$, где приблизительно 18% зерен с $0.13 \leq x < 0.15$, 32% зерен с $0.15 \leq x < 0.18$ и 40% зерен с $0.18 \leq x \leq 0.2$), а также присутствием зерен (10%) с замещением кальцием мест Ba ($\text{DyBa}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $0.9 \leq y \leq 1.1$).

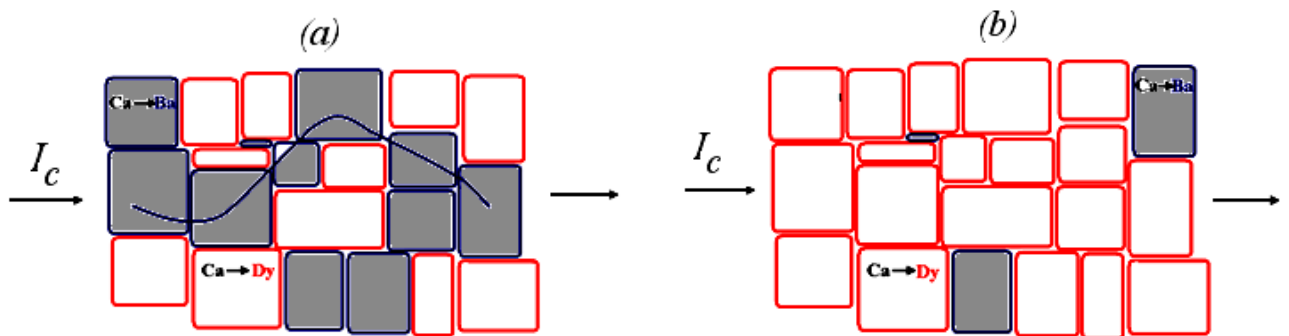


Рис. 4.2.3 Схемы протекания токов при температурах, близких к T_c ($T < T_c$), в легированных кальцием керамиках: (а) - случай S и (б) - случай D образцов.

Исследования в ТЕМ показали (таблица 4.2.3), что в Cu-дефицитных нелегированных образцах присутствует некоторое количество вторичных фаз: BaCuO_2 и CuO с размерами 0.5-1 μm , которые, по-видимому, тормозят рост зерна и приводят к формированию мелкозернистой структуры, в то время как для стехиометрических образцов характерной является крупнозернистая структура. Сравнение размера зерна в исследуемых образцах приведено в таблице 4.2.4. В легированных D образцах Ca частично входил в BaCuO_2 фазу в количестве 1.2-1.4 at.%, но не входил в CuO ни в каких количествах, выделения '211' отсутствовали, однако, формировалась новая дополнительная фаза $(\text{Dy})(\text{Ba})(\text{Cu})\text{O}$ в пропорции 1:1:(1.5÷3):5, содержащая 0.5÷1.5 at.% Ca. Легирование кальцием стехиометрических образцов привело только к формированию новой $(\text{Dy})(\text{Ba})(\text{Cu})\text{O}$ вторичной фазы с пропорциями 1:1:(2÷3):5 и содержанием 0.5÷1.5 at.% Ca, подобной найденной в Cu-дефицитных легированных кальцием образцах. Встречались отдельные редкие выделения вторичных фаз BaCuO_2 (с 1.2-1.4 at.% Ca) и CuO (без Ca), которые в этих образцах не являлись типичными по сравнению с Cu-дефицитными соединениями. Следует отметить, что поскольку XRD исследования не показали наличия вторичных фаз, объемная доля последних не превышала 5 vol.%. Легирование кальцием только слегка понижало размер зерна как в S, так и в D соединениях (см. таблицу 4.2.4). Как результат, большие вытянутые зерна наблюдались в $\text{Dy}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ образцах (рис. 4.2.4a) и маленькие зерна нерегулярной формы были типичны для $\text{Dy}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ соединения (рис. 4.2.4b).

Таблица 4.2.3. Характеризация вторичных фаз в Ca-легированных S и D образцах.

Образцы	BaCuO_2	CuO	Новая фаза $(\text{Dy})(\text{Ba})(\text{Cu})\text{O}$
$\text{Dy}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	с 1.2-1.4 at% Ca (редко)	без следов Ca (редко)	В пропорции 1:1:(1.5÷3):5 с 0.5÷1.5 at% Ca
$\text{Dy}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$	С 1.2-1.4 at%	без следов Ca	В пропорции 1:1:(1.5÷3):5 с 0.5÷1.5 at% Ca

В таблице 4.2.4 приведены основные параметры $(\text{DyCa})\text{BaCuO}$ образцов. В Ca-легированных образцах металлический характер температурных зависимостей сопротивления сохраняется (см. R_{250}/R_{95} в таблице 4.2.4) и удельное сопротивление при комнатной температуре ρ_{300} было низким для всех изученных образцов. Дифференциальное сопротивление ρ_{diff} , отражающее эффективное нормальное сопротивление сетки межзеренных связей [53,239], определялось как наклон вольт-амперных характеристик

(BAX) при 77 К в их линейной части. Легирование кальцием слегка понижало ρ_{diff} в стехиометрическом соединении и приводило к сильному его понижению (примерно на порядок) в Cu-дефицитных соединениях. Это означает, что легирование кальцием Ca приводило к значительному понижению нормального сопротивления зернограницной сетки в Cu-дефицитных соединениях.

Таблица 4.2.4. Характеристические параметры керамических образцов: ρ_{300} - удельное сопротивление при 300 К, R_{250} и R_{95} - соответствующие сопротивления образцов при данных температурах, ρ_{diff} - дифференциальное удельное сопротивление при 77 К, α - коэффициент в уравнении $I_c = \text{const}(1-T/T_c)^\alpha$. L и W - соответственно средние длина и ширина зерна.

Образцы	T_c (К)	ρ_{300} ($\times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$)	R_{250}/R_{95}	ρ_{diff} ($\times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$)	Средний размер зерна (μm)	α
DyBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	92	1.1	2.5	4.2	$L=24, W=13$	1
Dy _{0.8} Ca _{0.2} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	81	2.7	2.23	2.7	$L=40, W=5$	0.5
DyBa ₂ Cu _{2.8} O _{7-δ}	90	6.5	1.34	70.0	$L \approx W \approx 4-5$	1.2
Dy _{0.8} Ca _{0.2} Ba ₂ Cu _{2.8} O _{7-δ}	61.5	1.6	2.26	5.7	$L \approx W \leq 3$	2.1
Dy _{0.8} Ca _{0.3} Ba ₂ Cu _{2.8} O _{7-δ}	60	1.6	2.26	4.6	$L \approx W \leq 3$	1.9

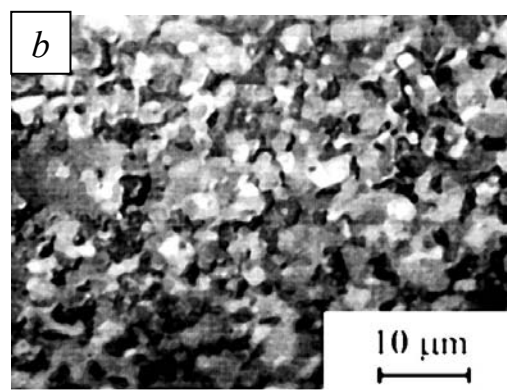
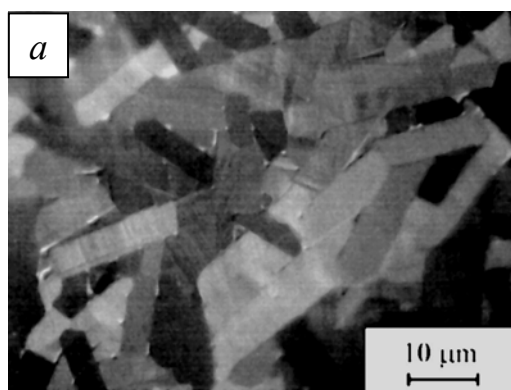


Рис. 4.2.4. Оптические микрофотографии, иллюстрирующие размер зерна в S ($z=0.2$) (a) и D ($z=0.2$) (b) образцах.

Легирование кальцием D соединений привело к колоссальному увеличению J_c и чувствительности J_c к температуре (рис. 4.2.5a). Так, в Dy_{0.8}Ca_{0.2}Ba₂Cu_{2.8}O_{7- δ} , при температуре чуть ниже критической ($T \approx 0.8T_c$) J_c достигает значений 1000-1200 А/см², которые соответствуют 5-7 кратному увеличению плотности критического тока по сравнению с нелегированным образцом, и стремительно возрастает при дальнейшем

понижении температуры. В то же время легирование S образцов не привело к улучшению J_c (рис. 4.2.5b).

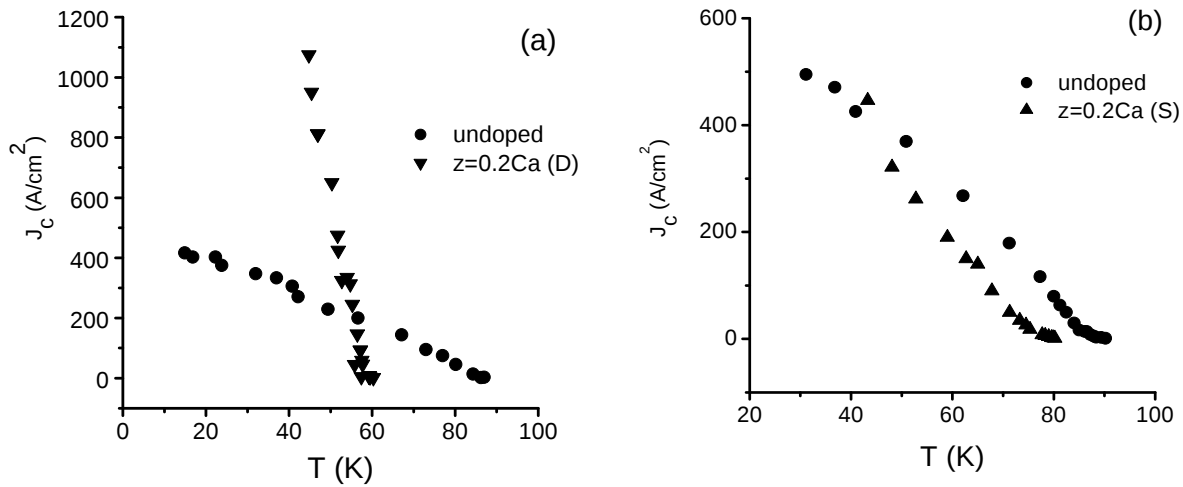


Рис. 4.2.5. Температурные зависимости плотности критического тока для образцов: (a) - $\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ $z=0.2$ (D) и (b) - $\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (S) $z=0.2$.

Легирование кальцием практически не изменяло поведение $J_c(H)$ в случае S образцов, но существенно замедляло понижение J_c с величиной магнитного поля ($H \leq 80$ Oe) в D образцах (рис. 4.2.6).

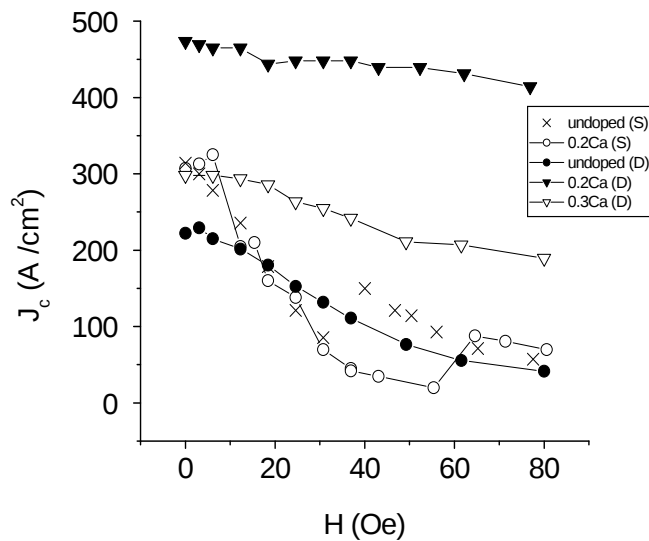


Рис. 4.2.6. Зависимости плотности критического тока при 50 K от величины приложенного магнитного поля для образцов $\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (S) и $\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ (D).

Тип слабых связей, лимитирующих критический ток в Ca-допированных образцах, был определен из температурных зависимостей критического тока (рис. 4.2.7) аналогично тому, как это было сделано для Ag-легированной системы (раздел 4.1). Полученные значения α в уравнении $I_c = \text{const}(1-T/T_c)^\alpha$ представлены в таблице 4.2.4. Они позволяют сделать заключение, что в D образцах, легирование кальцием привело к изменению

характера слабых связей от SIS ($\alpha \approx 1$) к SNS ($\alpha \approx 2$) типу. Однако в случае S образцов характер слабых связей, определяющих критический ток, сохраняется и относится, как и в нелегированных соединениях, к SIS типу.

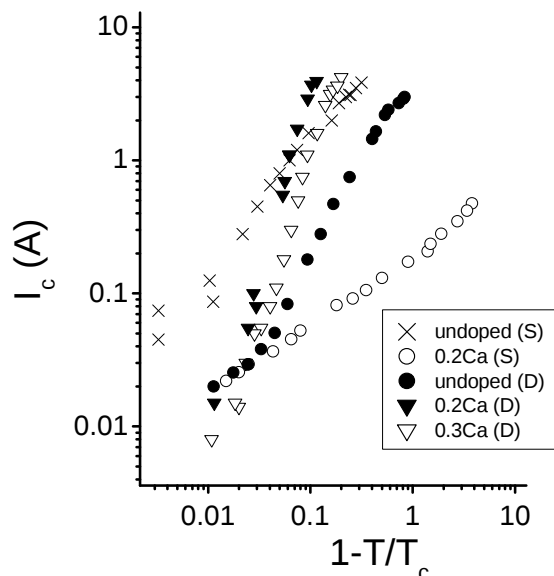


Рис. 4.2.7. Зависимости критического тока I_c от $(1-T/T_c)$ для образцов $\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (S) и $\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ (D).

Чтобы понять различие в поведении межгранульного критического тока, была исследована микроструктура зернограницной сетки в изучаемых образцах. Характеризация ГЗ проводилась в ТЕМ (см. раздел 2.2). Полученные статистические распределения ГЗ в исследуемых образцах показаны в таблице 4.2.5.

Таблица 4.2.5. Распределение (в %) чистых, покрытых тонкой пленкой и грязных 123/123 границ зерен в $\text{DyBaCuO}(\text{Ca})$ образцах.

Образцы	123/123 ГЗ:			Неохарактеризованные
	‘C’-ГЗ /	‘ThF’-ГЗ/	‘D’-ГЗ	
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	25	17	58	-
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$	44	37	15	4
$\text{Dy}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	67 (17 F*)	10	23	-
$\text{Dy}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$	74 (20 F*)	6	6	14

F* - доля (%) фасетированных ГЗ среди ‘C’-ГЗ

Несмотря на то, что Са-легирование приводило к формированию значительного количества вторичных фаз, доля чистых 123/123 границ в легированных стехиометрическом и Си-дефицитном образцах была существенно выше по сравнению с подобными нелегированными керамиками (таблица 4.2.5). Как в D, так и в S образцах

количество чистых 123/123 границ было достаточно для создания перколяционного пути. EDX анализ с 0.5-1.0 nm пробой, проведенный *in situ* в STEM показал, что в S и D образцах концентрация Ca в большинстве чистых 123/123 границ была приблизительно такой же, как и в объеме 123 зерен. Пример, демонстрирующий отсутствие сегрегационного профиля на такой границе, показан на рис. 4.2.8.

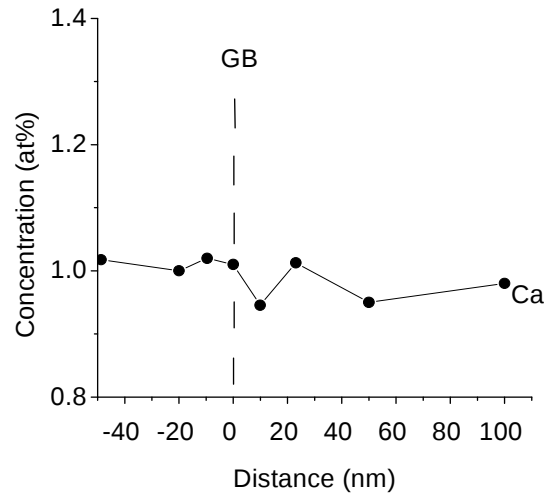


Рис. 4.2.8. Типичное изменение концентрации Ca с расстоянием через чистую 123/123 ГЗ.

Однако в отдельных (редких) 123/123 чистых границах наблюдалась сильная сегрегация Ca, при этом ширина сегрегационной области не превышала 10 nm. Такие границы принадлежали к так называемым обычным границам с большой и сложной разориентацией (кручения плюс наклона) зерен [43]. По-видимому, это происходило из-за высокой энергии таких границ, которая могла быть понижена сегрегацией в них Ca. Примеры сегрегации в таких границах приведены на рис. 4.2.9.

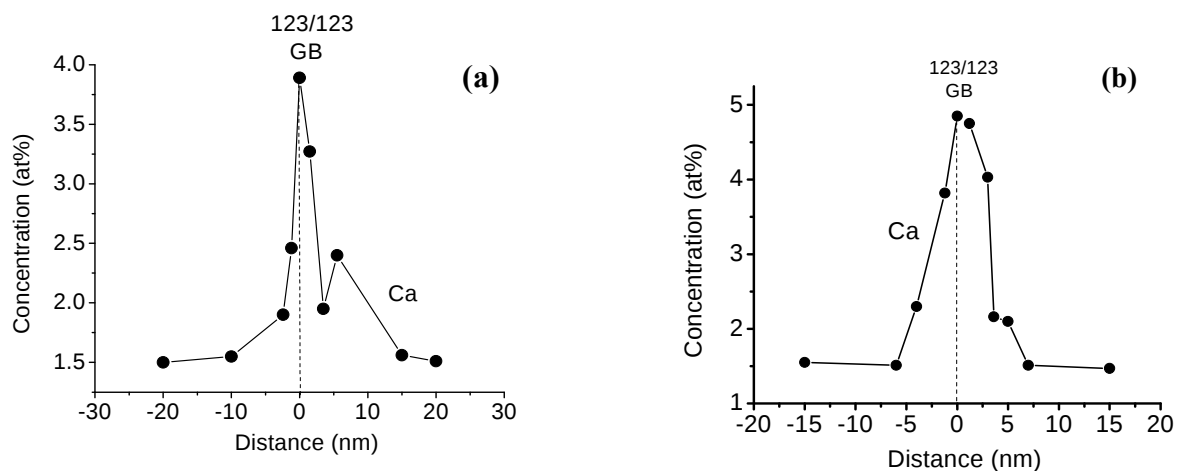


Рис. 4.2.9. Изменение концентрации Ca с расстоянием вблизи 20° близкой к наклонной (a) и [001] - кручения (b) 123/123 'чистых' границ зерен в образце $\text{Dy}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Анализ значений x и y в $\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ показал, что «сценарий» замещения в ГЗ был различен для этих двух типов керамик (таблица 4.2.6). Следует отметить, что как в S, так и D образцах в большинстве чистых 123/123 ГЗ концентрация Ca, так и «сценарий» замещения практически полностью совпадали с таковыми, найденными для одного из зерен, образующих эту границу (за исключением небольшого количества специфических большеугловых границ, показывающих сегрегацию Ca). Даже в случае отдельных (редко встречающихся) ГЗ, образуемых двумя зернами со значительно различающейся концентрацией Ca, концентрационный профиль Ca через такие ГЗ представлял собой резкую ступеньку без взаимной интердиффузии. В S образцах количество чистых 123/123 ГЗ с предпочтительным замещением кальцием мест Dy приблизительно равнялось количеству ГЗ с предпочтительным замещением мест Ba (таблица 4.2.6), и именно ГЗ с замещением мест Ba определяли межгранульный критический ток при температурах, близких к T_c , так как при таких температурах зерна с замещением мест Dy еще не переходили в сверхпроводящее состояние (см. схему 4.2.3a). Замещение кальцием мест Ba не привело к увеличению J_c . К аналогичному выводу пришли и авторы работы [162]. Они оценивали межгранульный критический ток J_c из измерений магнитной восприимчивости на переменном токе в $\text{YBa}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ керамике и не обнаружили никакого увеличения критического тока, при этом T_c уменьшалась от 90 до 78 К по сравнению с нелегированным соединением, как и в случае наших S образцов. Предпочтительное замещение кальцием мест Dy в ГЗ в D керамике привело к большому увеличению критического тока (рис. 4.2.5b), а также к изменению SIS поведения зернограницной сетки на SNS.

Таблица 4.2.6. Распределение Ca в чистых 123/123 ГЗ в образцах, легированных кальцием по типу номинального замещения диспрозия.

Образец	Реальный состав 123/123 чистых ГЗ
$\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($z=0.2$) (S образцы)	$\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.15 \leq x \leq 0.22$) - 50% ГЗ, величина y - пренебрежимо мала; $\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.9 \leq y \leq 1.1$) - 50% ГЗ, величина x - пренебрежимо мала
$\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ ($z=0.2$) (D образцы)	$\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.9 \leq y \leq 1.1$) - 10% ГЗ, величина x - пренебрежимо мала; $\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.15 \leq x \leq 0.2$) - 90% ГЗ, величина y - пренебрежимо мала

Таким образом, полученные экспериментальные данные не подтверждают вывод о доминирующей роли размерного фактора в улучшении межзеренного тока при легировании ГЗ кальцием, сделанный в расчетной модели [9]. Нами экспериментально показано, что замещение кальцием мест Ва в ГЗ не является эффективным для улучшения межзеренного тока, хотя такое замещение приводило бы к понижению упругих полей в ГЗ из-за большой разницы в размерах ионов кальция и бария, как предполагалось в [9]. Полученные данные говорят в пользу предложенного J. Mannhart [7,165] электронного механизма влияния легирования кальцием, который подробно обсуждается в обзоре (раздел 1.7.2.). Согласно этому механизму, замещение Dy^{3+} ионом Ca^{2+} вводит дополнительные носители заряда (дырки), которые компенсируют недостаток заряда в областях вблизи слабосвязанных границ, лимитирующих межзеренный критический ток в поликристаллических иттриевых (диспрозиевых) керамиках. Такая компенсация недостатка носителей в ГЗ объясняет и изменение поведения зернограницной сетки с SIS на SNS вблизи T_c . Замещение же ионов Ва не дает такой компенсации, следовательно, не улучшает J_c и не изменяет преимущественный SIS характер слабых связей в границах зерен. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что эффект увеличения межзеренного критического тока при легировании кальцием границ зерен имеет электронную природу, т.е. определяется разницей в валентности легирующей примеси Са и замещаемого катиона, а не разницей в их ионных размерах.

Легирование кальцием по типу добавления (II-тип). Поскольку в наших работах по легированию кальцием диспрозиевых керамик по типу замещения (I-тип) было показано, что при предпочтительном замещении кальцием мест Dy в границах зерен межзеренный критический ток значительно улучшается, но такое замещение в объеме (в зернах) приводит к сильному понижению критической температуры, нами были предприняты попытки легирования и по типу добавления Са [180,265]. В этом случае в процессе приготовления керамик кальций добавлялся к стехиометрическому соотношению $\text{Dy}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$, т.е. получались и исследовались керамики $\text{Dy}_{123}/\text{Ca}_z$ ($z=0, 0.05, 0.1, 0.2$). Для сравнения также были приготовлены и исследованы Cu-дефицитные керамики $\text{DyBaCu}_{2.8}\text{O}_{7.8}/\text{Ca}_{0.1}$ (в дальнейшем обозначенные как $\text{Cu}_{2.8/0.1}\text{Ca}$). Ожидалось, что такое легирование может привести к различной степени замещения в объеме и ГЗ, т.е. к выраженным сегрегационным эффектам.

Рентгенографический анализ подтвердил, что и в случае легирования по II-типу образцы остаются в целом однофазными (123 фаза), решеточные параметры a , b и c тоже

практически не изменяются (таблица 4.2.7). Методы йодометрии подтверждают неизменность степени окисления ($7-\delta \approx 6.93$) при таком легировании.

Таблица 4.2.7. Параметры решетки a , b и c (в Å) и коэффициент орторомбичности η в Ca-легированных образцах по сравнению с нелегированным соединением.

Sample	a	b	c	η
123-undoped	3.824	3.884	11.664	0.0154
123/0.05Ca	3.828	3.887	11.67	0.0153
123/0.1Ca	3.822	3.888	11.664	0.0170
123/0.2Ca	3.820	3.881	11.658	0.0158

Рис. 4.2.10 демонстрирует зависимость $\rho(T)$ для Ca-легированных образцов по II-типу. T_c значительно понижается с увеличением уровня легирования z (см. вставку к рис. 4.2.10). Однако при одинаковом номинальном содержании Ca ($z=0.2$) у образцов, легированных по II-типу T_c примерно на 10 K выше, чем у образцов, легированных по I-типу. В таблице 4.2.8 приведены основные характеристики образцов. Сопротивление ρ_{300} при комнатной температуре было достаточно низким для всех образцов, при этом оно слегка понижалось для соединений с $z \leq 0.1$ по сравнению с нелегированным образцом. Легирование кальцием ведет к уменьшению размера зерна (таблица 4.2.8). Оценка дифференциального сопротивления ρ_{diff} из ВАХ при $T < T_c$ показывает, что вопреки тому, что полная длина границ зерен увеличивается с повышением уровня легирования z , величина ρ_{diff} не возрастает.

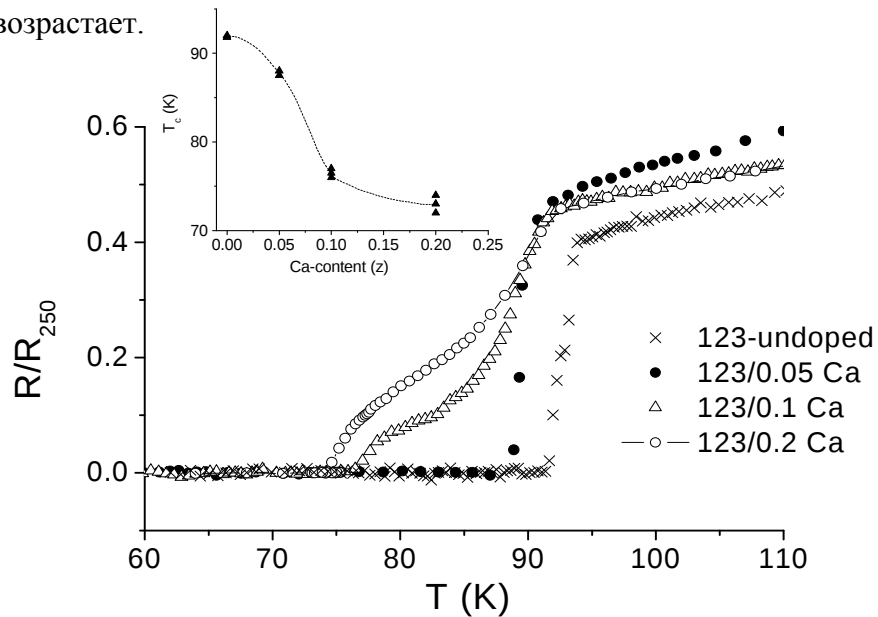


Рис. 4.2.10. Температурная зависимость относительного сопротивления для легированных кальцием образцов по II-типу. На вставке показано изменение T_c от номинального уровня легирования z в образцах 123/Ca $_z$.

Таблица 4.2.8. Характеристические параметры для нелегированного и легированных кальцием по II-типу керамических образцов.

Образец	T_c (K)	ρ_{300} ($\times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$)	R_{250}/R_{95}	ρ_f ($\times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$)	Средний размер зерна (μm)
123-undoped	92	1.1	2.5	4.2	L=24, W=13
123/0.05Ca	87.5	0.5	2.0	3.8	----
123/0.1Ca	77	0.5	2.1	1.3	L $\approx$ W $\approx$ 5-6
123/0.2Ca	73	1.2	2.1	3.7	L $\approx$ W $\approx$ 4-5
Cu2.8-undoped	90	6.5	1.3	70.0	L $\approx$ W $\approx$ 4-5
Cu2.8/0.1Ca	77.5	1.3	1.6	2.0	L $\approx$ W $\leq$ 3

Легирование кальцием при $z \geq 0.1$ сильно увеличивает чувствительность J_c к температуре ($\Delta J_c / \Delta T$), что приводит к большому повышению J_c при $T \leq 0.8 T_c$ (рис. 4.2.11a). Например, при $T \approx 0.8 T_c$ $|\Delta J_c| / |\Delta T|$ равнялось приблизительно 9 для нелегированного образца и 90 для 123/0.1Ca. Максимальные значения $J_c \approx 1000 \text{ A/cm}^2$ при 65 К были достигнуты в образцах 123/0.1Ca (вставка к рис. 4.2.11a). Для обычных приготовленных методом твердотельного спекания керамик такие значения плотности критического тока являются исключительно высокими, особенно, если учесть, что достигаются они уже при $T \approx 0.8 T_c$. Для соединения Cu2.8/0.1Ca также было получено значительное увеличение J_c , практически аналогичное тому, которое было достигнуто для $\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ ($z=0.2$) при I-типе легирования для $T \leq 0.8 T_c$ (рис. 4.2.11b). При этом для Cu2.8/0.1Ca T_c была приблизительно на 20 градусов выше, чем в случае $\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ ($z=0.2$) (I-тип легирования).

Заметное улучшение поведения $J_c(H)$ было получено только для керамики 123/0.1Ca (рис. 4.2.12). Для этого соединения наблюдалась практически стабилизация J_c в магнитных полях $H \leq 40 \text{ Oe}$. Анализ преимущественного характера зернограницных слабых связей из $I_c(T)$ зависимостей показал, что легирование кальцием по типу добавления $z \geq 0.1$ вызывает изменение этого характера с SIS на SNS тип (рис. 4.2.13).

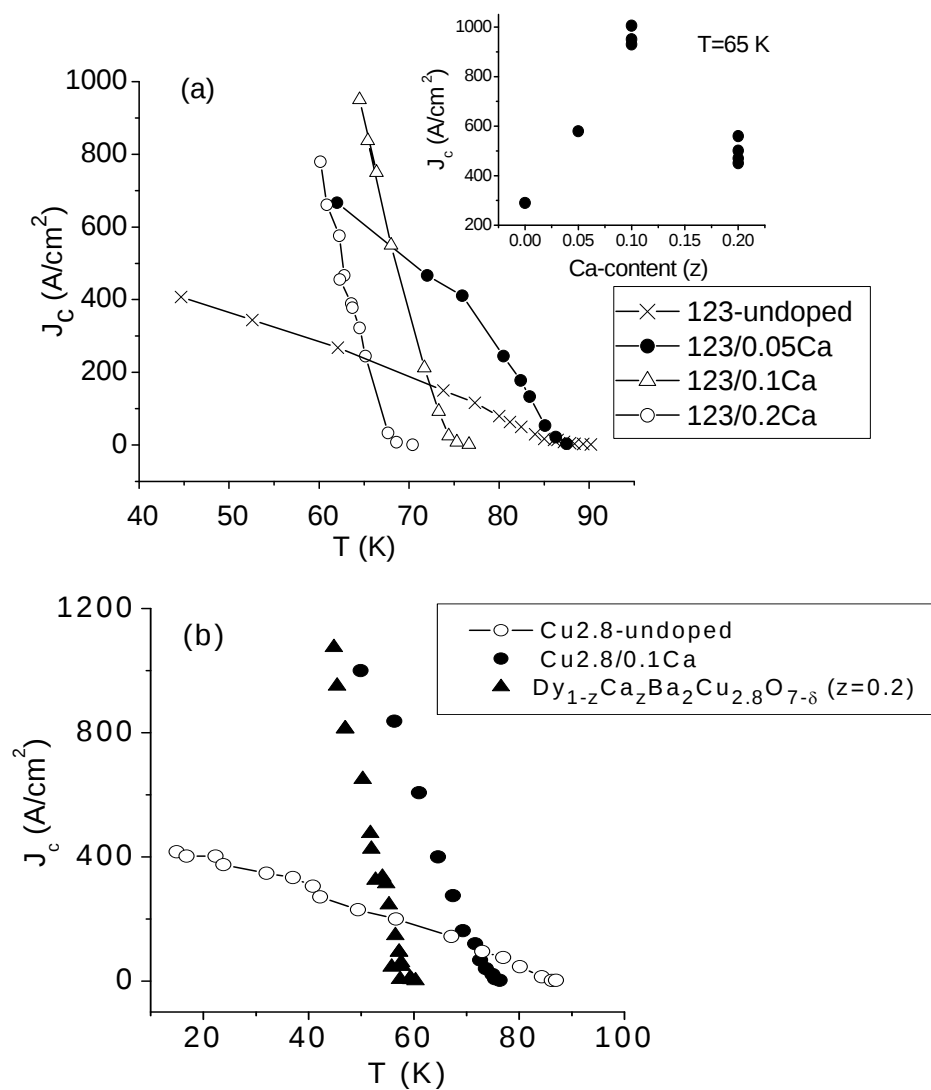


Рис.4.2.11. Температурные зависимости плотности критического тока J_c для образцов: (a) - 123/Ca_z (z=0; 0.05; 0.1; 0.2). Вставка: зависимость J_c от содержания кальция z при 65 K. (b) - Cu2.8/Ca_z (z=0; 0.1) и Dy_{1-z}Ca_zBa₂Cu_{2.8}O_{7-δ} (z=0.2).

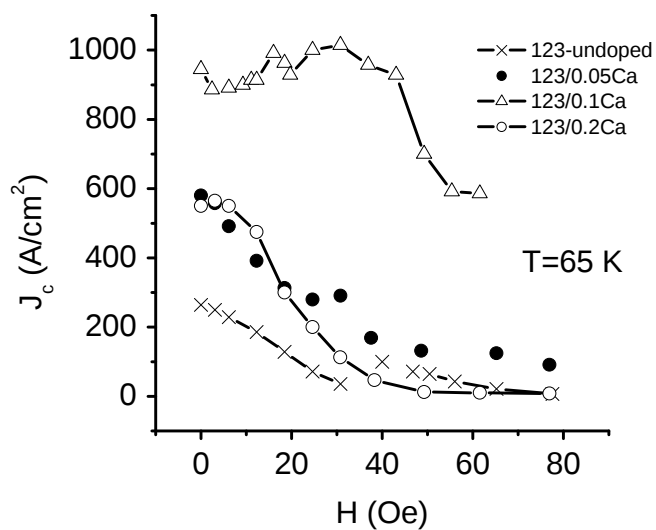


Рис. 4.2.12. Зависимость плотности критического тока J_c при 65 K от величины приложенного магнитного поля H для образцов 123/Ca_z (z=0; 0.05; 0.1; 0.2).

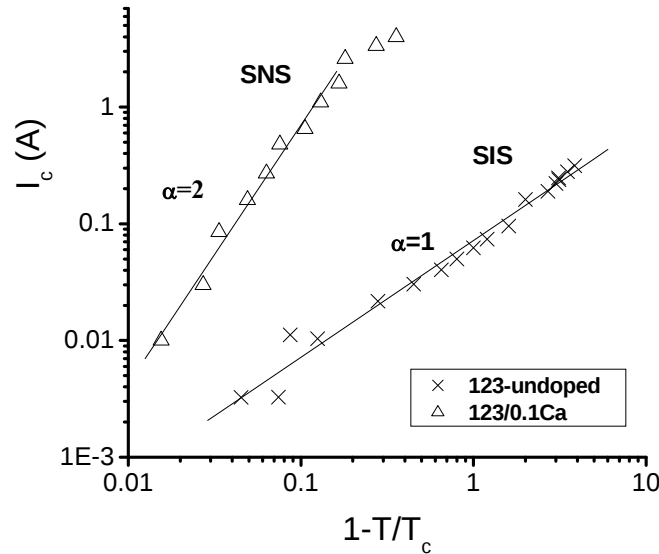


Рис. 4.2.13. Зависимости критического тока от $(1-T/T_c)$ для образцов $123/\text{Ca}_z$ ($z=0; 0.1$). α - коэффициент в уравнении $I_c = \text{const}(1-T/T_c)^\alpha$.

Корреляция сверхпроводящих свойств $123/\text{Ca}_z$ ($0 \leq z \leq 0.2$) образцов с их микроструктурными особенностями. Аналогично случаю легирования керамик по I-типу, для системы образцов, легированных по II-типу, был проведен статистический EDX анализ in situ в STEM катионного соотношения и распределения Ca (проба 2 nm) в зернах и в чистых 123/123 ГЗ (проба 0.8 nm). Результаты этого анализа для керамики 123/0.1Ca приведены на диаграмме (рис. 4.2.14а), которая представляет распределение зерен (процентные доли) по атомному содержанию в них Ca. Атомная концентрация Ca в зернах варьировалась в довольно широких пределах от 0.15 до 0.7 at.%, в то время как номинальное атомное содержание $z=0.1$ в этом соединении соответствует приблизительно 0.75 at.%. Оценка среднего содержания Ca в зернах дает значение 0.4 at.% (таблица 4.2.9). В 123/0.2Ca керамиках большинство зерен (~75 %) содержали Ca в количестве от 0.6 до 1.2 at.% (рис. 4.2.15). Средняя концентрация равнялась приблизительно 0.8 at.% (таблица 4.2.9) (номинальное значение $z=0.2$ соответствует 1.5 at.%). Следует отметить, что в пределах отдельного зерна практически не наблюдалось никакой вариации в концентрации Ca и он распределялся очень однородно. Полученная разница между номинальной и реальной концентрациями Ca в 123 зернах, по-видимому, главным образом связана с присутствием Ca во вторичных фазах. Легирование кальцием по II-типу также способствовало формированию ряда новых фаз: $(\text{Dy})(\text{Ba})(\text{Cu})\text{O}$ фаза в пропорциях 1:(1.2-1.5):(2-4):(4-8) с 0.5-2.0 at.% Ca и в пропорциях 1.2:1:(2-2.5):(3.5-4) с 0.15-0.5 at.% Ca. Ca в очень ограниченном количестве (≤ 0.15 at.%) также входил в Y_2BaCuO_5 ('211') фазу. Эти фазы имели нано- или субмикронный размер и занимали очень малую объемную

долю сверхпроводящего образца, поэтому они не были обнаружены методом рентгенографической дифракции, но легко были обнаружены и охарактеризованы методом локального EDX в STEM. На рис. 4.2.16 показан пример выделений '211' фазы, содержащей 0.15 at.% Ca. Из-за малого содержания (<5 vol.%) эти вторичные фазы не оказывают принципиального влияния на J_c керамик.

Анализ мест замещения был произведен аналогично случаю легирования кальцием по I-типу, т.е. находились значения x и y в $Du_{1-x}Ca_xBa_{2-y}Ca_yCu_3O_{7-\delta}$. Он показал, что в керамике 123/0.1Ca в большинстве зерен (83% зерен) Ca замещал главным образом места диспрозия в количестве $x=0.02-0.07$, при этом значения y были пренебрежительно малы. В 10% зерен Ca замещал преимущественно Ba с $y=0.04-0.09$ (значения x пренебрежительно малы), и в незначительном количестве зерен (7%) Ca замещал как Du, так и Ba с примерно равными значениями $x=0.02-0.08$ и $y=0.02-0.06$. Статистические данные по x и y приведены на диаграммах (рис. 4.2.14b,c). Среднее содержание Ca на местах Du приблизительно равнялось $x_{av} \approx 0.05$ (таблица 4.2.9).

В керамике 123/0.2Ca «сценарий» замещения в объеме становится менее однородным по сравнению с образцом 123/0.1Ca (таблица 4.2.9). В этом соединении замещение мест Ba становится более весомым, однако в большинстве зерен (~70%) замещение мест Du остается по-прежнему преобладающим ($x_{av} \approx 0.06(5)$) (таблица 4.2.9). Хотя зарегистрированная атомная концентрация Ca в этих двух соединениях (123/0.1Ca и 123/0.2Ca) различалась вдвое, разница в концентрации Ca на местах Du была много меньше, что и привело к маленькой разнице в значениях T_c для этих двух соединений.

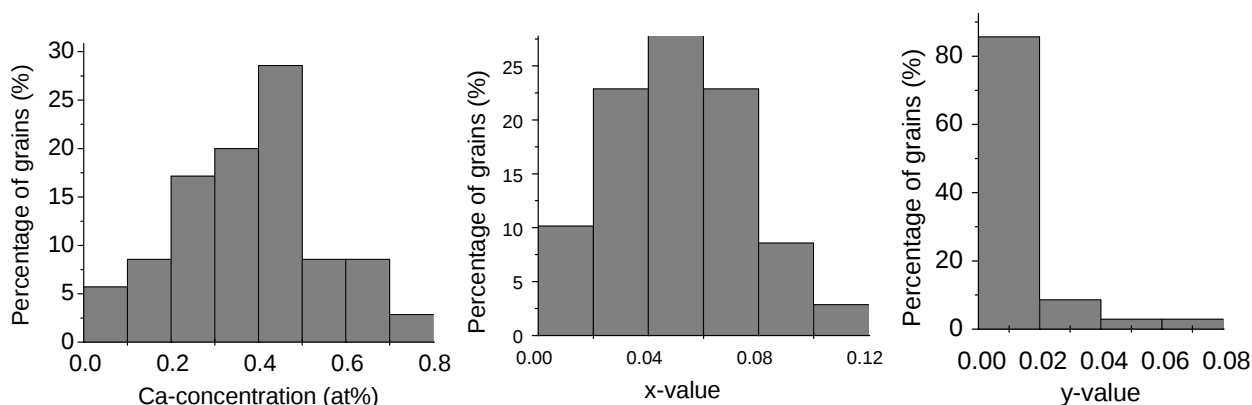


Рис. 4.2.14. Диаграммы распределения Ca в 123 зернах керамики 123/Ca_z (z=0.1):

- (a) измеренная концентрация Ca (at%),
- (b) оценка x -значений в $Du_{1-x}Ca_xBa_{2-y}Ca_yCu_3O_{7-\delta}$,
- (c) оценка y -значений в $Du_{1-x}Ca_xBa_{2-y}Ca_yCu_3O_{7-\delta}$.

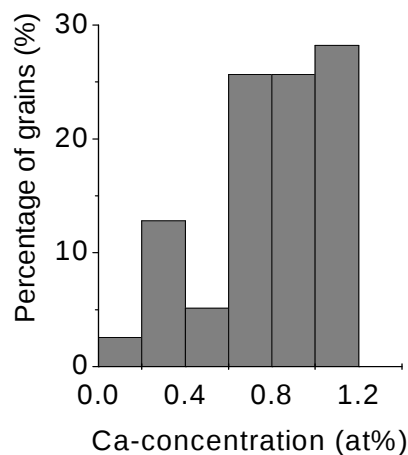


Рис. 4.2.15. Диаграмма распределения Ca в 123 зернах керамики 123/Ca_z (z=0.2).

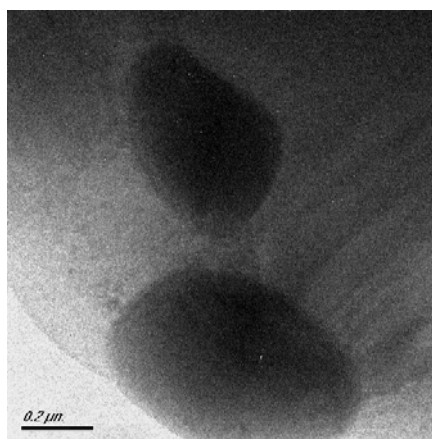


Рис. 4.2.16. Пример выделений '211' фазы с 0.15 at% Ca в керамике 123/0.1 Ca (ТЕМ изображение).

Таблица 4.2.9. Средняя концентрация Ca (at.%) в объеме и в границах зерен, измеренная методом EDX in situ в ТЕМ; и средние значения величин x и y в $Du_{1-x}Ca_xBa_{2-y}Ca_yCu_3O_{7-\delta}$.

Образцы	123 зерна			123/123 чистые ГЗ		
	Ca (at.%)	x	y	Ca (at.%)	x	y
123/0.1Ca	0.4	0.05	≤ 0.005	0.75	0.075	0.015
123/0.2Ca	0.8	0.06(5)	< 0.04	1.15	0.08	≤ 0.05

В образцах, легированных по II-типу, как и в случае легирования по I-типу, добавление Ca приводит к увеличению доли чистых границ (таблица 4.2.10). Произведенный локальный EDX анализ (с пробой 0.8 nm) in situ в STEM показал, что в чистых ГЗ атомная концентрация Ca варьируется в разных границах в довольно широких пределах от 0.1 до 1.1 at.% (рис. 4.2.17а), при этом средняя величина составила приблизительно 0.8 at.%, что вдвое превысило среднюю концентрацию Ca в зернах

(таблица 4.2.9). Сегрегация Са была зарегистрирована в большинстве таких ГЗ (~70%), при этом его концентрация в ГЗ была в 1.5-3.0 раза выше, чем в соседних зернах. В остальных ГЗ (~30%) концентрация Са была приблизительно такой же, как и в соседних зернах. Рис. 4.2.18 демонстрирует сравнение спектров EDX для зерен и границы, образуемой этими зернами; сегрегация Са очевидна. Пример сегрегационного профиля Са, записанный поперек чистой 123/123 границы в образце 123/0.1Са приведен на рис. 4.2.19. Са сегрегировал вокруг ГЗ в зоне шириной приблизительно ± 5 nm с концентрацией приблизительно вдвое большей, чем в соседних зернах (таблица 4.2.9). EDX анализ катионного состава ГЗ показал стехиометрию, близкую к 123, лишь с малыми отклонениями для Ду и (или) Ва, что позволило оценить величины x и y в $\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ для ГЗ, подобно тому, как это было сделано для зерен. Диаграммы распределения границ зерен по величинам x и y показаны на рис. 4.2.17b,c. Среднее значение x оказалось равным 0.075, что в ~1.5 раза больше, чем для зерен (таблица 4.2.9).

Таблица 4.2.10. Распределение ГЗ (доля в %) на чистые, покрытые тонкой пленкой и грязные границы в образцах 123/Ca_z (z=0; 0.1).

Образцы	‘C’-ГЗ	‘ThF’-ГЗ	‘D’-ГЗ
123-undoped	25	17	58
123/0.1Ca	63	26	11

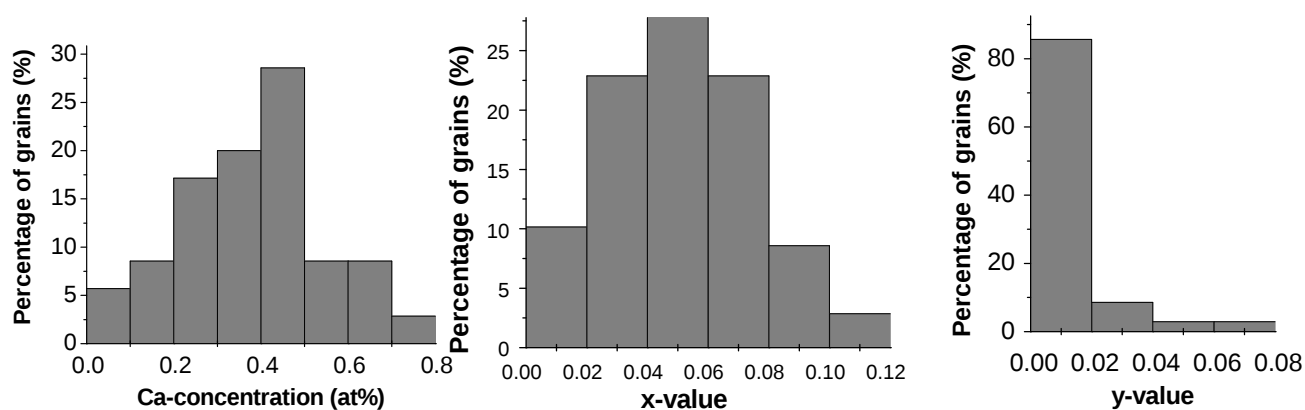


Рис. 4.2.17. Диаграммы распределения Са в чистых 123/123 границах зерен в керамике Dy123/0.1Ca:

- (a) измеренная концентрация Са (at.%);
- (b) оцененная величина x и
- (c) оцененная величина y в $\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

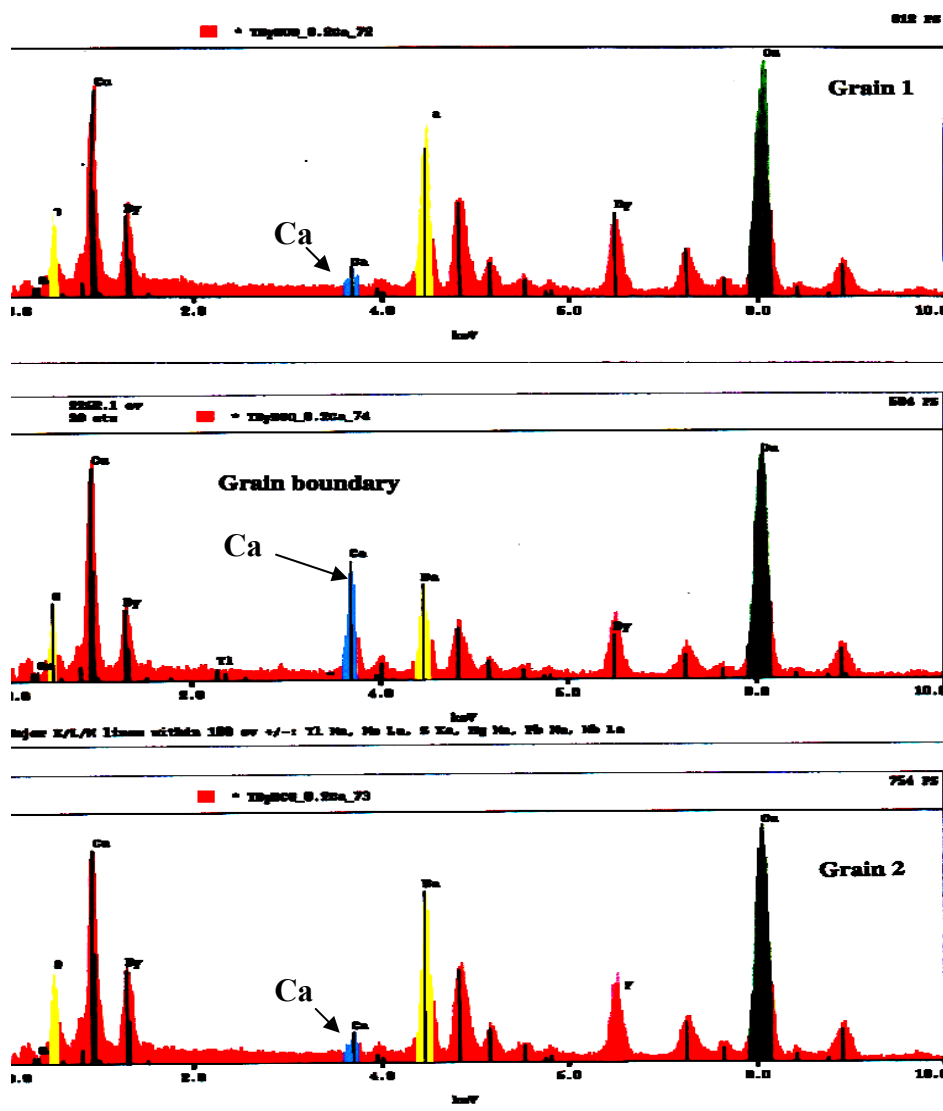


Рис. 4.2.18. EDX спектры для 123/123 чистой границы и образующих ее зерен, демонстрирующие сегрегацию Ca в ГЗ.

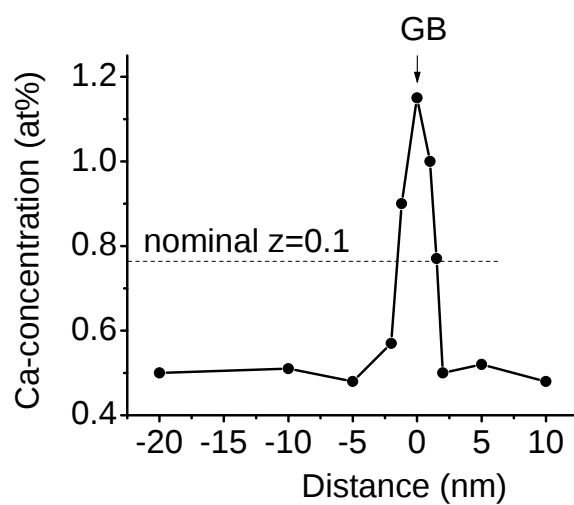


Рис. 4.2.19. Концентрационный профиль Ca, измеренный поперек чистой 123/123 границы зерен в образце 123/0.1Ca.

Наши исследования методом EDX обнаружили следующие важные микроструктурные особенности чистых 123/123 ГЗ в 123/0.1Са керамике.

- (i) Большинство ГЗ (~70%) показали сильную сегрегацию Са с концентрацией в 1.5 - 3.5 раза выше по сравнению с соседними зёрнами. Остальные ГЗ (~30%) содержали Са в количестве, сравнимом с его концентрацией в образующих эти границы зёрна. Это означает, что зернограничная сегрегация носит анизотропный характер.
- (ii) Распределение Са вдоль плоских ГЗ было достаточно однородным.
- (iii) В большинстве ГЗ сегрегация Са происходила в зоне $\leq \pm 5$ nm, что скорее всего свидетельствует о ее неравновесном характере (при равновесной сегрегации толщина обогащенного сегрегирующей примесью слоя составляет обычно 1-2 nm [268]). В ряде ГЗ (~15%) наблюдалась также некоторая вариация в стехиометрии на расстоянии 40-50 nm от границы.
- (iv) В большинстве ГЗ Са замещал предпочтительно Dy со средней концентрацией $x_{av} \sim 0.075$.

В 123/0.2Са керамике 123/123 чистые границы имели приблизительно те же самые структурные черты, как и ГЗ в соединении с $z=0.1$. В таблице 4.2.9 сравниваются величины, характеризующие сегрегацию в ГЗ для этих двух соединений.

Таким образом, при легировании керамик по II-типу $[\text{Dy}_{123}/\text{Ca}_z \text{ (} 0 \leq z \leq 0.2 \text{)}]$ была обнаружена сильная сегрегация Са в большинстве чистых 123/123 границ зёрен: концентрация Са в 60-70% ГЗ в 1.5 - 3.5 раза превышала таковую в образующих границу зёрна. Показано, что такая сегрегация Са в ГЗ происходит предпочтительно на места Dy, что обеспечивает большое увеличение тока ($>10^3$ A/cm² при $T \leq T_c$), аналогичное случаю легирования по I-типу ($\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$). Однако при одинаковом номинальном содержании Са T_c была примерно на 10 К больше в образцах II-типа по сравнению с образцами I-типа за счет меньшей концентрации Са в объеме (зёрне). Сегрегация Са в ГЗ приводит к изменению слабосвязанного состояния зернограничной сетки с SIS на SNS.

Влияние температуры отжига на структурные и сверхпроводящие свойства Са-легированной диспрозиевой керамики. В [164,269] было показано, что в легированных кальцием Y123 монокристаллах T_c^{max} может быть достигнута при более низком содержании кислорода по сравнению с оптимальным значением ($3-\delta=6.93-3.94$) для нелегированного кристалла. Считается, что в этом случае кислородные вакансии будут компенсировать дополнительные дырки, введенные замещением Y^{3+} ионами Ca^{2+} . Тем не менее, вопрос, будут ли кислородные вакансии компенсировать (полностью или частично) дополнительные дырки, введенные легированием кальцием, остается еще

открытым. Что касается поликристаллических образцов (керамик), то имеющиеся в литературе данные по этому вопросу противоречивы [154,270,271]. Некоторые авторы получили зависимость T_c от содержания кислорода для Са-легированных образцов с максимумом T_c^{max} (например, в [270]), однако, согласно другим данным [154,271], такой максимум вообще отсутствует, и T_c примерно постоянна при изменении содержания кислорода от 6.7 to 7. В данных работах явно не доставало одновременного контроля микроструктуры (композиционного состава) и кислородного содержания. Поскольку в температурной области 400-600°С, используемой для отжига ВТСП материалов с целью обогащения их кислородом, диффузионные процессы активны практически для всех элементов в различных материалах [272], эффекты замещения и зернограницной сегрегации могут различаться в Са-легированных керамиках, отожженных при различных температурах.

Мы провели сравнительное изучение эффекта легирования кальцием на микроструктуру и результирующие сверхпроводящие свойства (главным образом T_c и J_c) для двух различных температур отжига $T_{oxg}=480^\circ\text{C}$ и 550°C [265]. Первая температура соответствует оптимальному насыщению кислородом (6.93, называемому полным окислением – full oxygenation) для нелегированного соединения. Ожидалось, что более высокая T_{oxg} приведет к более низкому содержанию кислорода в Са-легированных образцах в соответствии с данными, полученными для легированных кальцием Y123 монокристаллов [164]. Была поставлена задача изучения влияния T_{oxg} на микроструктуру ГЗ (сегрегационные параметры) и распределение Са в объеме, а также на результирующие сверхпроводящие свойства, такие как J_c и T_c .

Нами были приготовлены и исследованы образцы $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ca}_z$ ($z=0; 0.2$) с $T_{oxg}=480^\circ\text{C}$ (в дальнейшем обозначенные соответственно как 123 и 123/0.2Са (480°С)) и $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ca}_z$ ($z=0.2$) с $T_{oxg}=550^\circ\text{C}$ (в дальнейшем – 123/0.2Са (550°С)). Образцы приготавливались методом твердотельной реакции в одинаковых условиях, с единственным различием – разной температурой отжига для обогащения кислородом. Содержание кислорода контролировалось двойным йодометрическим титрованием, аналогично [193].

Увеличение T_{oxg} привело к сужению сверхпроводящего перехода (рис. 4.2.20), в результате T_c ($R=0$) была приблизительно на 8 К выше в 123/0.2Са (550°С) по сравнению с 123/0.2Са (480°С) (рис. 4.2.20). Другие характеристические свойства керамических образцов (таблица 4.2.11, такие как удельное сопротивление при комнатной температуре ρ_{300} , степень металличности температурной зависимости сопротивления (R_{250}/R_{95}), а также

средний размер зерна либо слабо зависели (ρ_{300}), либо вообще не зависели от T_{oxg} , что и следовало ожидать.

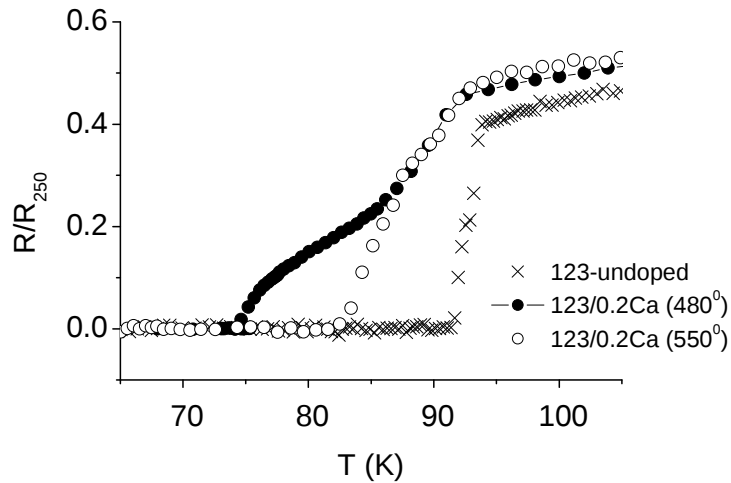


Рис. 4.2.20. Температурные зависимости относительного сопротивления вблизи сверхпроводящего перехода для исходной и Са-легированных керамик.

Таблица 4.2.11. Сравнение характеристических параметров для нелегированной керамики и образцов, легированных Са по II-типу и отожженных при двух разных значениях T_{oxg} .

Образец	T_c (K)	ρ_{300} ($\times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$)	R_{250}/R_{95}	Средний размер зерна (μm)
123-undoped	92	1.1	2.5	$L=24, W=13$
123/0.2Ca (480° C)	73	1.2	2.1	$L \approx W \approx 4-5$
123/0.2Ca (550° C)	81	0.95	2.1	$L \approx W \approx 4-5$

Для того, чтобы понять разницу в величине T_c , полученную для образцов с двумя различными температурами отжига, мы сравнили все возможные параметры, которые согласно противоречивым литературным данным в принципе могли измениться: решеточные параметры a , b и c , коэффициент орторомбичности η , содержание кислорода, измеренное двойным йодометрическим титрованием, а также ‘сценарий замещения’. Рентгеноструктурный анализ показал, что в образцах с $T_{\text{oxg}}=550^\circ \text{ C}$ происходит некоторое увеличение параметра b и коэффициента орторомбичности η по сравнению с образцами 123/0.2Ca (480° C) (таблица 4.2.12). Среднее значение валентности меди ($2+p$), определенное йодометрическим титрованием, показано в таблице 4.2.13. Для обоих значений T_{oxg} , легирование кальцием приводит к более высокой валентности Cu по сравнению с нелегированными образцами. Это находится в хорошем согласии с

литературными данными для полностью окисленных (или близких к таковому) Са-легированных керамик [273-275].

Таблица 4.2.12. Параметры решетки a , b , c (в Å) и коэффициент орторомбичности η .

Образец	a	b	c	η
Dy123- недопированный	3.824	3.884	11.664	0.0154
Dy123/0.2Ca (480 ⁰ C)	3.820	3.881	11.658	0.0158
Dy123/0.2Ca (550 ⁰ C)	3.828	3.896	11.658	0.0176

Таблица 4.2.13. Результаты йодометрического титрования для нелегированного и Са-легированных образцов.

Образец	p – Cu-валентность	Содержание кислорода (7-δ)
Dy123- недопированный	2.30	6.935
Dy123/0.2Ca (480 ⁰ C)	2.34	6.945
Dy123/0.2Ca (550 ⁰ C)	2.33	6.905

Более того, мы нашли, что изменение T_{oxg} воздействует на распределение Са в объеме. Распределение Са в объеме исследовалось методом EDX (проба 1-2 nm) в STEM на базе 50-60 зерен в каждом образце. В образцах 123/0.2Ca (480⁰ C), большинство зерен (~75 %) содержали от 0.6 до 1.2 at.% Са (рис. 4.2.21a). Средняя концентрация равнялась ~0.8 at.%. Более высокая $T_{oxg}=550^0$ C приводила к более равномерному распределению Са по объему и более высокому содержанию Са в зернах (рис.4.2.21b): средние величины отличались примерно на 10-15% (~0.8 at.% Са для 480⁰ C и ~0.95 at.% Са для 550⁰ C) (таблица 4.2.14).

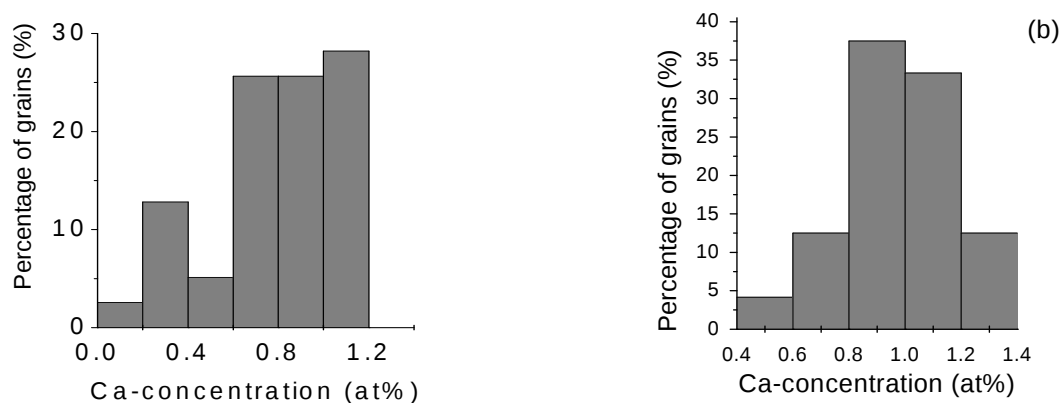


Рис. 4.2.21. Диаграммы распределения Са в 123 зернах для (a) 123/0.2Ca (480⁰ C) и (b) 123/0.2Ca (550⁰ C) керамик.

Таблица 4.2.14. Средняя концентрация Ca (at.%) в объеме и в границах зерен, измеренная методом EDX *in situ* в STEM, и средние значения величин x и y в $Du_{1-x}Ca_xBa_{2-y}Ca_yCu_3O_{7-\delta}$ для $Du_{123/0.2}Ca$ образцов, отожженных при двух различных температурах 480 и 550° С.

Образец	123 зерна			123/123 чистые ГЗ		
	Ca (at.%)	x	y	Ca (at.%)	x	y
123/0.2Ca (480° С)	0.8	0.06(5)	<0.04	1.15	0.08	<0.05
123/0.2Ca (550° С)	0.95	0.105	<0.02	0.95	0.06 (45% GBs с $x \sim 0$ и ~55% GBs с $x \sim 0.1$)	<0.06

Проведенный EDX анализ композиционного состава зерен подтвердил 123 стехиометрию лишь с небольшим отклонением в атомной концентрации диспрозия и/или бария для образцов обеих серий, а также воспроизводимость атомной концентрации меди для легированных и нелегированных соединений, что позволило нам предположить, что Ca замещает только Du и/или Ba. На основе полученных атомных концентраций катионов Du, Ba, Ca, Cu мы оценили значения x и y в $Du_{1-x}Ca_xBa_{2-y}Ca_yCu_3O_{7-\delta}$. Оказалось, что в образцах 123/0.2Ca (550° С) концентрация Ca на местах Ba (величина y) была пренебрежимо мала практически во всех зернах, т.е. Ca занимал главным образом места Du. Средняя величина x в этом соединении равнялась $x_{av} \sim 0.105$, в то время как в 123/0.2Ca (480° С) образцах $x_{av} \sim 0.06(5)$ (таблица 4.2.14). В образцах 123/0.2Ca (480° С) распределение Ca в объеме было менее однородным (в 32% зерен $x \sim 0$ и доля замещения мест Ba была выше по сравнению с образцами 123/0.2Ca (550° С)). Таким образом, повышение T_{oxg} от 480° до 550° С влияло на сценарий замещения в объеме зерен (увеличивало долю замещения мест Du) и приводило к более однородному распределению Ca по зернам. Из полученных средних значений x и валентности Cu мы оценили содержание кислорода в образцах (таблица 4.2.13). Для $T_{oxg} = 480^\circ$ С Ca-легирование практически не изменяло содержание кислорода, т.е. образцы оставались полностью накислороженными. Бóльшая T_{oxg} привела к небольшому дефициту кислорода ($\Delta \approx 0.04$).

Таким образом, увеличение T_{oxg} приводит к изменению двух факторов: небольшому уменьшению содержания кислорода $\Delta \approx 0.04$ и увеличению степени замещения кальцием мест Du (таблица 4.2.14), которые влияют на число носителей (дырок) в противоположном друг другу направлении. Понижение содержания кислорода всего на 0.04 оказалось более эффективным для увеличения T_c , чем создание дополнительных дырок за счет замещения

кальцием Dy (более высокое значение x) для ее уменьшения. Следует отметить, что T_c в сверхпроводящих купратах зависит не только от кислородного содержания как такового, но и от позиций, занимаемых кислородом в решетке. Поскольку в наших экспериментах увеличение T_{oxg} привело к небольшим изменениям b параметра, а также и параметра η , мы не можем исключить влияние величины T_{oxg} на заселенность различных кислородных мест в решетке. Влияние кальция при высоких уровнях ($z > 0.1$) легирования на заселенность разных позиций кислорода в решетке 123 отмечалось также в работах [163,276] для соединений $Y_{1-z}Ca_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Полученные нами величины T_c в зависимости от величины x (содержания кальция на местах Dy в объеме) находятся в хорошем соответствии с данными, полученными для легированных кальцием монокристаллов для случая полностью наислороженных образцов и для образцов с дефицитом кислорода, отожженных при оптимальной для каждого значения x температуре T_{oxg} [194] (см. рис. 4.2.22).

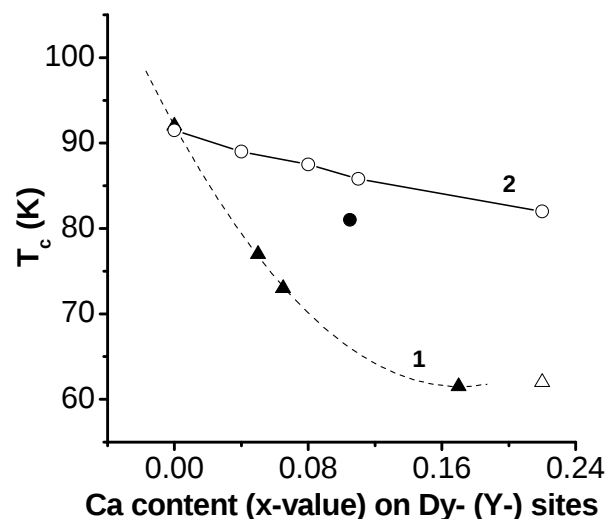


Рис. 4.2.22. Зависимость критической температуры T_c от содержания Ca на местах Dy (среднего значения x) для Dy_{123}/Ca_z ($z=0, 0.1, 0.2$) и $Dy_{1-z}Ca_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($z=0, 0.2$) керамик, отожженных при $480^\circ C$ ($\blacktriangle$ - символы и пунктирная кривая 1) и для $Dy_{123}/0.2Ca$ керамик, отожженных при $550^\circ C$ ($\bullet$ - символ). Для сравнения приведены подобные зависимости (данные работы [164]) для монокристаллов $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, отожженных при оптимальной T_{oxg} ($\circ$ - символы и кривая 2), а также для отожженного при $480^\circ C$ (полностью наислороженного) монокристалла ($\triangle$ - символ).

Таким образом, важно отметить, что изменение температуры отжига может приводить не только к изменению содержания кислорода, но также и к изменению ‘сценария’ замещения кальцием в решетке (зерне). Мы не нашли в научной литературе данных по контролю характера замещения кальцием для ВТСП керамик, в то время как условия их приготовления, такие как T_{oxg} и скорость охлаждения, могут различаться в

заметных пределах в разных экспериментах, приводя таким образом к вариациям в характере замещения. Эта причина, по нашему мнению, и объясняет обсуждаемые выше противоречивые результаты, имеющиеся в литературе [154,270,271] для Ca-легированных керамик.

Обе серии Ca-легированных образцов, 123/0.2Ca (480⁰ C) и 123/0.2Ca (550⁰ C), демонстрируют повышенную чувствительность J_c к температуре по сравнению с нелегированной керамикой, и в результате в тех и других образцах J_c достигает высоких значений 800-1000 A/cm² уже при $T \approx 0.8T_c$ (рис. 4.2.23). Однако в случае соединения 123/0.2Ca (550⁰ C) эта зависимость имеет явный перегиб – наклон $\Delta J_c / \Delta T$ уменьшается при низких температурах, оставаясь при этом опять же примерно постоянным. Очевидно, что легирование кальцием при обоих значениях T_{oxg} улучшает транспортные свойства совокупности ГЗ, при этом этот эффект больше выражен в случае образцов 123/0.2Ca (480⁰ C). Повышение T_{oxg} не изменило существенным образом поведение J_c в магнитных полях, по крайней мере, при температурах, близких к T_c (рис. 4.2.24).

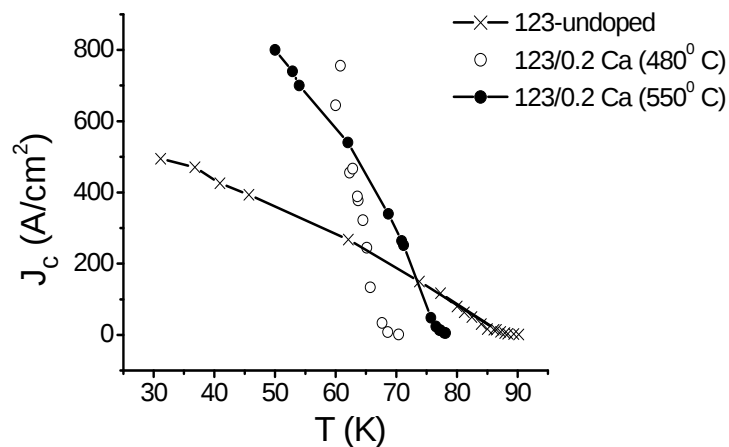


Рис. 4.2.23. Зависимости плотности критического тока от температуры.

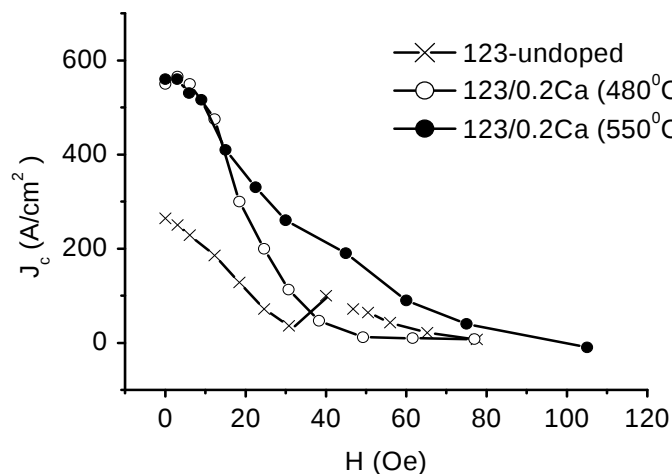


Рис. 4.2.24. Зависимости плотности критического тока, измеренного при 65 K, от напряженности магнитного поля для исходного и Ca-легированных образцов.

Результаты статистического EDX анализа в STEM, выполненного на 40-50 чистых 123/123 границах в каждом образце, показали, что средняя атомная концентрация Ca в ГЗ была на 10-15% ниже для $T_{oxg}=550^0$ по сравнению с $T_{oxg}=480^0$ C (см. таблицу 4.2.14). При этом сегрегация, соответствующая увеличению атомной концентрации Ca в 1.5-3.5 раза, была обнаружена приблизительно в 60% ГЗ для образцов Dy123/0.2 Ca (480^0 C), а оставшиеся 40 % ГЗ содержали Ca приблизительно в тех же количествах, что и образующие границу зерна. В Dy123/0.2Ca (550^0 C) образцах Ca сегрегировал только в ~25% ГЗ, при этом его концентрация в таких границах была только в 1.2-1.3 раза выше, чем в соседних зернах. На рис. 4.2.25 сравниваются типичные сегрегационные профили на 123/123 чистых ГЗ для образцов Dy123/0.2Ca (480^0 C) и Dy123/0.2Ca (550^0 C). Для обоих значений T_{oxg} концентрационные профили через ГЗ относительно широкие (примерно ± 5 nm, а иногда и шире), что указывает на неравновесный характер сегрегации в данных случаях. Это означает, что наблюдаемая сегрегация, не может быть приписана только к конкретной температуре, а является, по-видимому, результатом комбинации влияния двух факторов: выдержки при постоянной T_{oxg} и процесса охлаждения [268].

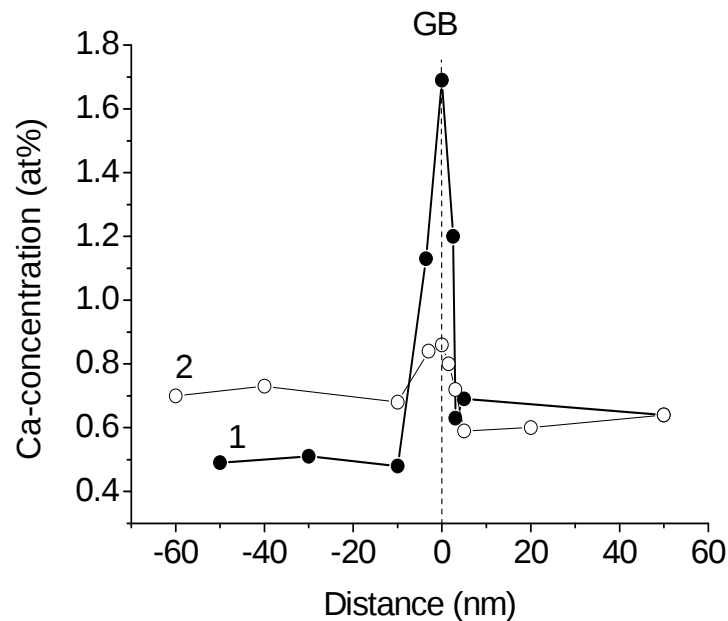


Рис. 4.2.25. Концентрационные профили кальция поперек чистых 123/123 границ зерен для образцов Dy123/0.2 Ca, отожженных при 480^0 C (1) и при 550^0 C (2).

Мы оценили значения x и y в $Dy_{1-x}Ca_xBa_{2-y}Ca_yCu_3O_{7-\delta}$ для границ. Оказалось, что замещение мест Dy является предпочтительным в большинстве ГЗ в образцах 123/0.2Ca (480^0 C) (со средней концентрацией $x_{av} \sim 0.08$) и только в 55% ГЗ в образцах 123/0.2Ca (550^0 C) ($x_{av} \sim 0.1$ в 55% ГЗ и $x_{av} \sim 0$ в оставшихся 45% ГЗ). Следует отметить, что, несмотря на

преобладающее замещение мест Dy, для обоих значений T_{oxg} доля замещения Ba в ГЗ была выше по сравнению с зернами. Преобладающее же замещение мест Dy в большинстве ГЗ является основной причиной улучшения критического тока (рис. 4.2.23) для обоих значений T_{oxg} . Такое замещение Dy³⁺ ионами Ca²⁺ вводит дополнительные дырки и компенсирует их нехватку вблизи GBs. Присутствие двух различных типов ГЗ (один с предпочтительным замещением мест Dy, другой с замещением только мест Ba) в случае $T_{oxg}=550^0\text{C}$ является наиболее вероятной причиной изменения наклона зависимости $J_c(T)$ (рис. 4.2.23), а также меньшего увеличения J_c при $T \approx 0.8 T_c$ в этих образцах по сравнению с образцами 123/0.2 Ca (480^0C). Однако, в случае $T_{oxg}=550^0\text{C}$ значение T_c на $\sim 10\text{ K}$ выше.

Таким образом, можно сделать заключение, что распределение Ca в иттриевых (диспрозиевых) керамиках является чувствительным к условиям их приготовления, таким как T_{oxg} и, по-видимому, скорость охлаждения. Уменьшение концентрации носителей за счет введенного дефицита кислорода может компенсировать в некоторой мере избыток носителей, образовавшийся за счет замещения Dy³⁺ ионами Ca²⁺ в зернах керамики, приводя к повышению T_c по сравнению с полностью наислороженными образцами. Изменением T_{oxg} можно воздействовать на величину и характер сегрегации в ГЗ, модифицируя таким образом величину критического тока и его поведение с температурой.

Полученные результаты имеют и важное практическое значение, поскольку они показали, что путем выбора оптимальных технологических параметров (например, T_{oxg}), можно достичь значительного увеличения J_c , минимизируя при этом уменьшение T_c . Более того, нахождение технологического решения осуществления локального легирования предпочтительно только ГЗ могло бы внести большой вклад в практическое применение ВТСП материалов. Такие попытки предпринимались в [277] при создании гетероструктур на бикристаллической подложке, в которых чередуются слои нелегированного иттриевого сверхпроводника с тонкими слоями легированного кальцием сверхпроводника. Было получено значительное увеличение J_c при температуре 77 K, несмотря на то что при данной температуре легированные кальцием слои не являются сверхпроводящими. Увеличение тока объясняется локальным легированием границы (за счет зернограницной диффузии Ca) в нелегированных в целом слоях. В [277] рассматривается перспективы использования таких гетероструктурных слоев при создании крупномасштабных кабелей со сверхпроводящим покрытием для повышения токонесущей плотности сверхпроводящего тока.

4.3. Легирование хлором и калием.

Поскольку в разделе 4.2 было показано, что именно замещение Dy(Y) в ГЗ элементом меньшей валентности (Ca) привело к сильному увеличению транспортного (межзеренного) критического тока, представлялось интересным исследовать влияние легирования Na и K. Легирование щелочными элементами, такими как Na и K, изучалось ранее в ряде работ [267,278-284]. Главным образом исследовалось влияние такого легирования на T_c . Например, в [267] легирование производилось путем номинального замещения бария в $YBa_{2-x}M_xCu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.2$) ($M = K, Na$), при этом в качестве легирующих соединений использовались $NaNO_3$, $NaCl$ или KNO_3 . Было получено понижение T_c при легировании $NaCl$ и KNO_3 , в то время как при введении $NaNO_3$ T_c оставалась практически неизменной при тех же концентрациях легирующего элемента. В [278] изучалось легирование натрием в $Y_{1-x}Na_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), т.е. при номинальном замещении иттрия; в качестве легирующего соединения использовался $NaNO_3$. Для концентраций натрия $x \leq 0.2$ T_c практически не изменялась, затем начинала заметно уменьшаться с дальнейшим увеличением x . Во всех этих работах исследовалось влияние щелочных элементов главным образом на T_c , но не на транспортные характеристики, такие как межзеренный критический ток I_c и зависимости $I_c(H)$ и $I_c(T)$. Кроме того, не проводилось прямого исследования реального содержания легирующих элементов ни в решетке – зернах, ни тем более в границах зерен.

Попытки исследовать магнитооптическим методом влияние легирования калием на межзеренное связывание (grain coupling) в $KClO_3$ –легированных YBCO сверхпроводящих керамиках были предприняты в [282-284]. В результате такого легирования было получено небольшое повышение критической температуры (температура начала перехода в сверхпроводящее состояние $T_c^{onset} = 105$ К. Наблюдалось также улучшение сверхпроводящих характеристик границ зерен: при приложении внешнего магнитного поля H типичные джозефсоновские вихри проникали в границы зерен легированных образцов при гораздо более высоких температурах и величинах H , чем в случае нелегированных образцов. Специальный химический анализ, проведенный в работе [282], показал, что в керамике, легируемой $KClO_3$, присутствуют только следы калия и заметное количество хлора. Однако никакого детального исследования по распределению легирующих элементов в решетке (зернах) и в границах зерен не было проведено.

Нами в [181] было проведено систематическое изучение влияния легирования Na_2CO_3 , $NaCl$ или $KClO_3$ на микроструктуру Dy-Ba-Cu-O керамики, включая возможную сегрегацию на границах зерен, и результирующие сверхпроводящие характеристики,

главным образом на поведение критического тока. Легирование производилось путем введения Na_2CO_3 , NaCl или KClO_3 в Dy-Ba-Cu-O керамику. Исходные и легированные диспрозиевые керамики без и с добавлением легирующего компонента (Na_2CO_3 , NaCl или KClO_3) были изготовлены методом классической твердофазной реакции (см. раздел 2.1). Поскольку при легировании некоторыми элементами, например, серебром [174], иногда удавалось достичь лучших результатов для керамик с некоторым дефицитом меди, в качестве исходных составов для Dy:Ba:Cu были выбраны как стехиометрическое 1:2:3, так и медь-дефицитное 1:2:2.8 соотношения. В дополнение к нелегированным $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ соединениям, были получены две следующие серии легированных образцов.

В серии S (substitution – замещение) концентрация натрия выбиралась равной дефициту Dy или вдвое большей в связи с возможной потерей Na в процессе изготовления керамик из-за его летучести, т.е. легирование осуществлялось по типу номинального замещения. Были приготовлены и исследованы керамики следующих номинальных составов: $\text{Dy}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-y}\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Dy}_{1-x}\text{Na}_{2x}\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-y}\text{O}_{7-\delta}$ (для $x=0.2$ и $y=0$ и 0.2). Поскольку в литературе [280] отмечалось различное влияние натрия на T_c иттриевых керамик при введении его различными путями (добавлением NaNO_3 или NaCl), то для приготовления ряда соединений мы также использовали два легирующих вещества Na_2CO_3 и NaCl . В дальнейшем образцы, полученные путем введения Na_2CO_3 , будем относить к подгруппе S1, а керамики, приготовленные с добавлением NaCl – к подгруппе S2 (таблица 4.3.1).

Во второй серии образцов, серии A (addition – добавление), Na или K добавлялись как избыточные к основным элементам, взятым в соотношении $\text{Dy:Ba:Cu}=1:2:3$ или 1:2:2.8, т.е. легирование осуществлялось по типу добавления легирующих элементов к стехиометрическому соотношению основных компонент или к дефицитному по меди. В результате были приготовлены образцы со следующими номинальными составами (таблица 4.3.2):

- подгруппа A1: $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{1-y}\text{O}_{7-\delta}/\text{Na}_x$ ($x = 0.2$ и $y = 0; 0.2$), в которой натрий добавлялся в виде Na_2CO_3 в процессе смешивания исходных ингредиентов;
- подгруппа A2: $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{1-y}\text{O}_{7-\delta}/\text{Na}_x$ ($x = 0.2, 0.3$ и $y = 0; 0.2$), когда натрий добавлялся в виде NaCl ;
- подгруппа A3: $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{K}_x$ ($x = 0.3$), в которой образцы легировались калием путем смешивания окислов основных компонентов с KClO_3 .

Таблица 4.3.1. Параметры решетки a , b и c , коэффициент орторомбичности η , ρ_{300} – удельное электросопротивление при комнатной температуре и сверхпроводящие характеристики для исходных и легированных по типу S образцов.

Тип легирования	Образец	Параметры решетки			η	T_c (K)	J_c (A/cm ²) при 70 K	ρ_{300} (Ωcm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)				
нелегированный	DyBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	3.822	3.892	11.676	0.018	91.7	200	2.0·10 ⁻³
нелегированный	DyBa ₂ Cu _{2.8} O _{7-δ}	3.824	3.896	11.676	0.016	90	140	6.5 10 ⁻³
S1: Na ₂ CO ₃	Dy _{0.8} Na _{0.2} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	3.824	3.887	11.670	0.016	90	80	25·10 ⁻³
	Dy _{0.8} Na _{0.2} Ba ₂ Cu _{2.8} O _{7-δ}	3.824	3.896	11.670	0.018	90.7	120	3.7 10 ⁻³
S2: NaCl	Dy _{0.8} Na _{0.4} Ba ₂ Cu _{2.8} O _{7-δ}	3.824	3.892	11.676	0.018	92.3	400	1.2·10 ⁻³

Таблица 4.3.2. Параметры решетки a , b и c , коэффициент орторомбичности η , ρ_{300} – удельное электросопротивление при комнатной температуре и сверхпроводящие характеристики для исходных и легированных по типу А образцов.

Тип легирования	Образец	Параметры решетки			η	T_c (K)	J_c (A/cm ²) при 70 K	ρ_{300} (Ωcm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)				
Нелегированный	DyBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} (Dy123)	3.822	3.892	11.676	0.018	91.7	200	2.0·10 ⁻³
Нелегированный	DyBa ₂ Cu _{2.8} O _{7-δ} (DyCu2.8)	3.824	3.896	11.676	0.016	90	140	6.5 10 ⁻³
A1: Na ₂ CO ₃	DyBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} /0.2Na (123/0.2Na)	3.824	3.896	11.676	0.018	92	120	4.0 10 ⁻³
	DyBa ₂ Cu _{2.8} O _{7-δ} /0.2Na (Cu2.8/0.2Na)	3.826	3.884	11.658	0.015	88.5	80	8.0·10 ⁻³
A2: NaCl	DyBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} /0.3Na (123/0.3Na)	3.820	3.884	11.664	0.018	93	770	6.5 10 ⁻⁴
A3 : KClO ₃	DyBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} /0.3K (123/0.3K)	3.822	3.885	11.664	0.017	93.7	570	7.0·10 ⁻⁴

Микроструктурная характеристика зерен (и T_c). Полный список изученных нелегированных и легированных по типу S образцов приведен в таблице 4.3.1, а образцов, легированных по типу А – в таблице 4.3.2. Рентгеновская дифрактометрия показала, что

все исследуемые образцы были практически однофазными и соответствовали соединению 123. EDX анализ в SEM и STEM показал, что при обоих видах легирования (S и A), независимо от типа легирующего вещества (Na_2CO_3 или NaCl), практически весь натрий терялся уже в процессе приготовления керамик. Специальный контрольный химический анализ, проведенный в Аргонской национальной лаборатории (США) на образце с номинальным содержанием натрия $x=0.2$, дал значение реального содержания натрия в образце равным $\sim 0.005 \text{ wt.}\%$ (с точностью $\pm 5 \%$). При легировании обоими хлорсодержащими соединениями (NaCl и KClO_3) хлор был найден практически во всех исследованных зернах, но в малых количествах, не превышающих $0.1 \text{ at.}\%$. Следы калия ($< 0.05 \text{ at.}\%$) были обнаружены лишь в некоторых 123 зернах. Таким образом, поскольку Na практически совсем не входил в 123 зерна, в керамиках, легированных по типу S - номинального замещения диспрозия, в реальности дефицит диспрозия не возмещался, что приводило к образованию вторичных фаз. В таких образцах действительно методами EDX в SEM и STEM было обнаружено некоторое количество вторых фаз, главным образом, BaCuO_2 и в меньшем количестве CuO . В керамиках, легированных по типу A, небольшое количество вторичных фаз было найдено лишь для Cu-дефицитных соединений. K и Cl в незначительных количествах были обнаружены также во вторичных фазах.

Оказалось также, что легирование всех типов не приводит к какому-либо существенному изменению параметров a , b и c . Только в медь-дефицитных образцах параметры b , c и коэффициент орторомбичности η слегка уменьшались, что, по-видимому, свидетельствует о чуть меньшей степени окисления ($7-\delta$) по сравнению с остальными керамиками. Соответственно, критическая температура для этих составов была слегка ниже (см. таблицы 4.3.1 и 4.3.2). Для всех остальных образцов значения T_c находились в пределах 90-93.5 K, т.е. легирование практически не изменяло ее по сравнению с T_c для нелегированного $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ соединения, что объясняется тем, что легирующие элементы либо совсем не входили (Na), либо входили в незначительном количестве (K и Cl) в решетку 123.

Структура границ зерен и поведение критического тока. Рис. 4.3.1a демонстрирует температурную зависимость плотности критического тока для исходных образцов и легированных по типу замещения S, в то время как на рис. 4.3.1b приведены подобные зависимости для образцов, легированных по типу добавления A. Видно, что в случаях легирования с использованием Na_2CO_3 , вне зависимости от типа легирования (S или A), никакого улучшения критического тока не было получено, а наоборот, он даже ухудшался. Локальный EDX анализ с очень малой пробой (около 0.8 nm) in situ в STEM не обнаружил какой-либо заметной сегрегации Na в границах зерен. Очевидно, ухудшение

тока связано с тем, что из-за присутствия вторичных фаз в этом типе образцов сверхпроводящий объем уменьшается, а состояние границ не улучшается. Об ухудшении транспортных свойств таких образцов свидетельствует и увеличение в них удельного электросопротивления ρ_{300} при комнатной температуре (таблицы 4.3.1 и 4.3.2).

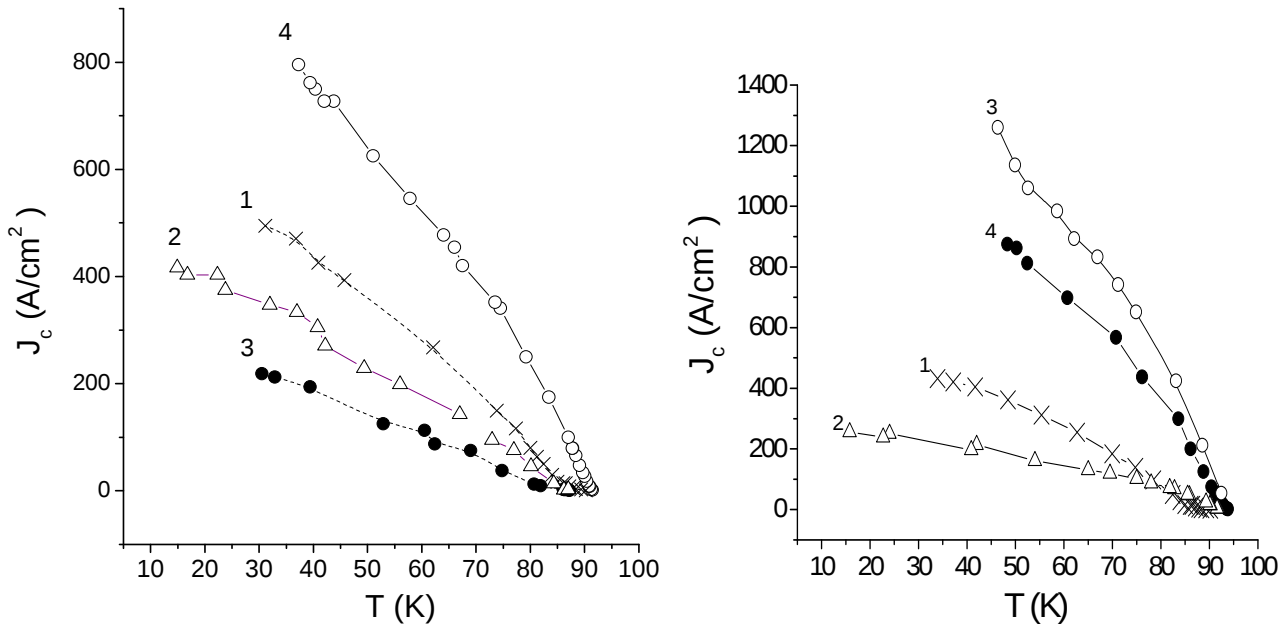


Рис. 4.3.1. Температурные зависимости плотности критического тока для S и A систем.

(а) - S система: нелегированные DyBa₂Cu₃O_{7-δ} (1) и DyBa₂Cu_{2.8}O_{7-δ} (2) керамики; керамика Dy_{1-x}Na_xBa₂Cu_{2.8}O_{3-δ} (x=0.2), легированная Na₂CO₃ (3) и Dy_{1-x}Na_{2x}Ba₂Cu_{2.8}O_{3-δ} (x=0.2), легированная NaCl (4).

(б) - A система: DyBa₂Cu₃O_{7-δ} (1) и керамики DyBa₂Cu₃O_{7-δ}/Na_x, легированные путем добавления Na₂CO₃ (x=0.2) (2) и NaCl (x=0.3) (3), а также образцы DyBa₂Cu₃O_{7-δ}/K_x, легированные KClO₃ (x=0.3) (4). Указаны номинальные составы керамик.

В то же время легирование обоими хлорсодержащими соединениями (NaCl и KClO₃) привело к явному увеличению плотности критического тока, особенно в образцах с A-типом легирования. Например, в DyBa₂Cu₃O_{7-δ}/Na_{0.3} и DyBa₂Cu₃O_{7-δ}/K_{0.3} образцах плотность критического тока при 70 К в 3-4 раз превышала величину J_c для нелегированных DyBa₂Cu₃O_{7-δ} образцов (таблица 4.3.2). Даже в S2 образце, несмотря на наличие вторичных фаз, критический ток возрос вдвое в результате легирования NaCl (таблица 4.3.1). Таким образом, образцы, легированные натрием путем введения Na₂CO₃, не показали увеличения межзеренного критического тока для обоих способов легирования S и A, в то время как для случаев NaCl или KClO₃ легирования, J_c значительно возрастал. Это позволяет сделать заключение о том, что увеличение критического тока связано с хлором.

Микроскопическое исследование границ зерен совместно с EDX анализом in situ показали, что Cl сегрегирует во всех типах границ: 'D'-ГЗ; 'ThF'-ГЗ и 'C'-ГЗ. Отмечается

присутствие относительно большого количества 'ThF'-ГЗ с содержанием хлора до 0.3 at.%. Поскольку главным образом только 'С'-ГЗ участвуют в создании перколяционных путей для критического тока, то им и было уделено наибольшее внимание. Оказалось, что Cl сегрегировал в чистых границах с концентрацией 0.3-0.9 at.%. Ширина сегрегационного профиля (обогащенный хлором слой вокруг границы) варьировалась в больших пределах от ± 5 до ± 15 nm для различных границ. Калий тоже сегрегировал в отдельных чистых границах, но с меньшей концентрацией, не превышающей 0.3 at.%. На рис. 4.3.2 показаны примеры сегрегационных профилей Cl и K на одной из чистых границ. По-видимому, наличие K в границах зерен не носит принципиального характера, поскольку при легировании NaCl получен даже больший эффект увеличения J_c , чем в случае $KClO_3$.

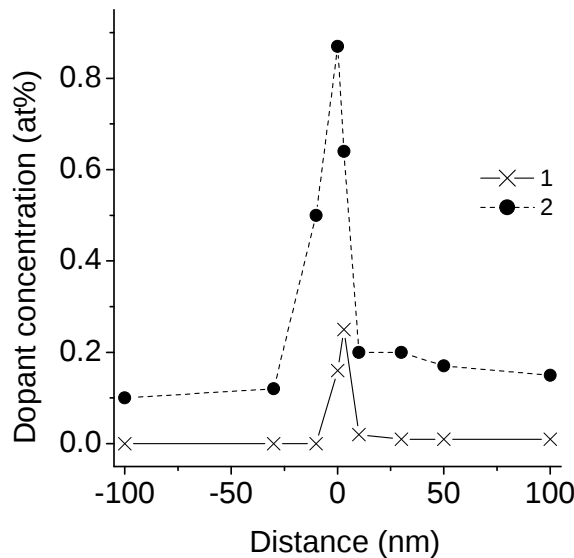


Рис. 4.3.2. Концентрационные профили для K (1) и Cl (2) поперек чистой границы между двумя зернами основной 123 фазы.

Рис. 4.3.3 демонстрирует поведение J_c в слабых магнитных полях для керамик, легированных NaCl или $KClO_3$, в сравнении с нелегированным $DyBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ образцом. Видно, что хотя легирование хлором и улучшает J_c при $H=0$, оно не приводит к стабилизации критического тока в магнитных полях, как это наблюдается для Ca-легированных керамик [180,182].

Оценка преобладающего типа слабых связей в зернограницной сетке, произведенная из температурных зависимостей I_c вблизи T_c (рис. 4.3.4), показала, что легирование диспрозиевой керамики обоими хлорсодержащими соединениями во всех случаях приводит к изменению определяющего поведения зернограницной сетки от SIS к SNS, в то время как легирование Na_2CO_3 не изменяет характер зернограницных контактов

по сравнению с исходной нелегированной керамикой, и границы зерен ведут себя преимущественно как SIS связи.

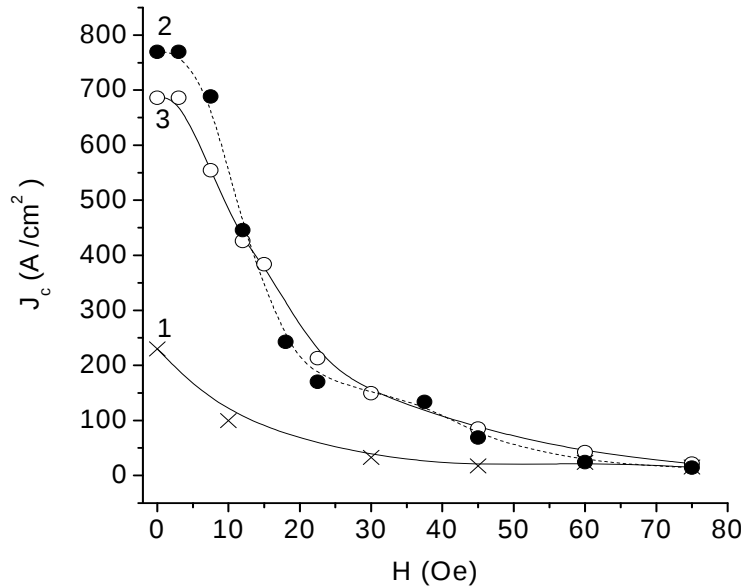


Рис. 4.3.3. Зависимости плотности критического тока J_c от напряженности магнитного поля H для $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (1), $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}:\text{Na}_{0.3}$ (2) и $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}:\text{K}_{0.3}$ (3) образцов.

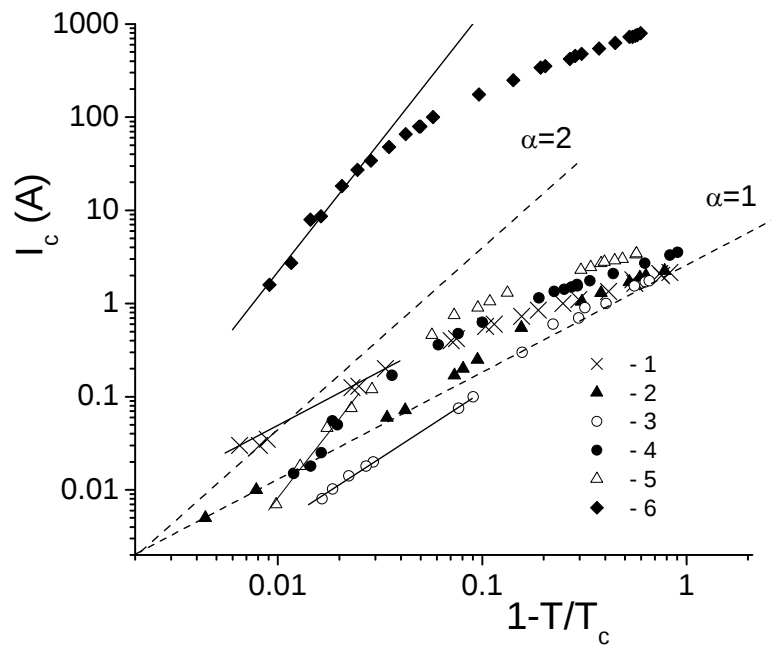


Рис. 4.3.4. Температурные зависимости критического тока для $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (1); образцов, легированных Na_2CO_3 : $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Na}_{0.2}$ (2) и $\text{Dy}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (3); образцов, легированных NaCl : $\text{Dy}_{0.8}\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ (4) и $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Na}_{0.3}$ (5); а также образцов $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{K}_{0.3}$ (6), легированных KClO_3 . Пунктирными линиями показаны случаи $\alpha=1$ и $\alpha=2$ в уравнении $I_c = \text{const}(1-T/T_c)^\alpha$.

Таким образом, при сравнении результатов легирования путем введения Na_2CO_3 и хлорсодержащих NaCl и KClO_3 в работе однозначно показана определяющая роль хлора в улучшении транспортных свойств границ зерен.

Различные механизмы улучшения зернограницного тока в результате легирования границ зерен обсуждаются в литературе [6-8,285] и кратко изложены в литературном обзоре (раздел 1.7.2). Среди них, например, компенсация дефицита носителей заряда [6,7], существующего вокруг ГЗ. Согласно [6], образование таких зарядо-дефицитных областей вокруг границы зерен обусловлено наличием в ней оборванных и ослабленных связей. С другой стороны, авторы [8] предлагают модель, согласно которой такие области существуют, чтобы скомпенсировать избыточный положительный заряд, который, по их мнению, всегда присутствует в ядре границы из-за существующих в ней дилатационных напряжений. Легирование катионом с меньшей валентностью, например Ca^{2+} , на места Y^{3+} (или Dy^{3+}) приводит к формированию сверхдопированного состояния (overdoping state), что будет компенсировать дефицит носителей заряда (дырок) вблизи ГЗ, улучшая таким образом критический ток через границу. Действительно, выше (раздел 4.2) нами было экспериментально показано, что при замещении кальцием преимущественно мест Dy в границах зерен приводит к большому увеличению плотности межзеренного критического тока, в то время как предпочтительное замещение кальцием мест Ba не дает увеличения J_c . Однако, в случае легирования Na- и K-содержащими соединениями Na не сегрегировал в границах зерен, а K – только в малом количестве в отдельных границах, тогда как сегрегация Cl, действительно, вызывала значительное увеличение J_c . Ион Cl^- имеет отрицательный заряд и, по-видимому, может занимать главным образом места кислорода. Согласно [9], в ГЗ имеется дефицит кислорода из-за деформации атомных связей в ядре границы. Поскольку размер иона Cl^- (1.81 Å) значительно превышает ионный размер O^{2-} (1.4 Å), то присутствие Cl^- может существенно уменьшить дилатационные напряжения в ядре ГЗ, приводя тем самым к уменьшению компенсационных дырочно-дефицитных областей вокруг ГЗ, ответственных, согласно [8], за подавление критического тока, протекающего через границу. Уменьшение компенсационных дырочно-дефицитных областей вокруг ГЗ может происходить и за счет уменьшения дефицита отрицательного заряда в ядре границы при замещении анионом Cl^- вакантных кислородных позиций. Как результат, значение J_c должно увеличиться. Уменьшением дырочно-дефицитных областей вокруг ГЗ можно объяснить и изменение типа определяющих слабых связей в зернограницной сетке с SIS на SNS. Следует отметить, что хотя замещение Dy^{3+} катионами с меньшей валентностью (Ca^{2+}) приводит к более значительному увеличению межзеренного критического тока [180,182], а также к

стабилизации его в небольших магнитных полях, легирование хлором (анионная примесь) тоже может быть достаточно эффективным в улучшении транспортных свойств границ зерен. Кроме того, в отличие от легирования Са, легирование Cl не понижает T_c .

Таким образом, при обоих типах легирования диспрозиевой керамики (номинальном замещении Dy или добавлении легирующих веществ к стехиометрическому соотношению основных компонентов) с использованием разных легирующих соединений (Na_2CO_3 , NaCl или KClO_3) было экспериментально обнаружено, что Na не входил в 123 зерна, а K и Cl - в очень ограниченном количестве (на уровне следов). Этим и объясняется слабое изменение T_c (в пределах 90-93.5 K) для всех исследованных образцов. Впервые нами была обнаружена и измерена сегрегация K и Cl в границах зерен. Показано, что наибольший эффект на улучшение J_c оказывает сегрегация хлора. Она приводит к изменению поведения зернограницной сетки от преобладающего SIS к SNS типу и к значительному увеличению плотности критического тока (в 2-4 раз уже при $T \approx 0.8T_c$). Причинами такого улучшения J_c могут являться уменьшение дилатационных напряжений (размерный фактор) в границах зерен и связанного с ними дефицита носителей заряда в областях вокруг ГЗ и/или уменьшение последнего за счет уменьшения положительного заряда в ядрах границ при замещении в них хлором вакантных кислородных мест.

4.4. Легирование платиной.

В ряде работ [286,287] отмечалось, что добавление платины к ВТСП материалам, текстурированным из расплава, может приводить к уменьшению размеров вторичной '211' фазы, улучшая таким образом ее возможности для пиннинга магнитных вихрей и, как результат, увеличивая критический ток. В [288] N. Ogawa *et al.* пришли к заключению, что добавленная Pt (1 wt.%) может действовать в качестве центров зарождения для формирования включений '211' фазы. Однако никаких исследований по влиянию легирования Pt на структуру и свойства границ зерен в поликристаллических синтезированных 123 сверхпроводниках до настоящей работы не проводилось.

Нами была поставлена задача изучить влияние легирования платиной на структуру и свойства границ зерен в синтезированной стехиометрической и Cu-дефицитной диспрозиевой керамиках [177,178]. Поскольку для Cu-дефицитной керамики характерно присутствие некоторого количества вторичных фаз, то одновременно контролировалось влияние добавок Pt и на формирование таких фаз (их состав и размеры). Исследуемые чистые $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-\delta}$ и допированные платиной $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-\delta}/1\text{wt.}\% \text{Pt}$ керамики ($0 \leq x \leq 0.4$) были приготовлены нами методом твердотельной реакции (см. раздел 2.1). Данные, характеризующие легированные платиной керамики, представлены в таблице

4.4.1. Видно, что T_c только слегка понижается при отклонении от стехиометрии в составе керамик. При этом удельное сопротивление при комнатной температуре ρ_{300} несколько возрастает, как и дифференциальное удельное сопротивление ρ_{diff} [53] сетки зернограницных контактов при 77 К. Это хорошо согласуется с тем фактом, что размер зерна сильно уменьшается при отклонении состава от стехиометрического (таблица 4.4.1), т.е. суммарная протяженность границ растёт. Рентгеновские дифрактограммы показали присутствие вторичных фаз в легированном Pt нестехиометрическом соединении $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}/1\text{wt}\% \text{ Pt}$ в отличие от такого же соединения без платины [178].

Таблица 4.4.1. Некоторые характеристики исследуемых керамических образцов:

ρ_{300} - удельное сопротивление при 300 К, ρ_{diff} – дифференциальное удельное сопротивление при 77 К, d_G – средний размер зерна.

Образец	T_c (K)	ρ_{300} (Ωcm)	ρ_f (Ωcm)	d_G (μm)
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	93.8	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$	31
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/1\text{wt}\% \text{ Pt}$	93.5	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$7.7 \cdot 10^{-5}$	33
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$	92.0	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$	4-5
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}/1\text{wt}\% \text{ Pt}$	91.7	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$8.5 \cdot 10^{-4}$	2-3

Результаты EDX исследований в ТЕМ (таблица 4.4.2) показали, что легирование Pt приводит к образованию внутризеренных выделений вторичных фаз, содержащих Pt. Эти выделения имели субмикронный размер и были равномерно распределены внутри 123-матрицы. В нестехиометрических керамиках Pt находилась дополнительно в межзеренных выделениях BaCuO_2 (в грязных границах). При этом Pt не оказывала влияния на размер и распределение включений '211' фазы. Во всех легированных платиной соединениях $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-\delta}/1\text{wt}\% \text{ Pt}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) только следы Pt наблюдались в Dy123-зернах. Распределение Pt в матрице было неоднородным, причем максимальное содержание Pt в зернах не превышало 0.02-0.04 mol. Увеличения концентрации Pt в 'чистых' границах по сравнению с концентрацией в зернах не наблюдалось, т.е. платина не сегрегировала в них в каких-либо заметных количествах.

В случае керамик стехиометрического 123 состава, как легированных, так и исходных нелегированных, резкое (более чем на порядок) уменьшение J_c происходит уже в очень малых магнитных полях (рис. 4.4.1), что, по-видимому, свидетельствует о практическом отсутствии в них пиннинга магнитных вихрей при 77 К. Нестехиометрические соединения показали более плавное уменьшение J_c с величиной магнитного поля (рис. 4.4.2), при этом легирование платиной привело к небольшому

(~30%) увеличению критического тока в нулевом магнитном поле. Кроме того, в образцах с Pt наблюдается еще и так называемый пик-эффект ('fish-tail' эффект) [289,290], который означает стабилизацию и даже повышение J_c в малых магнитных полях и проявляется более ярко при понижении температуры испытаний (рис. 4.4.2).

Таблица 4.4.2. Результаты структурной характеристики образцов в ТЕМ.

Образец	Структурная единица	Композиционный состав
DyBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} /1wt.%Pt	Межгранульная 2 ^d фаза	CuO, BaCuO ₂ без следов Pt.
	Внутризеренная 2 ^d фаза	Глобулы '211' фазы диаметром ~0.1 μm.
		Глобулы Dy ₂ Ba ₃ Cu ₃ Pt _{0.9} O _y и Ba ₃ Cu ₂ Pt _{1.3} O _y с диаметрами 0.1-0.5 μm
	Зерна	123 фаза со следами Pt.
	Чистые границы зерен	123 со следами Pt такими же, как и в зерне - нет сегрегации
DyBa ₂ Cu _{2.8} O _{7-δ} /1wt.%Pt	Межгранульная 2 ^d фаза	CuO, BaCuPt _{0.4} O ₂ с размером 0.2÷0.5 μm
	Внутризеренная 2 ^d фаза	Глобулы 211 фазы с диаметром ~0.1 μm
		Глобулы Dy ₂ Ba _{3.5} Cu _{3.5} Pt _{0.5} O _y с диаметром ~0.1 μm
	Зерна	123 фаза со следами Pt. Максимальное содержание Pt - 0.02÷0.04 mol в ряде зерен
	Чистые границы зерен	123 со следами Pt такими же, как и в зерне - нет сегрегации
DyBa ₂ Cu _{2.8} O _{7-δ}	Межгранульная 2 ^d фаза	CuO, BaCuO ₂ с размерами 2-3 μm
	Внутризеренная 2 ^d фаза	Глобулы 211 фазы с диаметром ~0.1 μm.
	Зерна	123 фаза

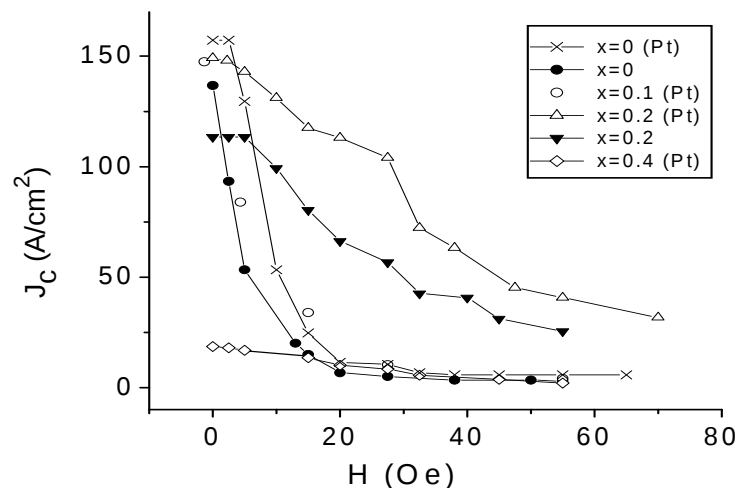


Рис. 4.4.1. Зависимости плотности критического тока при 77 K от величины приложенного магнитного поля для образцов DyBa₂Cu_{1-x}O_{7-δ} и DyBa₂Cu_{1-x}O_{7-δ}/1wt.%Pt.

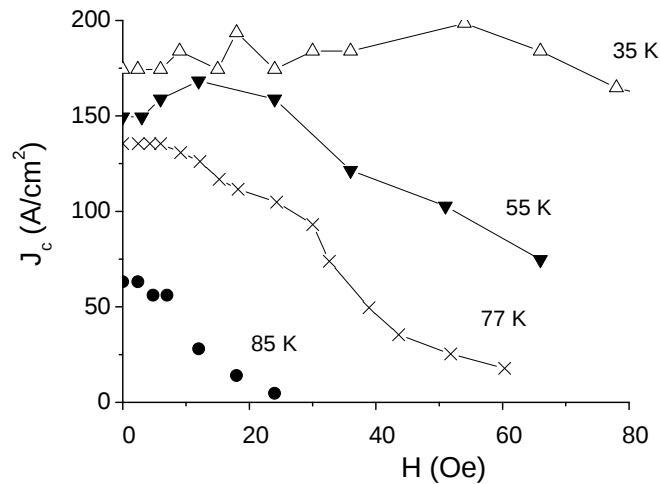


Рис. 4.4.2. Зависимости плотности критического тока от величины приложенного магнитного поля, полученные при различных температурах для $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}/1\text{wt.}\% \text{ Pt}$.

Проявление в Y123 керамиках указанного пик-эффекта обычно объясняется [291,292] наличием в них различного рода дефектов, а именно, двойников, выделений других фаз, а также скоплений кислородных вакансий и дислокаций. Анализ микроструктуры показал, что в исследованных нами керамиках 123 матрица представляла собой хорошо кристаллизованные зерна с двойниковой структурой, но плотность двойников в легированных и нелегированных образцах существенно различалась. Сравнение плотностей двойников в исследованных соединениях показано в таблице 4.4.3. В нестехиометрическом соединении среднее расстояние между двойниками d_{tw} (рис. 4.4.3) было вдвое меньше, чем в стехиометрическом. Кроме того, в нестехиометрическом соединении, легированном платиной, локально наблюдались области двойникования с очень высокой плотностью двойников (с $d_{tw} \approx 20 \text{ nm}$), в то время как в подобном соединении без платины такой высокой плотности двойников вообще не было обнаружено.

Таблица 4.4.3. Среднее расстояние d_{tw} между двойниками в образцах DyBaCuO(Pt) .

	$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/1\text{wt.}\% \text{ Pt}$	$\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}/1\text{wt.}\% \text{ Pt}$	$\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$
Среднее расстояние d_{tw} между двойниками	110 nm	50 nm (локально наблюдались двойники с ультравысокой плотностью с $d_{tw} \approx 20 \text{ nm}$)	60 nm

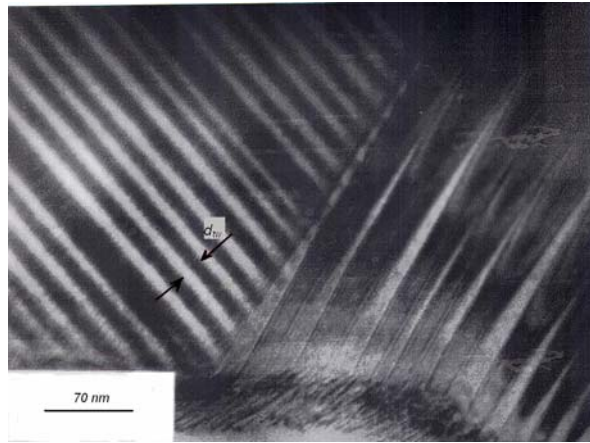


Рис.4.4.3. Пример двойниковой структуры в образце $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7.8}/1\text{wt.}\%\text{Pt}$. d_{tw} - размер двойника.

Расстояние между двойниковыми плоскостями определяется минимизацией полной энергии, связанной с упругой деформационной энергией в границах зерен, на которых заканчиваются двойники [48]. Различные величины упругой энергии границ зерен в случаях стехиометрического и нестехиометрического соединений (как результат заторможенного роста зерна преципитацией вторичных фаз в процессе спекания керамики) может приводить к формированию двойников более высокой плотности в нестехиометрическом соединении. С другой стороны, локальное упорядочение может также происходить, когда малая доля атомов Cu в базовой плоскости замещается некоторыми примесными катионами. Например, в $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{7.8}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Al}$) для $x < 0.02$ такое замещение меди вызывало уменьшение размера двойников [293,294]. Уменьшение расстояния между двойниками в результате легирования платиной 123-керамик, полученных текстурированным ростом из расплава, отмечалось также в [295,296]. Известно, что двойниковые границы могут действовать как центры пиннинга [295,297]. В гранулированных керамиках, где критический ток ограничивается слабыми связями в границах зерен, разумно рассматривать влияние двойников вблизи границ зерен. Чем выше плотность двойников, тем более эффективным может быть пиннинг магнитных вихрей вдоль границ зерен. В нашем случае четко выраженный пик-эффект в легированных платиной образцах $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7.8}/1\text{wt}\%\text{Pt}$, скорее всего, и обусловлен пиннингом на двойниках, плотность которых сильно различается в нелегированных и легированных керамиках в результате хотя и ограниченной, но зафиксированной растворимости Pt в матрице. Фактически в образцах $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7.8}/1\text{wt.}\%\text{Pt}$ размер d_{tw} не слишком превышал длину когерентности.

Наблюдаемое резкое падение J_c уже в очень малых магнитных полях (≤ 10 Ое) в $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/1\text{wt}\% \text{ Pt}$ образцах хорошо согласуются со статистическими данными по выявлению доли ‘С’-ГЗ, ‘ThF-ГЗ’ и ‘D’-ГЗ границ зерен (таблица 4.4.4). Поскольку, как отмечалось выше (раздел 4.1), обычно не более чем 50% чистых границ являются пригодными для создания перколяционных путей для сверхпроводящего тока, а перколяционный порог составляет приблизительно 12 % [102], в стехиометрических образцах (таблица 4.4.4), по-видимому, ряд ГЗ, покрытых тонкой пленкой, также участвуют в создании перколяционного пути, приводя таким образом к резкому падению J_c в слабых магнитных полях. В нестехиометрических образцах с $x=0.2$ имеется достаточное количество чистых границ для создания перколяционного пути, при этом доля таких границ в них повышается при легировании. Возможность для перераспределения сверхтока по системе чистых границ, а также наблюдаемая высокая локальная плотность двойников вблизи ГЗ являются наиболее вероятными причинами для улучшения поведения J_c в магнитных полях для нестехиометрического соединения, легированного платиной.

Таблица 4.4.4. Распределение чистых, покрытых тонкой пленкой и грязных границ зерен в нелегированном и легированных Pt образцах.

	$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/1\text{wt}\% \text{ Pt}$	$\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}/1\text{wt}\% \text{ Pt}$	$\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$
‘C’-GB	24 %	58 %	44 %
‘ThF’-GB	16 %	29 %	37 %
‘D’-GB	56 %	5 %	15 %
Неохарактеризованные GBs	4 %	8 %	4 %

Анализ характера зернограницных слабых связей в зернограницной сетке, участвующих в создании перколяционных путей для сверхтока, проведенный по зависимостям $I_c(T)$ (рис. 4.4.4), показал, что при легировании платиной предпочтительное SIS поведение в целом сохраняется. Действительно, как отмечалось выше, Pt не сегрегирует в ГЗ, а только следы Pt были зарегистрированы в ГЗ в концентрациях, сравнимых с концентрацией в зернах (≤ 0.02 mol).

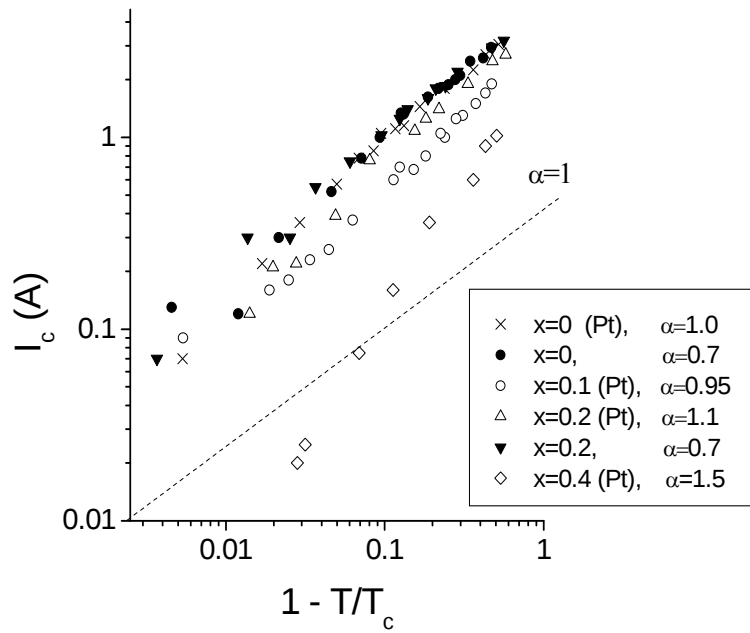


Рис. 4.4.4. Зависимости критического тока I_c от $(1-T/T_c)$ для образцов $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}/1\text{wt\%Pt}$. α - коэффициент в уравнении $I_c = \text{const}(1-T/T_c)^\alpha$.

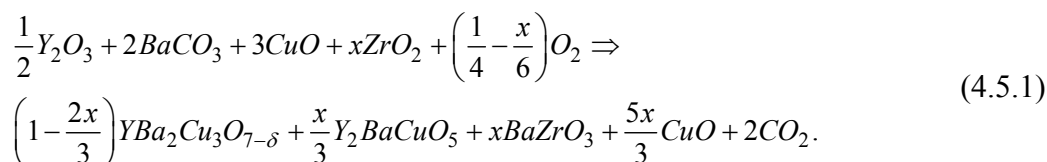
Таким образом, при исследовании легированных платиной гранулированных керамик было обнаружено, что Pt не сегрегирует в границах зерен в каких-либо заметных количествах. Максимальная растворимость Pt как в 123 зернах, так и в ГЗ не превышала 0.04 mol. Легирование платиной нестехиометрического соединения $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}/1\text{wt\%Pt}$ с $x=0.2$ привело к небольшому (30%) увеличению J_c и так называемому пик-эффекту в малых магнитных полях. Такое поведение коррелирует со структурными изменениями, такими как существенное увеличение доли чистых границ и высокая локальная плотность двойников (за счет растворимости Pt в 123 зернах), заканчивающихся на ГЗ. В легированных платиной соединениях зернограницная сетка сохраняла преимущественный SIS характер слабых связей.

4.5. Легирование цирконием.

Для текстурированных керамик, полученных из расплава, было обнаружено, что добавление ZrO_2 вызывает формирование очень мелких внутризеренных включений перовскитной фазы BaZrO_3 [298,299], которые действуют как эффективные центры пиннинга, приводя таким образом к значительному повышению критического тока [300,301]. Нами исследовалось влияние добавок ZrO_2 на микроструктуру и результирующие сверхпроводящие свойства диспрозиевых керамик, синтезированных методом твердотельной реакции [179]. При этом основное внимание уделялось изучению вызванных таким легированием особенностей микроструктуры границ зерен, влияющих

на плотность межзеренного критического тока. Были приготовлены (см. раздел 2.1) и изучены диспрозиевые керамики стехиометрического состава без каких-либо добавок и с добавлением 1wt.% и 5wt.% ZrO_2 . Для сравнения исследовалась также медь-дефицитная керамика $DyBa_2Cu_{2.8}O_{7-\delta}$, легированная 5wt.% ZrO_2 .

Согласно [298], добавление ZrO_2 в процессе синтеза 123 фазы может приводить к следующей реакции:



Это означает, что атомы Zr могут «забирать» атомы Ba от 123 фазы, вызывая ее частичное разложение на Y_2BaCuO_5 и CuO фазы. Действительно, методами XRD (рис. 4.5.1) и SEM мы обнаружили, что все легированные цирконием образцы состоят главным образом из стехиометрической 123 фазы, и в дополнение к ней также присутствуют фазы Y_2BaCuO_5 , CuO и $BaZrO_3$. Оценки параметров кристаллической решетки из XRD показали, что параметры практически не изменялись при легировании цирконием. EDX анализ с тонкой пробой 2 nm, проведенный на большом количестве зерен *in situ* в STEM, подтвердил отсутствие Zr в 123 матрице. Это хорошо согласуется с тем фактом, что T_c практически не изменялась при легировании цирконием (таблица 4.5.1).

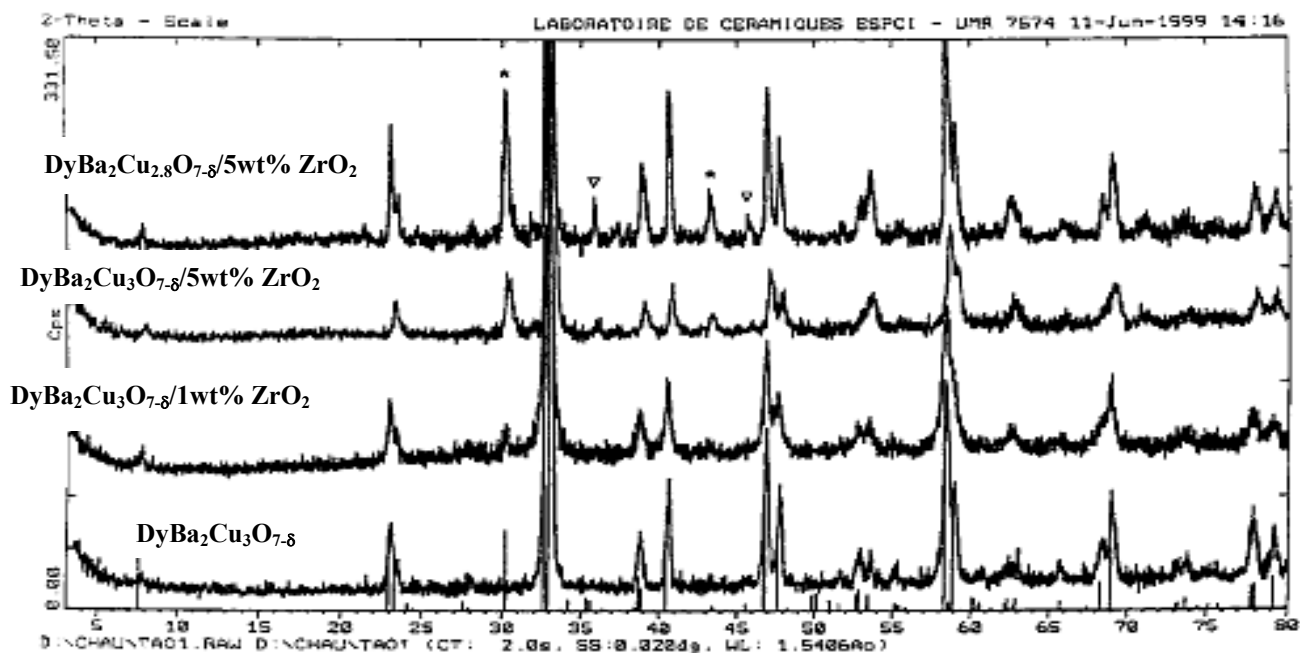


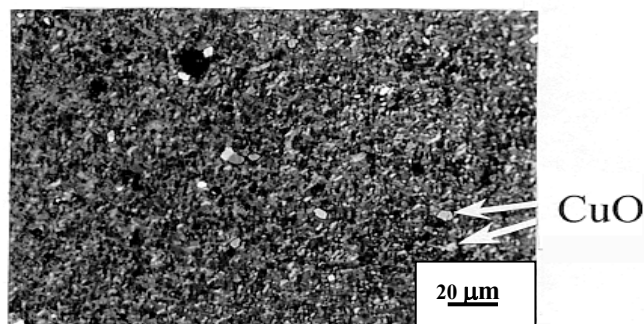
Рис. 4.5.1. Картины рентгеновской дифракции для образцов $DyBaCuO/Zr$. Присутствие $BaZrO_3$ фазы отмечено символом *, а CuO фазы - символом ∇.

Исследования в оптическом и растровом электронном микроскопах обнаружили вторичные фазы CuO размером 5-10 μm , которые распределялись достаточно равномерно по образцам, при этом их количество заметно возрастало с увеличением уровня легирования (рис. 4.5.2). Максимальное количество вторичных фаз было найдено в медь-дефицитных образцах, легированных ZrO_2 . Трансмиссионная микроскопия совместно с EDX анализом *in situ* обнаружила присутствие преципитатов BaZrO_3 размером около 50 nm (рис. 4.5.3a) и '211' фазы субмикронного размера (рис. 4.5.3b).

Таблица 4.5.1. Характеристические свойства керамических образцов. ρ_{300} - удельное сопротивление при 300 K, α - коэффициент в уравнении $I_c = \text{const}(1 - T/T_c)^\alpha$.

Образец	ρ_{300} (Ωcm)	T_c (K)	Средний размер зерна	α
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ нелегированный	$1.3 \cdot 10^{-3}$	93.2	Длина $L=22 \mu\text{m}$, ширина $W=12 \mu\text{m}$	0.75
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/1\text{wt.}\%\text{ZrO}_2$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	92	$L \approx W = 5-6 \mu\text{m}$	-
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/5\text{wt.}\%\text{ZrO}_2$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	93.8	$L \approx W \approx 2 \mu\text{m}$	0.9
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_y/5\text{wt.}\%\text{ZrO}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	91.0	Чередующиеся области с $L \approx W \approx 2-3 \mu\text{m}$ and $L \approx W \approx 7-8 \mu\text{m}$	0.95

(a) $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/1\text{wt}\%\text{ZrO}_2$



(b) $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/5\text{wt}\%\text{ZrO}_2$

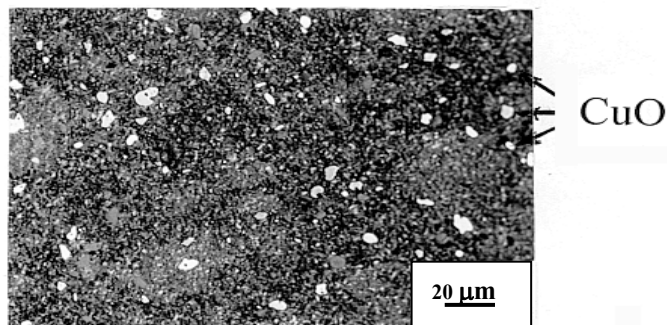


Рис. 4.5.2. Оптические микрофотографии полированных поверхностей образцов: (a) $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}/1 \text{ wt.}\%\text{ZrO}_2$ и (b) $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}/5 \text{ wt.}\%\text{ZrO}_2$. Присутствие вторичной фазы CuO указано стрелками.

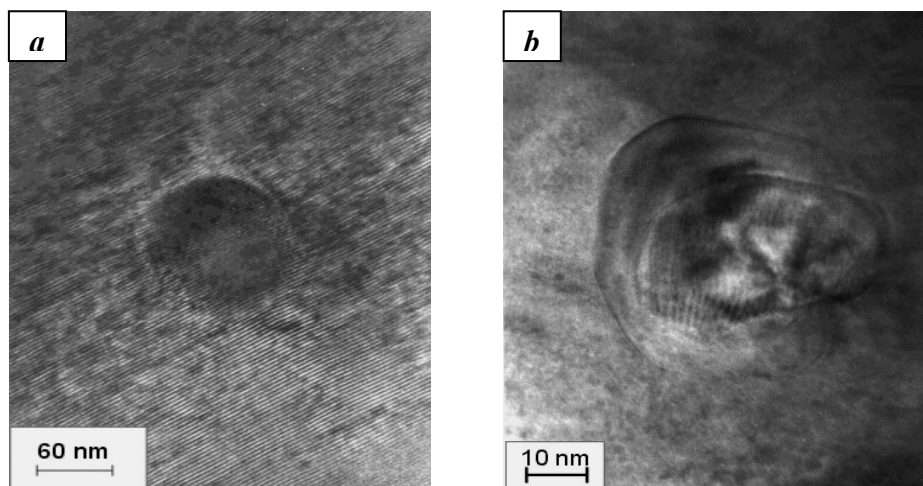


Рис. 4.5.3. ТЕМ изображения вторичных фаз в образцах $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/1 \text{ wt.}\% \text{ZrO}_2$: частицы '211'-фазы (а) и BaZrO_3 фазы (b) внутри 123 зерен.

Легирование цирконием приводило к сильному измельчению зерен по сравнению с нелегированным 123 соединением (таблица 4.5.1 и рис. 4.5.4). По-видимому, аналогично случаю нестехиометрических керамик, отмеченному ранее в разделе 4.1, в легированных цирконием стехиометрических керамиках преципитаты вторичных фаз сдерживали рост зерна в процессе спекания керамик. Проведенный в ТЕМ статистический анализ границ зерен (таблица 4.5.2) показал, что в легированных образцах большинство ГЗ принадлежали к чистым границам, при этом для них был обнаружен ряд характерных особенностей: в образцах с 1 wt.% ZrO_2 приблизительно 25% чистых границ содержали нано-фасетки, а в образцах с 5 wt.% ZrO_2 более чем 50% чистых границ содержали наноразмерные (2-5 nm) фасетки и регулярно распределенные дислокации. На рис. 4.5.5 приведены примеры типичной плоской (рис. 4.5.5a) и нано-фасетированной границ (рис. 4.5.5b).

Таблица 4.5.2. Распределение чистых, покрытых тонкой пленкой и грязных границ зерен в $\text{DyBaCuO}(\text{Zr})$ образцах.

Тип границы	$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/1 \text{ wt.}\% \text{ZrO}_2$	$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/5 \text{ wt.}\% \text{ZrO}_2$
'C'-ГЗ	25 %	50 % (среди них ~25% содержат фасетки)	67 % (среди них >50% с дислокациями и частыми нано-фасетками)
'ThF'-ГЗ	17 %	42 %	29 %
'D'-ГЗ	58 %	8 %	4 %

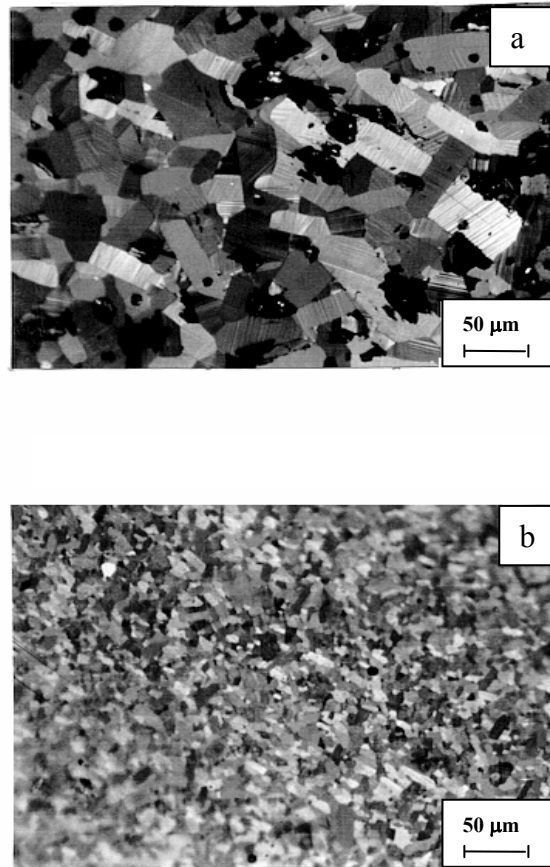


Рис. 4.5.4. Оптические микрофотографии, иллюстрирующие размер зерна в образцах (a) $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/1 \text{ wt.}\% \text{ ZrO}_2$ and (b) $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/5 \text{ wt.}\% \text{ ZrO}_2$.

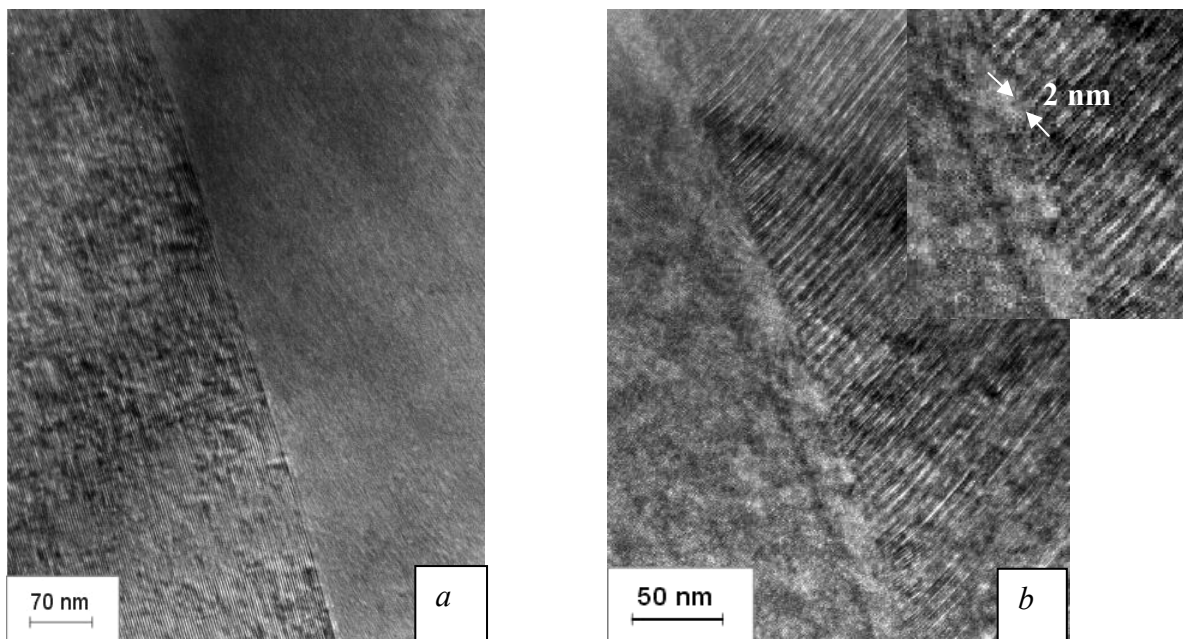


Рис. 4.5.5. Примеры чистых ГЗ в $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/5 \text{ wt.}\% \text{ ZrO}_2$: (a) плоская ГЗ и (b) ГЗ, содержащая нано-фасетки.

Статистические данные по распределению границ зерен (таблица 4.5.2) хорошо объясняют полученные результирующие сверхпроводящие свойства керамик, легированных цирконием. Легирование 1 wt.% ZrO_2 привело к небольшому увеличению плотности критического тока при 77 К, в то время как 5wt.% ZrO_2 понижало его величину (рис. 4.5.6). Легирование цирконием улучшало пиннинг магнитных вихрей во всех легированных соединениях, этот эффект был наиболее выражен в образцах с 5 wt.% ZrO_2 (рис. 4.5.7). Такое поведение хорошо согласуется со значительным увеличением доли чистых границ с регулярно расположенными на них дислокациями и мелкими фасетками. Понижение же величины $J_c(H=0)$ в образцах с 5wt.% ZrO происходит, по-видимому, из-за наличия значительного количества вторичных фаз.

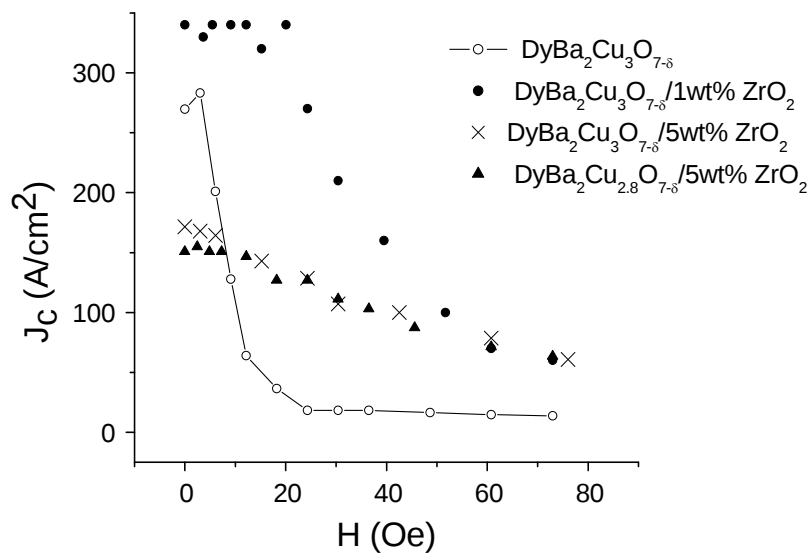


Рис. 4.5.6. Зависимости плотности критического J_c at 77 К от величины приложенного магнитного поля для образцов DyBaCuO(Zr).

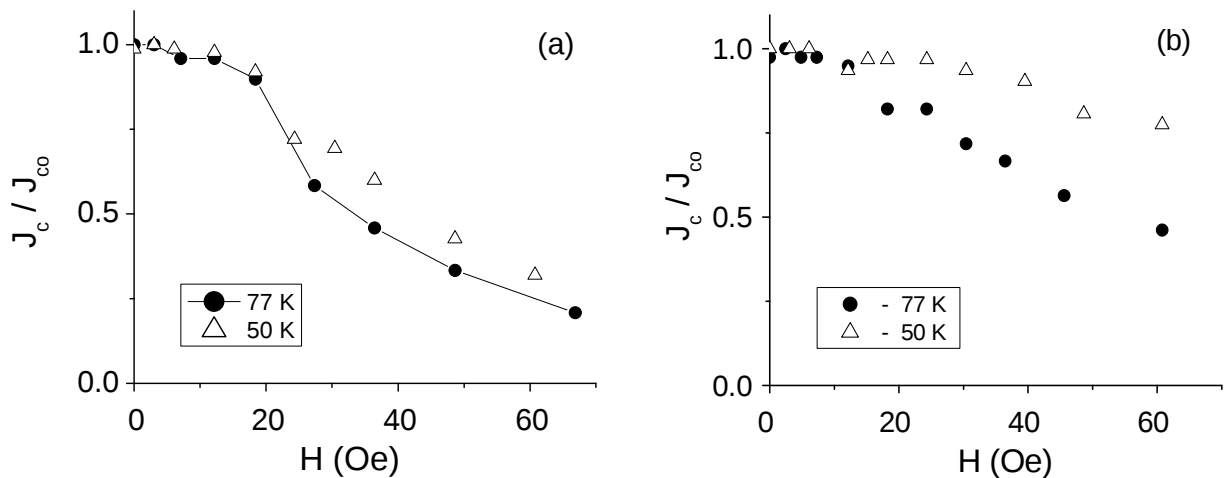


Рис. 4.5.7. Зависимости относительной плотности критического тока от напряженности приложенного магнитного поля (a) $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/1 \text{ wt}\% \text{ ZrO}_2$ и (b) $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/5 \text{ wt}\% \text{ ZrO}_2$ при различных температурах.

В пределах точности нашего EDX анализа, проведенного *in situ* в ТЕМ, никакой сегрегации циркония в ГЗ не было обнаружено. Анализ температурных зависимостей критического тока (рис. 4.5.8) показал, что зернограничная сетка в образцах 5 wt% ZrO₂ сохранила преимущественно SIS характер.

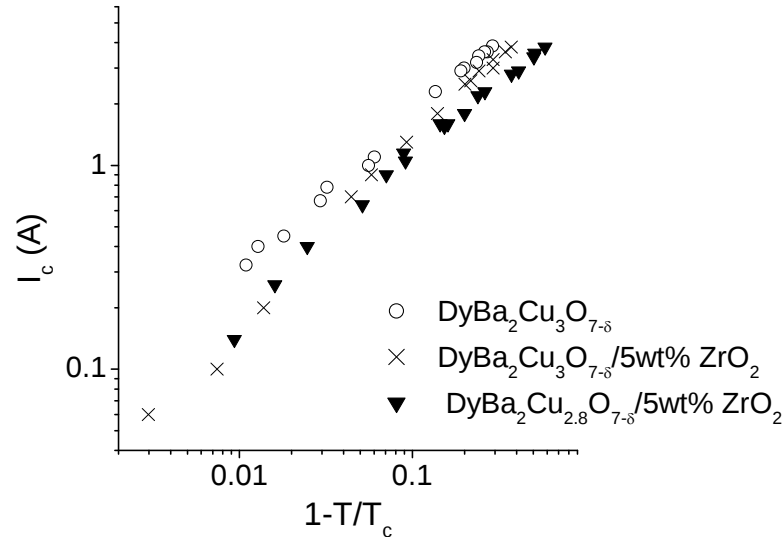


Рис. 4.5.8. Зависимости критического тока I_c от $(1 - T/T_c)$ для образцов DyBaCuO(Zr).

Таким образом, наши исследования показали, что при добавлении ZrO₂ (1 или 5 wt.%) к стехиометрическому соотношению Dy:Ba:Cu=1:2:3 цирконий не растворяется в 123 решетке, а приводит к формированию вторичных фаз, таких как CuO с размерами 5-15 μm , '211' фазы субмикронного размера и наноразмерной фазы BaZrO₃ (30-50 nm), что способствует измельчению зеренной микроструктуры. Zr не сегрегировал в ГЗ в каких-либо заметных количествах, однако приводил к структурным изменениям границ зерен, таким как увеличение доли чистых границ, содержащих регулярно расположенные нанофасетки и ряды дислокаций. Это способствовало незначительному увеличению критического тока и, главным образом, стабилизации его в малых магнитных полях, что происходит, по-видимому, за счет пиннинга магнитных вихрей на этих зернограничных структурных дефектах.

Основные выводы к главе 4

Проведены комплексные исследования влияние легирования различными примесными элементами Ag, Pt, Zr, Ca, Cl и K иттриевых (диспрозиевых) ВТСП керамик на микроструктуру границ зерен и на величину критического тока I_c и его поведение с температурой и во внешнем магнитном поле.

Обнаружена и измерена сегрегация Ca, Cl, Ag, K в чистых (свободных от вторичных фаз) границах зерен ВТСП иттриевой (диспрозиевой) керамики. Показано, что сегрегация

Ca, Cl, Ag приводит к изменению преимущественного характера зернограницных слабых связей от SIS к SNS типу.

Впервые показано, что легированием кальцием ВТСП керамик можно значительно увеличить их транспортный критический ток. Используя различные способы введения кальция в диспрозиевую керамику, экспериментально доказано, что наблюдаемое увеличение J_c связано с преимущественным замещением кальцием в границах зерен именно мест диспрозия. При этом установлено, что замещение $\sim 7-8\%$ мест Dy в границах зерен приводит к значительному (почти на порядок уже при $T \approx 0.8T_c$) увеличению критического тока и к его стабилизации в магнитных полях ($B < 80$ G), в то время как замещение мест Ba в границах не дает улучшения этих транспортных характеристик. Полученные результаты свидетельствуют о том, что именно разница в валентности допирующего и замещаемого ионов в границе зерен (а не в размере их ионных радиусов) является главным фактором, определяющим улучшение межзеренного критического тока при легировании кальцием.

Экспериментально показано для ВТСП керамик, что уменьшение концентрации носителей заряда (дырок) за счет дефицита кислорода может компенсировать в некоторой мере избыток носителей, образовавшийся за счет замещения Dy^{3+} ионами Ca^{2+} , приводя к повышению T_c по сравнению с полностью накислороженными образцами. Показано, что изменением T_{oxg} можно воздействовать на величину и характер сегрегации в ГЗ, модулируя таким образом величину критического тока и его поведение с температурой.

Впервые установлено, что легированием хлором ВТСП керамик можно повысить их транспортный критический ток. Показано, что хлор сегрегирует в чистых ГЗ, что приводит к повышению критического тока в 2-4 раза при 77 K, при этом он практически не входит в 123 зерна, что предотвращает уменьшение T_c в Cl-легированной керамике. Влияние Cl на транспортные свойства ГЗ может быть обусловлено двумя причинами: уменьшением дефицита отрицательного заряда в ядре границы за счет замещения хлором вакантных кислородных мест и/или уменьшением упругих дисторсионных полей в ГЗ за счет размерного фактора.

Выявлены микроструктурные элементы границ зерен, приводящие к увеличению критического тока, а главным образом к его стабилизации в малых магнитных полях. К ним относятся наноразмерные (2-5 nm) преципитаты Ag, расположенные на малом (~ 30 nm) расстоянии друг от друга вдоль границ зерен в Ag-легированных соединениях, наноразмерные двойники с размером ~ 20 nm, заканчивающиеся на ГЗ в легированных Pt керамиках, а также наноразмерные фасетки и ряды дислокаций в границах зерен в легированных Zr образцах.

Глава 5. Эффект электростатического поля на критический ток и ВАХ в объемных ВТСП.

5.1. Эффект электростатического поля в сверхпроводниках (обзор литературы).

Хорошо известно, что электрическое поле, приложенное через диэлектрический слой к поверхности полупроводника, может изменять его сопротивление на много порядков за счет изгиба зон и образования областей обеднения или обогащения носителями в приповерхностной зоне. Этот эффект называется эффектом поля и широко используется в различного рода структурах типа металл-диэлектрик-полупроводник (MIS – metal-insulator-semiconductor) и лежит в основе работы полевых транзисторов [302]. Эффект поля может наблюдаться и в веществах с металлической проводимостью, но при этом его величина оказывается значительно меньше и относительные изменения электросопротивления обычно не превышают 10^{-4} (см., например, [303]). Причина малости эффекта в этом случае заключается в том, что электростатическое поле эффективно экранируется за счет высокой концентрации свободных носителей n и проникает в металл на расстояние, равное радиусу экранирования Томаса-Ферми, которое составляет для большинства металлов лишь доли ангстрема. В металлах и вырожденных полупроводниках эффективная глубина проникновения описывается радиусом экранирования электрического поля Томаса-Ферми

$$r_{TF} = (\varepsilon * E_F / 6\pi e^2)^{1/2}, \quad (5.1.1)$$

где E_F – энергия Ферми, ε^* – диэлектрическая проницаемость. Пусть толщина металлической пленки равна l , тогда проводимость металла при воздействии электрического поля в структуре металл-диэлектрик-металл (MIM – metal-insulator-metal) будет складываться из проводимости невозмущенного слоя толщиной $(l-r_{TF})$ и проводимости в слое с измененной концентрацией толщиной r_{TF} . Если предположить, что весь индуцированный полем заряд участвует в проводимости и поверхностная подвижность носителей не отличается от объемной, то относительные изменения проводимости и концентрации носителей в металлической пленке могут быть записаны в виде [303]:

$$\Delta\sigma / \sigma = \Delta n / n = \frac{1}{nl} \int_0^l \Delta n(z) dz = \frac{\varepsilon_d E}{4\pi e n l}, \quad (5.1.2)$$

где ε_d – диэлектрическая проницаемость диэлектрика, $E = V_G / l_d$ – электрическое поле, приложенное к MIM-структуре, l_d – толщина диэлектрика, $\Delta n(z)$ – локальное изменение концентрации носителей в направлении, перпендикулярном плоскости границы раздела

металл-диэлектрик. Таким образом, относительное изменение концентрации тем больше, чем больше произведение $\varepsilon_d E$ и меньше толщина металлического слоя l . Оценки r_{TF} и $\Delta n/n$ для обычного металла и диэлектрика ($n \approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, $\varepsilon^* \approx 1$, $E_F \approx 1 \text{ eV}$, $\varepsilon_d \approx 10$, $l \approx 50 \text{ Å}$, $E \approx 10^5 \text{ V/cm}$) дают значения $r_{TF} \approx 0.2 \text{ Å}$, $\Delta n/n \approx 10^{-5}$ [303]. В результате, относительные изменения концентрации носителей оказываются очень малыми даже в тонких металлических пленках.

Если металл является сверхпроводником, то такие изменения должны приводить к очень слабым изменениям критических параметров, так как последние зависят от концентрации носителей. Изменения концентрации, вызванные приложением электрического поля к сверхпроводнику в нормальном состоянии, должны приводить к изменению плотности состояний на уровне Ферми и, в соответствии с теорией сверхпроводимости БКШ [304], к изменению сверхпроводящей щели и T_c . В электронном сверхпроводнике температура сверхпроводящего перехода должна возрасти, а в дырочном сверхпроводнике T_c должна уменьшаться при положительном напряжении на затворе, т.е. при индуцировании отрицательного заряда в сверхпроводнике. Таким образом, кроме изменения сопротивления в нормальном состоянии, эффект поля должен вызывать сдвиг T_c при изменении концентрации носителей вблизи границы раздела сверхпроводник-диэлектрик. Эти и последующие рассуждения справедливы, разумеется, если модель Томаса-Ферми, описывающая экранирование электрического поля в нормальных металлах и вырожденных полупроводниках, применима также к сверхпроводникам.

Вопрос о возможном влиянии электрического поля на сверхпроводящие характеристики материалов в системе электрод-диэлектрик-сверхпроводник за счет изменения концентрации носителей рассматривался еще в 60-е годы [305-307]. В первой экспериментальной работе [305] эффект поля наблюдался в тонких пленках индия и олова толщиной $d_f \approx 70 \text{ Å}$, однако он был очень мал (в поле $E = 30 \text{ MV/m}$ изменение T_c составляло всего лишь $\sim 10^{-4} \text{ K}$), причем эффекты в индии и олове были противоположны по знаку. Позднее [308] влияние электрического поля на T_c было обнаружено и на монокристаллах твердых растворов Ba(PbBi)O_3 , в которых максимальное значение ΔT_c достигало 0.6 K в поле $E = 1 \text{ MV/m}$ при толщине образцов $d_{SC} = 0.3\text{-}0.6 \text{ mm}$.

Интерес к эффекту поля значительно усилился после открытия высокотемпературных сверхпроводников. Благодаря необычным свойствам ВТСП (низкая концентрация носителей, большая диэлектрическая проницаемость, аномально малая длина когерентности) следовало ожидать, что эффект поля в них проявится значительно сильнее [309,310], чем в низкотемпературных сверхпроводниках. Так, в ВТСП материалах

глубина проникновения электрического поля значительно увеличивается. Например, в [303] для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, с помощью (5.1.1) при $\varepsilon^* = \varepsilon_s \approx 100$ [311], $E_F \approx 1$ eV, $n = 5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ была получена оценка $r_{TF} \sim 10 \text{ \AA}$. Для проявления эффекта поля в сверхпроводниках важную роль играет не только величина концентрации носителей, но и соотношение между длиной когерентности ξ и радиусом экранирования электрического поля Томаса-Ферми r_{TF} . Авторы работы [312] предложили ввести аналогично параметру Гинзбурга-Ландау $\kappa = \lambda / \xi$ (λ - глубина проникновения магнитного поля), учитывающему влияние магнитного поля на сверхпроводник, параметр $t = r_{TF} / \xi$, описывающий влияние электрического поля. При $t > 1$ сильные изменения концентрации и параметра порядка, вызванные приложением электрического поля, происходят на масштабах длин, превышающих длину когерентности, что должно приводить к сильному изменению свойств поверхностного слоя. Низкая концентрация носителей и малая длина когерентности, сравнимая с параметром элементарной ячейки, приводят к тому, что в ВТСП в отличие от низкотемпературных сверхпроводников $t \geq 1$ (или $r_{TF} \geq \xi$). Вследствие малой длины когерентности стало возможным получение сверхтонких пленок толщиной в $1 \div 2$ постоянных решетки без потери сверхпроводящих свойств. Подложками для получения таких пленок служат кристаллы со структурой перовскита (например, SrTiO_3 , KTaO_3 , BaTiO_3), обладающие высокой диэлектрической проницаемостью. Подставляя в (5.1.2) $\varepsilon_d = 10^3$, $n = 5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $E = 10^6 \text{ V/cm}$, $l = 50 \text{ \AA}$, получаем $\Delta n / n \approx 0.2$ [303]. Таким образом, в тонких ВТСП пленках можно ожидать относительно большого изменения концентрации носителей и связанного с ним сдвига температуры сверхпроводящего перехода. В отличие от магнитного поля, электрическое поле воздействует не на градиент, а на саму волновую функцию конденсата, в результате чего изменяется сверхпроводящая щель и связанные с ней критические параметры. В смешанном состоянии сопротивление сверхпроводника возникает вследствие движения вихрей, поэтому изменение концентрации, вызванное приложением электрического поля, может влиять на сверхпроводящие транспортные характеристики, например, через изменение силы пиннинга [313]. В простейшем случае сила пиннинга связана с концентрацией носителей как $F_p \sim 1 / \lambda^2 \sim n$ [313]. Таким образом, если считать, что для нормального состояния $\Delta R / R = \Delta n / n$, то изменение критического тока, связанное с влиянием электрического поля на пиннинг вихрей, должно быть таким же, как изменение сопротивления в нормальной фазе.

Многочисленные исследования эффекта электрического поля на тонких пленках показали (см. обзоры [303, 314, 315]), что в системе электрод-изолятор-сверхпроводящая пленка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ электрическое поле может влиять на T_c и ВАХ выше и ниже T_c ,

причем знак эффекта зависит от знака поля. Что касается величины эффекта, то он является существенным лишь при малых толщинах пленок. Так, в [310] влияние поля на проводимость $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ выше T_c практически исчезало при увеличении толщины пленки от 1 с до 8 с , где с – постоянная решетки. К настоящему времени эффекту поля в ВТСП пленках посвящено уже значительное количество работ, включая рассмотрение аспектов практического использования этого эффекта [12,303].

Значительное увеличение эффекта поля в пленках было достигнуто с помощью уменьшения их толщины до нескольких постоянных решетки [316,317]. В [316] наблюдалось значительное увеличение относительного изменения сопротивления ($\Delta R/R \approx 15$) в области сверхпроводящего перехода в таких пленках. Характерные температурные зависимости для изменения критического тока и нормального сопротивления пленок YBCO толщиной 50 $\text{\AA}$ в поле $2 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ показаны на рис. 5.1.1. Эффект поля как в нормальном, так и в сверхпроводящем состоянии максимален вблизи температуры обращения в нуль сопротивления $T_c = 43 \text{ K}$ ($\Delta R/R \approx 140\%$, $\Delta I_c/I_c \approx 80\%$) [318].

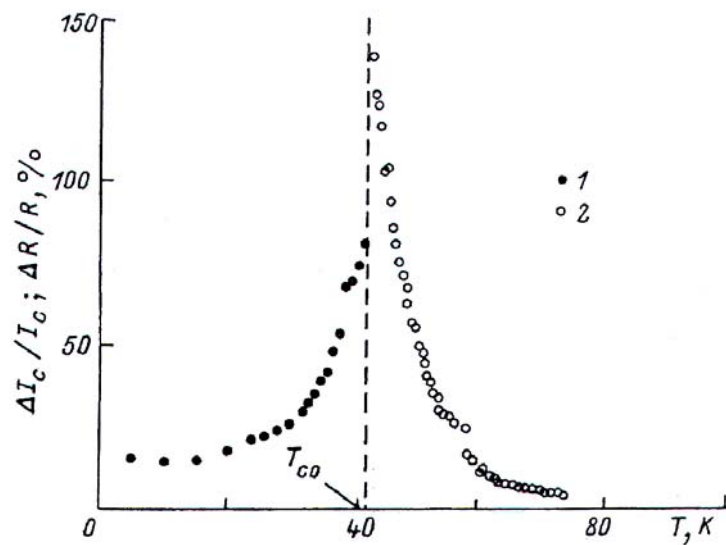


Рис. 5.1.1. Температурные зависимости относительных изменений критического тока (1) и сопротивления (2) пленок YBCO толщиной $l=50 \text{ \AA}$ под действием электрического поля $2 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ [318]. $T_c=43 \text{ K}$.

Увеличение эффекта поля может быть достигнуто не только за счет уменьшения толщины пленки, но и за счет внедрения в нее слабых связей, в которых, как считают авторы [319,320], экранирование электрического поля может быть значительно меньше, чем в остальных частях образца. В работе [319] значительное увеличение эффекта поля в пленках YBCO достигалось с помощью создания сетки хаотически распределенных слабых связей. Для этого перед напылением пленок поверхность подложки SrTiO_3

шлифовалась алмазной пастой с размером частиц $\approx 1 \text{ }\mu\text{m}$. В результате, сетка царапин глубиной $300 \text{ }\text{\AA}$ инициировала в пленке сетку слабых связей с плотностью $\sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Ниже температуры перехода сопротивление контролировалось слабыми связями. Сильное электрическое поле $6 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ вызывало смещение температуры перехода $\Delta T_c \approx 10 \text{ K}$. В некоторых образцах ΔT_c достигало 25-30 K. По словам авторов [319], это самое большое смещение температуры перехода, наблюдавшееся когда-либо при внешнем воздействии на любую сверхпроводящую систему. Однако нормальное сопротивление изменялось при этом незначительно. Слабые связи, возникающие в пленках YBCO, обусловлены в основном границами сильно разориентированных зерен (см., например, обзор [321]), поэтому можно было ожидать значительного эффекта поля на межзеренной границе. Для этой цели в работе [320] исследовались мостики, проходящие через межзеренную границу, индуцированную бикристаллической подложкой SrTiO_3 . Угол разориентации зерен составлял 36.8° , толщина пленки равнялась $\sim 1000 \text{ }\text{\AA}$. В нормальном состоянии приложение поля $1.6 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ приводило к относительному изменению сопротивления $\sim 10^{-4}$, что соответствовало изменению концентрации. Изменение же сопротивления при низкой температуре было гораздо больше ($\approx 5\%$) и значительно превышало изменение концентрации носителей. Таким образом, было показано, что в принципе эффект поля в области слабой связи может быть сильнее, чем в остальной части сверхпроводника. В то же время в ряде работ [322,323] было установлено, что в менее совершенных образцах эффект поля проявляется и при больших толщинах образца. В [322] при нанесении ВТСП пленки на сегнетоэлектрическую подложку поле существенно влияло на T_c и для $d_f \approx 1000 \text{ }\text{\AA}$. В [323] было показано, что охлаждение ВТСП керамики в постоянном электрическом поле может приводить к существенному изменению T_c , достигавшему 6 K. Однако этот эффект наблюдался лишь при охлаждении образцов в электрическом поле от комнатной температуры и исчезал после нескольких термоциклов.

Таким образом, несмотря на то, что ряд экспериментов указывал на то, что наличие слабой связи в тонких пленках приводит к значительному усилению эффекта поля, а также показал, что в менее совершенных пленках E -эффект проявляется на больших толщинах, фактически до настоящей работы никакого исследования влияния сильного электрического поля на токовые характеристики в объемных ВТСП материалах не было проведено.

Постановка задачи. Нами впервые экспериментально был обнаружен эффект сильного электрического поля (E -эффект) на I_c и ВАХ для объемных ВТСП материалов. В связи с этим была поставлена задача провести систематическое исследование E -эффекта на межзеренный критический ток и ВАХ ВТСП керамик различного состава, обладающих

различными микроструктурными особенностями (главным образом, совокупности границ зерен), с целью выявления природы этого эффекта, определения условий его проявления и влияющих на него основных факторов.

5.2. Эффект электрического поля в объемных ВТСП [176,324-339].

Основные результаты по эффекту сильного электрического поля были получены на иттриевой керамике с широким спектром вариации структуры, а, следовательно, и сверхпроводящих характеристик. В ряде случаев вместо иттрия использовался диспрозий, что не носит принципиального значения.

Исследовались иттриевые гранулированные керамики:

- (i) Y123 – керамика стехиометрического состава с различной величиной плотности критического тока в интервале 5-150 А/см².
- (ii) керамика YBa₂Cu_{3-x}O_{7-δ} с отклонением по меди от стехиометрии (0 ≤ x ≤ 0.4);
- (iii) сверхпроводящая керамика YBa₂Cu₃O_{6.7} с дефицитом кислорода, полученным за счет специальной обработки водородом;
- (iv) иттриевая (диспрозиевая) керамика, легированная Ag и Pt.

Дополнительные исследования по выявлению возможного *E*-эффекта были также проведены на целом ряде других ВТСП материалов:

- (i) гранулированной висмутовой керамике Bi_{1.85}Pb_{0.35}Sr_{1.9}Ca_{2.1}Cu_{3.1}O_y, полученной обычным спеканием по типу твердотельной реакции, с $T_c=95$ К и $J_c \approx 70$ А/см².
- (ii) высокотекстурированной висмутовой керамике Bi-2212, полученной направленным изотермическим ростом [187] и обладающей сверхпроводящими характеристиками: $T_c=85-90$ К, $J_c=150-450$ А/см²;
- (ii) высокотекстурированной висмутовой керамике Bi-2223 с $T_c=106-107$ К и $J_c=150-280$ А/см² ($J_{\max} \approx 350$ А/см²), полученной путем холодного изостатического прессования [189];
- (iii) высокотекстурированной висмутовой керамике Bi-2223, полученной с применением горячего прессования (sinter-forging method) [189], с $T_c=106-107$ К и $J_c=150-280$ А/см² ($J_{\max} \approx 400$ А/см²).
- (iv) монокристаллических композитах YBa₂Cu₃O_{7-δ}/Y₂BaCuO₅ с $T_c=92.5$ К, $J_c=200$ А/см², полученных методом текстурированного роста из расплава [184-185].

5.2.1. Эффект электрического поля в гранулированных ВТСП керамиках.

В опытах по исследованию влияния сильного электростатического поля *E* на I_c и ВАХ керамик [176,324-339] использовалась схема приложения высокого напряжения, представленная на рис. 2.3.1.1 и описанная подробно в разделе 2.3.1. Через токовые

контакты образца пропускался ток $I > I_c$, при этом стабилизировалось постоянное значение тока $I = \text{const}$ и измерялось напряжение V_0 . Затем включалось поле того или иного знака в направлении, перпендикулярном транспортному току, и измерялось напряжение V (или $\Delta V = V - V_0$) на потенциальных контактах при наличии электрического поля E . При этом напряженность электрического поля E изменялась от 0 до 120 MV/m. Подобные измерения проводились при разных значениях V_0 , т.е. при разных токах I . На рис. 5.2.1.1 показаны экспериментальные зависимости $V(E)$ для Y123 керамики, отражающие общий характер зависимости изменения проводимости образца в присутствии электрического поля от величины его напряженности E . Видно, что эффект поля зависит от его полярности. При отрицательном потенциале на полевом электроде величина V (а значит и электросопротивление образца) по мере увеличения E сначала возрастает, а затем снижается, имея максимум в области $E \approx 40$ MV/m. При этом при достижении некоторой напряженности $E_c \approx 70$ MV/m значение ΔV меняет знак. В случае положительного потенциала на полевом электроде эффект с самого начала носит отрицательный характер, т.е. $V < V_0$ при всех E , и величина V монотонно снижается с ростом E . Следует отметить, что в керамиках приложение электрического поля с большой напряженностью $E > 80$ MV/m приводит к уменьшению сопротивления образца как в случае положительной, так и в случае отрицательной полярности поля [324,325], т.е. эффект поля при больших E не зависит от его полярности. Этот факт принципиально отличает эффект поля в керамиках от такового в тонких монокристаллических пленках [309,310,314].

На рис. 5.2.1.2 представлены экспериментальные зависимости относительного изменения напряжений $\Delta V/V_0$ (или сопротивления $\Delta R/R$) от величины поля E для Y123 керамики, через которую пропускался различный ток и, соответственно, менялось V_0 . Видно, что при подаче отрицательного потенциала на полевой электрод зависимости $\Delta V/V_0 = f(E)$ до значений $V_0 \approx 300$ μV подобны кривой 1 на рис. 5.2.1.1, т.е. величина ΔV вначале с увеличением E возрастает, затем, проходя через максимум, уменьшается, и при $E \geq E_c \approx 70$ MV/m становится отрицательной. При этом значение $\Delta V/V_0$ в максимуме, который всегда находится в области полей 40 MV/m, с ростом V_0 снижается. Величина же E_c и значения $\Delta V/V_0$ при высоких полях $E \geq 100$ MV/m для разных V_0 остаются примерно одинаковыми. При больших токах ($V_0 \geq 600$ μV) эффект поля на проводимость керамики практически исчезает (кривые 5, 6 на рис. 5.2.1.2). Тенденция к относительному уменьшению эффекта поля при больших токах проявляется и при подаче на полевой электрод положительного потенциала (зависимости 7, 8 на рис. 5.2.1.2).

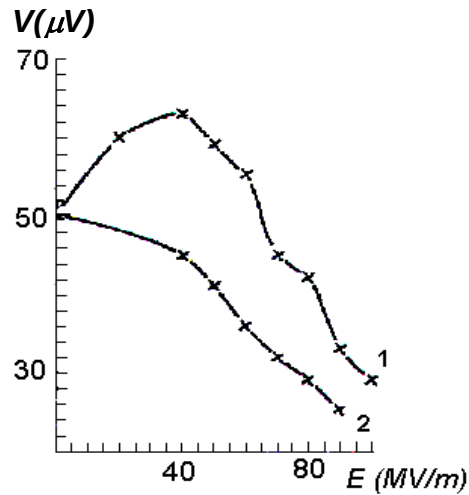


Рис. 5.2.1.1. Характерные зависимости $V(E)$ при $I=\text{const}$ для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при отрицательном (1) и положительном (2) потенциале на электроде.

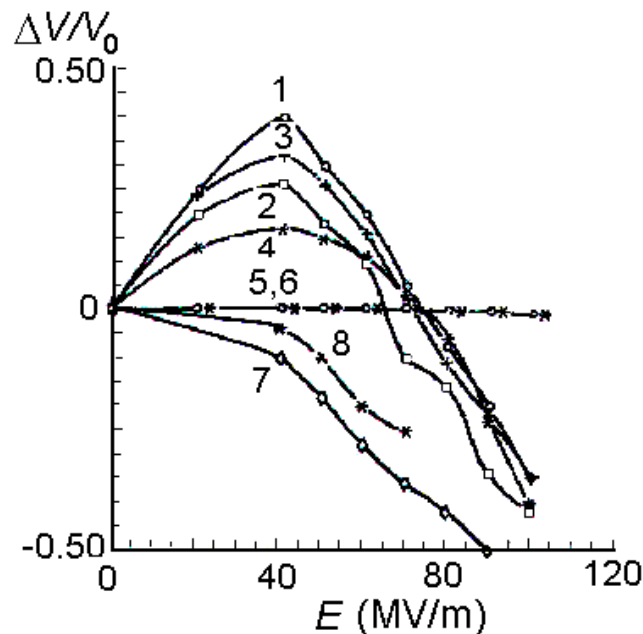


Рис. 5.2.1.2. Зависимости $\Delta V/V_0$ от E для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при $V_0 = 20$ (1), 50 (2, 7), 100 (3), 300 (4, 8), 600 (5), 1200 μV (6).

Потенциал на электроде отрицательный (1-6), положительный (7,8). $T = 77$ К.

Эффект имеет обратимый характер: значение V_0 восстанавливается после снятия поля. Рис. 5.2.1.3 показывает изменение напряжения V на потенциальных контактах со временем в случае, когда электрическое поле включается и выключается при условии $I=\text{const}$ ($I > I_c$). Видно, что включение достаточно большого поля $E=120$ MV/m (с отрицательным потенциалом на затворе) понижает V , которое практически восстанавливает свое первоначальное значение при выключении поля, т.е. эффект поля носит обратимый характер. Что касается скачков, которые иногда наблюдаются в моменты включения и выключения поля, то они происходят, по-видимому, благодаря

тому факту, что при низких значениях напряженности электрическое поле (с отрицательным потенциалом на затворе) может приводить не к уменьшению, а к увеличению V . Влияние внешнего электрического поля очень сильно ($\Delta R/R = \Delta V/V$ изменяется до 100% для малых V и до 40% при больших V в электрическом поле $E \geq 100$ MV/m).

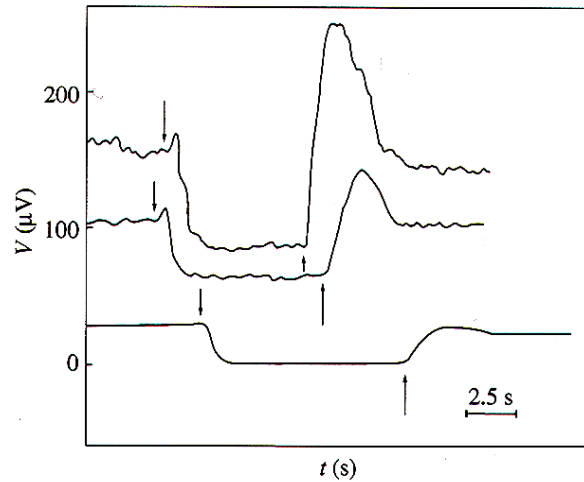


Рис. 5.2.1.3. Изменение напряжения V на потенциальных контактах керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при включении (↓) и выключении (↑) электрического поля $E = -120$ MV/m при $I = \text{const}$.

Е-эффект присутствовал в той или иной мере для всех изученных гранулированных Y123 керамик с J_c в области $5\text{--}150$ A/cm² [324–329]. Рис. 5.2.1.4 показывает влияние сильного электрического поля $E = 120$ MV/m на ВАХ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ керамики с оптимальным содержанием кислорода ($7-\delta = 6.93$) и $J_c = 150$ A/cm². Электрическое поле сдвигает ВАХ в сторону больших токов, увеличивая таким образом I_c и понижая сопротивление в смешанном состоянии. При $E \geq 80$ MV/m, эффект поля на ВАХ не зависит от полярности поля. Типичный пример зависимости I_c от E для Y123 керамики показан на рис. 5.2.1.5. Изменение I_c под действием поля 120 MV/m может достигать 15% для иттриевых керамик [328,329].

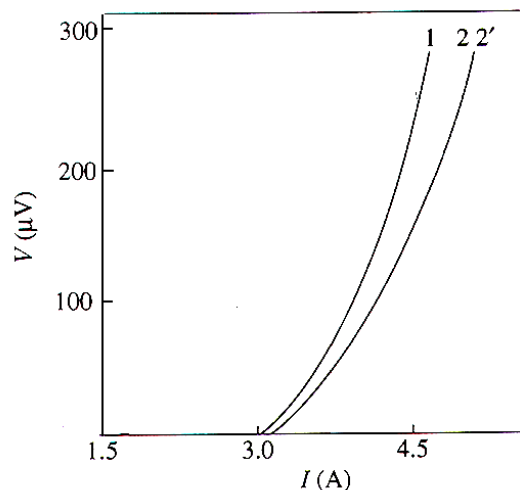


Рис. 5.2.1.4. Вольт-амперные кривые для керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при E : 0 (1), -120 (2) и 120 (2') MV/m. $T = 77$ К.

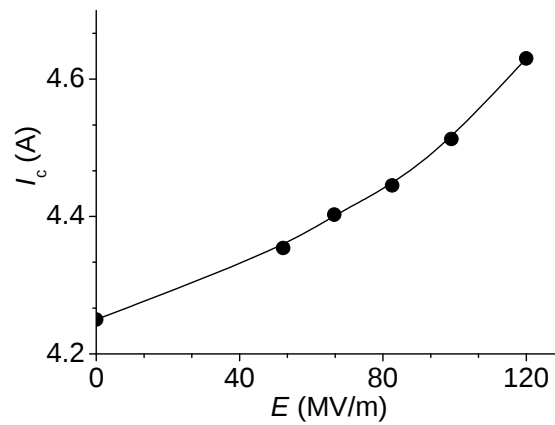


Рис. 5.2.1.5. Зависимость критического тока I_c от напряженности приложенного электрического поля E для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при 77 К. На затворе отрицательный потенциал.

Нами было также проведено сравнительное изучение эффекта электрического поля при разных температурах, а именно выше и ниже критической температуры [325]. Рис. 5.2.1.6 демонстрирует ВАХ образцов иттриевой керамики при 77 К и 100 К, которые являются типичными для сверхпроводящего и несверхпроводящего состояний керамики соответственно. На рис. 5.2.1.7 показаны зависимости напряжений V на потенциальных контактах от E для разных значений транспортного тока (и соответственно разных исходных V_0) также для $T < T_c$ и $T > T_c$. Видно, что при $T > T_c$ величина V не зависит от значения E , т.е. эффект поля в этом случае отсутствует. При $T < T_c$ характер влияния поля на V зависит от величины V_0 . При малых V_0 , т.е. при токах, лишь немного превышающих I_c , напряжение убывает по мере увеличения E и при $E \geq 100$ MV/m становится равным нулю. Иначе говоря, величина критического тока образца в поле возрастает, и образец переходит в сверхпроводящее состояние.

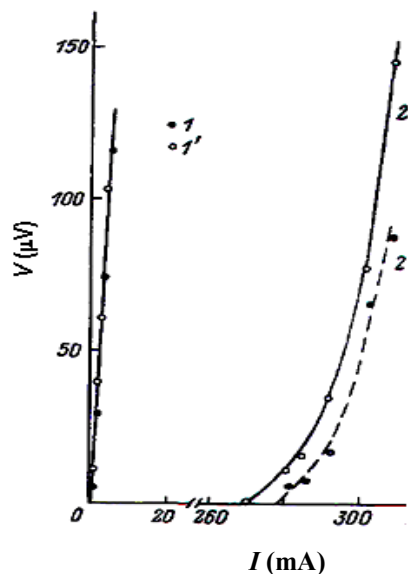
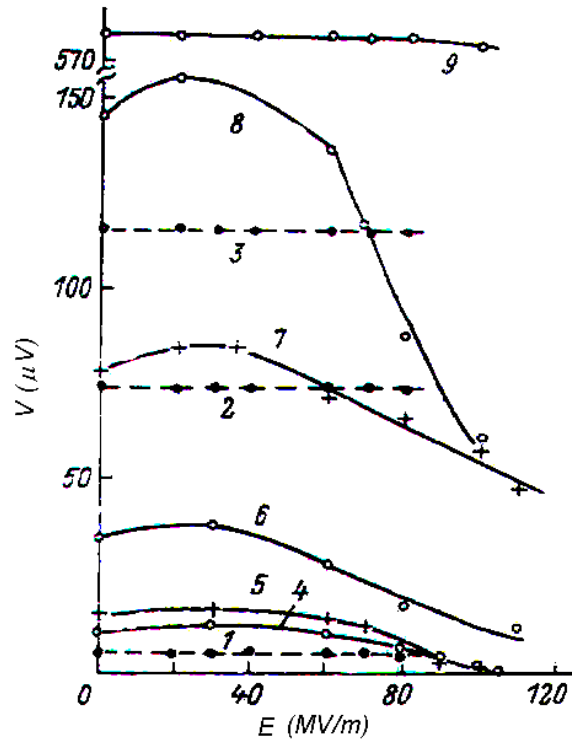


Рис. 5.2.1.6. ВАХ для иттриевой керамики при $E=0$ ($I, 2$) и 80 MV/m ($I', 2'$) в случаях $T=100 \text{ K} > T_c$ (I, I') и $T=77 \text{ K} < T_c$ ($2, 2'$).



5.2.1.7. Зависимости $V(E)$ при постоянном токе для иттриевой керамики в случае $T=100\text{ K} > T_c$ (1-3) и $T=77\text{ K} < T_c$ (4-9).

Для висмутовой керамики [325], произведенной стандартным методом спекания порошка, полученного путем твердотельной реакции, зависимости $\Delta V/V_0$ от E качественно и количественно подобны аналогичным зависимостям для иттриевой керамики (рис. 5.2.1.8).

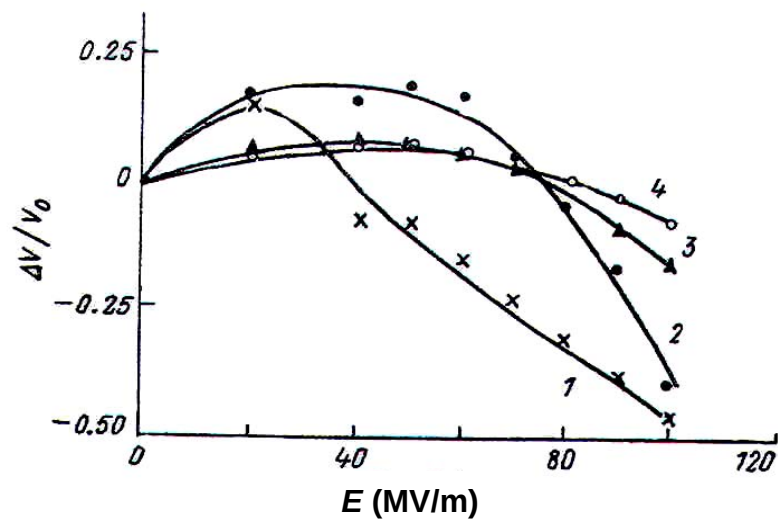


Рис. 5.2.1.8. Зависимости $\Delta V/V_0$ от E для висмутовой керамики $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_y$ ($T_c=95\text{ K}$, $J_c \approx 70\text{ A/cm}^2$) при $T=77\text{ K}$ и $V_0 = 15$ (1), 40 (2), 115 (3), 210 μV (4).

Таким образом, как для иттриевой, так и для висмутовой керамик (объемных поликристаллических ВТСП) впервые был обнаружен сильный эффект внешнего электростатического поля $E \sim 100$ MV/m: изменение I_c и ВАХ в электрическом поле при $T < T_c$. При этом положительный потенциал на полевом электроде приводит к понижению сопротивления образца, находящегося в резистивном смешанном состоянии при 77 К, в то время как при отрицательном потенциале сопротивление с увеличением поля сначала возрастает, а потом уменьшается. При больших внешних электрических полях $E > 80$ MV/m эффект поля не зависит от его полярности. При $E = 120$ MV/m изменение величины критического тока достигает 15%, а изменение сопротивления $\Delta R/R$ - 40-50% при больших и 100% при малых значениях I . Существенно, что эффект поля наблюдается лишь при транспортных токах, не слишком превышающих критический, и носит обратимый характер. При $T > T_c$ эффект отсутствует.

5.2.2. Влияние внешнего магнитного поля на E -эффект.

Эксперименты по влиянию сильного электрического поля были выполнены на керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с оптимальным содержанием кислорода ($\delta = 0.07$) в отсутствие внешнего магнитного поля, а также для сравнения в присутствии некоторого магнитного поля H , которое было направлено параллельно электрическому полю и создавалось катушкой с током [328]. Критические плотности тока изученных образцов находились в области 110-150 А/см². В отсутствие магнитного поля данные керамики демонстрируют типичный E -эффект, который с увеличением H становится слабее и при $H \geq 50$ Ое практически исчезает (рис. 5.2.2.1).

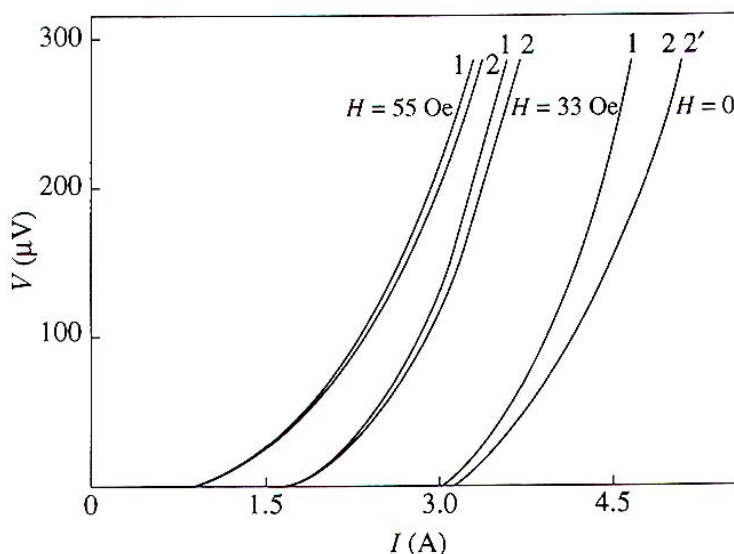


Рис. 5.2.2.1. Вольт-амперные кривые для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в магнитном поле $H=0$, 33 и 55 Ое при $E=0$ (кривая 1), $E=-120$ MV/m (кривая 2) и $E=120$ MV/m (кривая 2').

Данные по влиянию одновременно электрических и магнитных полей на I_c представлены на рис. 5.2.2.2. Видно, что при $H=0$ величина I_c возрастает по мере увеличения E (вставка на рис. 5.2.2.2) и при $E=120$ MV/m изменение $\Delta I_c/I_c \approx 10\%$. При включении магнитного поля эффект электрического поля на I_c быстро уменьшается и при $H \geq 30$ Oe практически пропадает. Следует отметить, что исчезновение эффекта не связано просто с понижением величины I_c в магнитном поле, так как на других образцах с меньшими значениями критического тока, E -эффект поля наблюдается при $H=0$ [327].

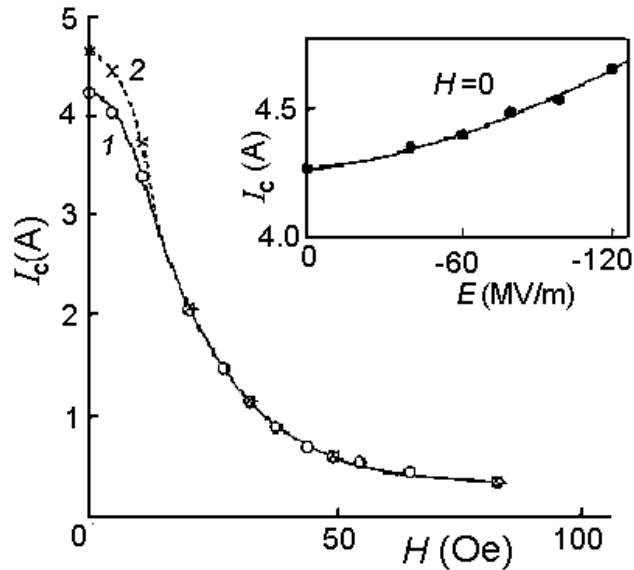


Рис. 5.2.2.2. Зависимость критического тока I_c YBa₂Cu₃O_{7-δ} керамики от магнитного поля H для разных значений электрического поля E (MV/m): 0 (1), -120 (2). На вставке показана зависимость $I_c(E)$ для отрицательного потенциала на затворе.

Качественно подобное влияние магнитного поля проявляется и на зависимостях потенциального напряжения V на ВАХ от напряженности электрического поля при некотором постоянном токе ($I = \text{const} > I_c$). Примеры подобных зависимостей для исходного напряжения $V_0 = 50$ μ V и разных значений H показаны на рис. 5.2.2.3. При этом в процессе получения зависимости $V(E)$ в заданном магнитном поле ток $I = \text{const}$, хотя само значение I с ростом H , естественно уменьшается. Как видно, при $H=0$ (кривые 1 и 1') для образцов с разными I_c напряжение V существенно убывает с увеличением E , то есть в обоих случаях наблюдается типичный эффект электрического поля в керамике. Включение уже небольшого магнитного поля (5.5 Oe) приводит к снижению этого эффекта, который быстро уменьшается с увеличением H и при $H \geq 20$ Oe практически пропадает. Сопоставление кривых для образцов с разными I_c и примерно равными значениями $I \approx 3$ A (кривые 4 и 1' на рис. 5.2.2.3) также свидетельствуют о том, что эффект магнитного поля связан не с уменьшением величины I , а происходит именно в результате воздействия магнитного поля.

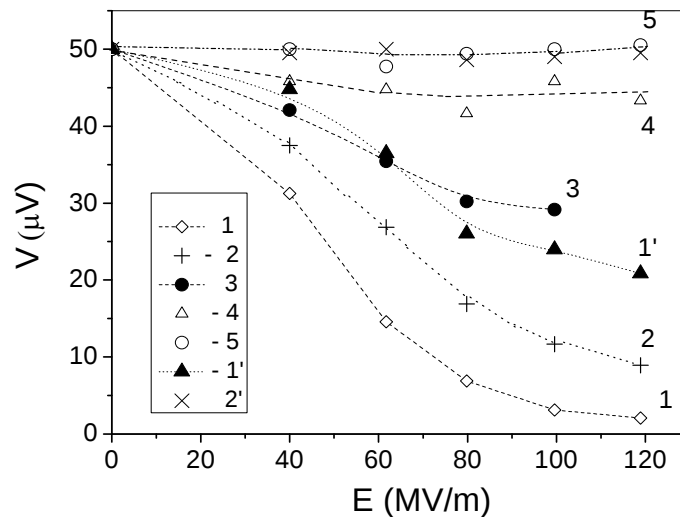


Рис. 5.2.2.3. Зависимости потенциального напряжения V от электрического поля E для двух образцов с различными критическими токами 4.3 (1-5) и 2.5 А (1', 2') при разных значениях магнитного поля и тока. H (Ое), I (А): 1 - 0, 4.9; 2 - 5.5, 4.8; 3 - 11, 4.0; 4 - 22, 3.1; 5 - 33, 2.3; 1' - 0, 3.3; 2' - 22, 2.5. На затворе отрицательный потенциал.

Существенно отметить, что качественно такое же влияние магнитного поля на эффект электрического поля наблюдается и для положительного потенциала на электроде. В ряде керамик, в которых критический ток не спадал резко до больших значений магнитного поля, т.е. в которых пиннинг магнитных вихрей был эффективен до больших значений магнитного поля, E -эффект подавлялся соответственно и большими магнитными полями. Например, в медь-дефицитных керамиках, имеющих лучшую стабилизацию критического тока в магнитных полях $H \leq 50$ Ое (рис. 4.1.4а в разделе 4.1), E -эффект также полностью исчезал лишь в магнитных полях $H \geq 50$ Ое.

Таким образом, магнитные поля $H > 40-50$ Ое подавляют влияние электрического поля в иттриевых ВТСП керамиках как на I_c , так и на ВАХ, то есть на сопротивление сверхпроводника в смешанном состоянии. Известно, что малая величина критического тока и его быстрое падение уже в малых магнитных полях характерны для слабосвязанных сверхпроводниковых систем, каковыми и являются керамики, синтезированные по принципу твердотельной реакции. Проявление же эффекта поля только в области плавного падения I_c с величиной H (до наступления резкого спада I_c) и отсутствие его в той области, где критический ток чрезвычайно мал и его чувствительность к магнитному полю заметно понижена (где критический ток возможно уже определяется единичными перколяционными путями через сильносвязанные границы), свидетельствуют об определяющей роли слабых связей в физической природе эффекта поля в гранулированных ВТСП керамиках.

5.2.3. Влияние микроструктуры керамики на E -эффект.

Чтобы понять природу эффекта поля в ВТСП керамиках, нами исследовалась керамика, обладающая различной структурой, и в первую мы пытались внести контролируемые изменения в структуру границ зерен, которые, как известно, являются ответственными за величину критического тока в поликристаллических ВТСП материалах.

Эффект поля в легированных серебром керамиках. Эффект поля изучался на керамиках, легированных серебром. Первоначальные данные [176,328,329] были получены на образцах Y123/Ag, в которых серебро добавлялось в виде металлического мелкодисперсного порошка в готовую керамику Y123 путем дополнительного двукратного спекания с тщательным промежуточным перемешиванием (как описано в разделе 2.1 главы 2). Исследовались соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}_z$ с $z=0$, $z=3.5$ и $10\text{wt.}\%$. Для легированных серебром керамик приложенное поле E практически не изменяет кривую ВАХ даже в отсутствие магнитного поля (рис. 5.2.3.1). Только очень слабое отклонение ВАХ от исходной кривой наблюдалось для меньшего уровня легирования $z=3.5\text{wt.}\%$. Заданный уровень напряжений V при некотором токе $I > I_c$ оставался практически неизменным при резком включении поля напряженностью 120 MV/m . Добавление большего количества серебра полностью подавляло эффект электрического поля, в то время как исходная нелегированная $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ керамика демонстрировала большой эффект поля (рис. 5.2.3.2). Особый случай представляли образцы, легированные серебром и демонстрирующие наличие гистерезиса на ВАХ [176,333], который будет рассмотрен ниже в этом же разделе.

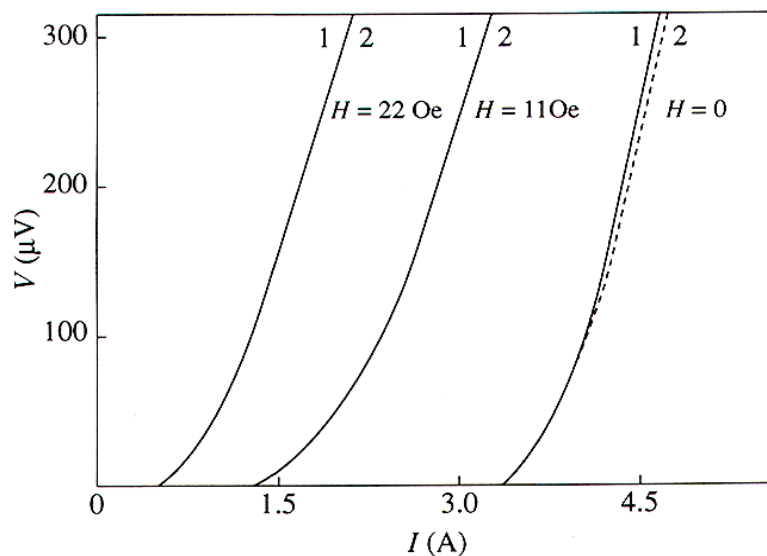


Рис. 5.2.3.1. Вольт-амперные кривые для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}(3.5 \text{ wt}\%)$ в магнитном поле $H=0$, 11 и 22 Oe при $E=0$ (кривая 1), $E=-120 \text{ MV/m}$ (кривая 2).

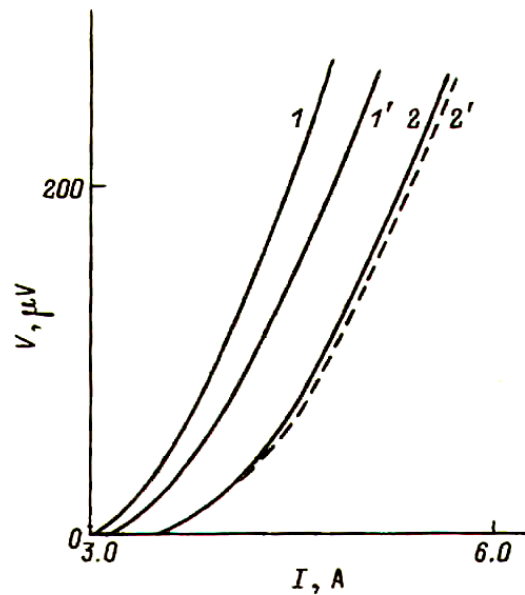


Рис. 5.2.3.2. Эффект электрического поля для чистой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (1, 1') и легированной $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}(10\text{wt.}\%)$ керамики (2, 2'). E (MV/m): 1, 2 – 0; 1', 2' – -120. $T = 77$ К.

В то же самое время добавление серебра существенно повышало влияние магнитного поля на I_c по сравнению со случаем нелегированного образца: оно вызывало резкое снижение величины I_c уже в малых полях H (рис. 5.2.3.3). Беря в рассмотрение тот факт, что I_c и ВАХ гранулированных керамик определяются слабыми межзеренными связями, а легирование серебром приводит к изменению в структуре таких контактов, как это отмечалось ранее (см. раздел 4.1), можно полагать, что подавление E -эффекта связано с таким изменением.

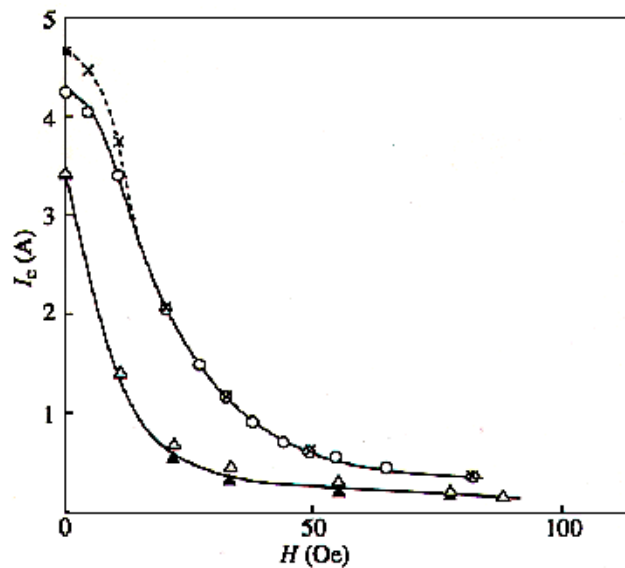


Рис. 5.2.3.3. Зависимость критического тока I_c от магнитного поля H для исходной (чистой) ($\circ, \times$) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ керамики и для легированной серебром $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ с 3.5wt.% (Δ) и 10wt.% ($\blacktriangle$) Ag. $E=0$ ($\circ, \Delta, \blacktriangle$) и $E=-120$ MV/m ($\times$).

В [336,337] нами было проведено уже прямое сравнение микроструктуры (главным образом границ зерен) с величиной эффекта поля при легировании серебром. В этом случае эффект электрического поля изучался в керамиках с дефицитом меди: нелегированных $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-\delta}$ и легированных серебром $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$, в которых серебро добавлялось как номинальный заместитель меди, т.е. в количестве, равным дефициту меди ($0 \leq x \leq 0.4$) [174]. Серебро вводилось золь-гельным методом, позволяющим при изготовлении керамики смешивание компонентов на атомном уровне и получение таким образом высокоомогенных образцов с очень однородным распределением серебра (см. раздел 4.1). На одних и тех же образцах изучались как эффект электрического поля, так и температурные зависимости критического тока I_c вблизи T_c , позволяющие определить преимущественный тип слабых связей в границах зерен, определяющих поведение критического тока. Микроструктура данных образцов, включая особенности микроструктуры границ зерен, исследовалась нами подробно, результаты такого исследования приведены в разделе 4.1. Было показано, что легирование серебром приводит к сегрегации серебра в границах зерен, и, как результат, совокупность границ зерен, участвующая в перколяции критического тока, ведет себя преимущественно как SNS связи, в то время как стехиометрический Y123 и все D образцы показали преимущественный SIS характер зернограницных слабых связей (см. рис. 4.1.5).

Влияние электрического поля на ВАХ для керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0.4$) демонстрируется на рис. 5.2.3.4. Видно, что в образцах Y123 ($x=0$) под действием поля происходят увеличение критического тока и существенное понижение сопротивления R при $I > I_c$ (кривые 1 и 1'). Аналогичный эффект наблюдается и в D-образцах с $x=0.4$ (кривые 2 и 2'). В то же время для керамики с серебром (S-образцы, $x=0.4$) эффект поля в пределах погрешности отсутствует (кривые 3 и 3').

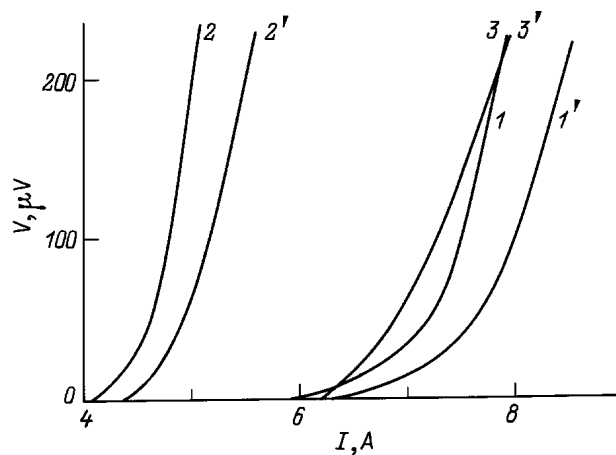


Рис. 5.2.3.4. ВАХ образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (1, 1'), $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-\delta}$ (2, 2') и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$ (3, 3') при $x=0.4$ для разных значений E (MV/m): 1-3 — 0, 1'-3' — 120. $T=77$ К.

Зависимости критического тока I_c и напряжения V на ВАХ при $I=\text{const}$ от величины электрического поля для D-образцов ($x=0.4$) показаны на рис. 5.2.3.5. Качественно подобные результаты наблюдаются и для образцов с $x=0.2$. На рис. 5.2.3.6 показано изменение напряжения V на ВАХ для Y123, а также D-и S-образцов ($x=0.2$) при включении и выключении электрического поля в условиях $I=\text{const}$. Видно, что включение поля $E=120$ MV/m приводит к уменьшению V в нелегированных керамиках, тогда как в S-образце эффект поля отсутствует. В случае малых V нелегированный образец за счет приложения электрического поля может быть переведен из резистивного состояния в сверхпроводящее (кривая 1).

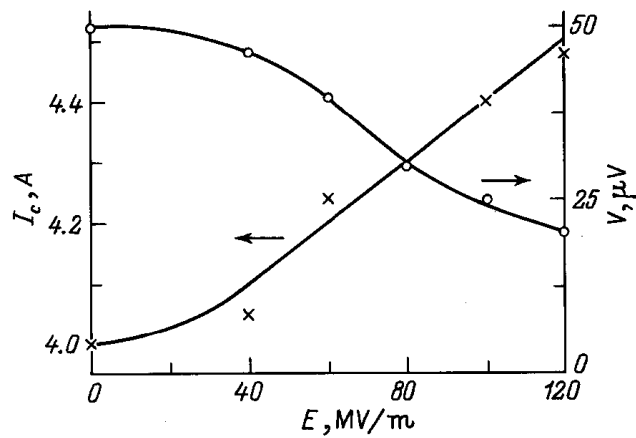


Рис. 5.2.3.5. Зависимости критического тока I_c и напряжения V при $I=4.7$ А от E для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0.4$). $T=77$ К.

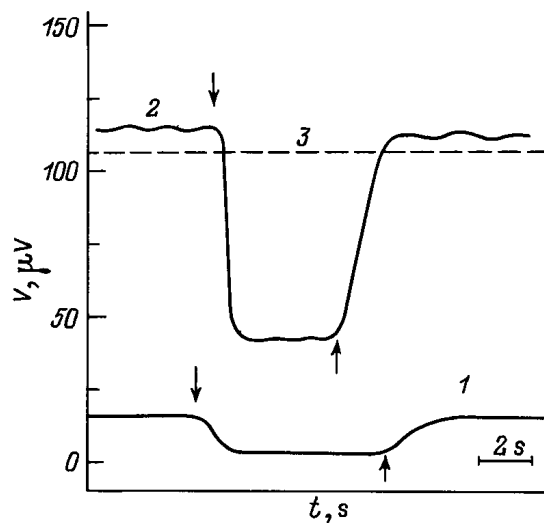


Рис. 5.2.3.6. Изменение напряжений V на ВАХ при включении ($\downarrow$) и выключении ($\uparrow$) электрического поля $E=120$ MV/m для образцов Y123 (1), $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-\delta}$ (2), $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$ (3) при $x=0.2$. $T=77$ К.

Что касается эффекта электрического поля, то, судя по всему, он связан скорее всего с воздействием поля на слабые связи типа SIS. Тогда исчезновение эффекта поля в композитах $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) может быть обусловлено резким уменьшением (исчезновением) такого типа связей и появлением преимущественно слабых связей типа SNS. Естественно ожидать, что воздействие поля в случае изолирующих прослоек должно быть более значительным, чем при наличии прослоек металлических.

Таким образом, как стехиометрические, так и медь-дефицитные иттриевые керамики с преимущественным SIS-характером слабых связей демонстрируют эффект внешнего электростатического поля на критический ток и ВАХ. Легирование серебром привело к изменению преимущественного поведения совокупности границ зерен от SIS типа, характерного для нелегированных образцов, к SNS типу и подавлению влияния электрического поля как на критический ток, так и на ВАХ.

Е-эффект в легированной серебром керамике при наличии гистерезиса ВАХ.

Гистерезис ВАХ после охлаждения в магнитном поле известен и наблюдался для ряда иттриевых керамик, например, в [340,341]. При исследовании вольт-амперных кривых керамических образцов с большим содержанием серебра ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}(10\text{wt.}\%)$) оказалось, что в ряде случаев может наблюдаться гистерезис ВАХ и без предварительного охлаждения этих образцов в магнитном поле (рис.5.2.3.7) [176,333]. Особенности ВАХ с гистерезисом заключаются в следующем. Вначале, как обычно, в процессе возрастания транспортного тока при некотором критическом токе I_c появляются напряжения (точка А), которые нарастают с ускорением по мере увеличения I . Далее, однако, при некотором токе $I_f > I_c$ происходит резкий спад напряжений от величины V_1 (точка В) до значения V_2 (точка С), после чего напряжения вновь возрастают с увеличением I , но уже по новой кривой CD. При убывании тока вольтамперная кривая повторяет участок DC, а затем монотонно продолжается в область точки А (участок CA). Примечательно, что если, вернувшись в точку А, вновь начать увеличивать ток, то ВАХ будет повторять участок ACD, а не ABC. Если же ток отключить и выдержать образец некоторое время (около 20 min), то первоначальный участок восстанавливается и ВАХ вновь следует по пути ABCD со срывом при $I_f' \approx I_f$. Что касается величины I_f , то оказывается, что она зависит от времени воздействия на образец тока I , т.е. переход на новую ветвь (срыв) может происходить и при $I < I_f$, но со временем ожидания тем большим, чем меньше I . Экспоненциальная зависимость этого времени от величины транспортного тока для образцов с захваченным магнитным потоком получена в [341].

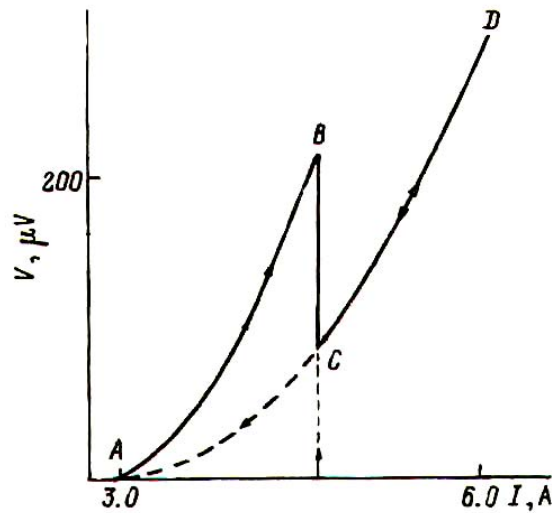


Рис. 5.2.3.7. Гистерезис ВАХ керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}/\text{Ag}(10\text{wt}\%)$ при $T = 77\text{ K}$, $H = 0$.

Рассмотрим теперь результаты по влиянию электрического поля на ВАХ при наличии гистерезиса. Начнем с экспериментов, в которых электрическое поле включалось до начала опыта, т.е. при $I=0$. В этом случае оказывается, что вольт-амперные кривые в поле $E=\pm 120\text{ MV/m}$ на своих начальных участках идут ниже, чем ВАХ при $E=0$ (кривые 2 и 2' на рис. 5.2.3.8). Далее же, как и в отсутствие поля, при некотором токе I_f^e происходит срыв (или ряд срывов), после чего кривые в поле и без поля совпадают. При этом, как правило, $I_f^e > I_f$. При убывании тока ВАХ следуют по кривой DCA независимо от величины E . Гистерезис ВАХ и эффект поля могут быть вновь восстановлены путем «отдыха» образца в течение некоторого времени при $I = 0$. Для определения возможного эффекта электрического поля на нижней ветви ВАХ (участок AC) был специально поставлен следующий эксперимент. Вначале исходный образец керамики $\text{Y123}/\text{Ag}$ был испытан без поля по гистерезисному пути $ABCDCA$, а затем в области точки A было включено электрическое поле $E=-120\text{ MV/m}$ и получена кривая $V(I)$. Как оказалось, включение поля в данном случае не приводит к какому-либо эффекту, и ВАХ в поле достаточно хорошо воспроизводит кривую ACD (кривая 3 на рис. 5.2.3.8). Эксперименты, подобные описанным выше, были проведены также и при наличии внешнего магнитного поля H . Некоторые из полученных результатов представлены на рис. 5.2.3.9. Видно, что в магнитном поле общая картина качественно повторяется, но с уменьшением величины эффекта электрического поля. Примечательно, что величина тока срыва I_f практически не зависит от H .

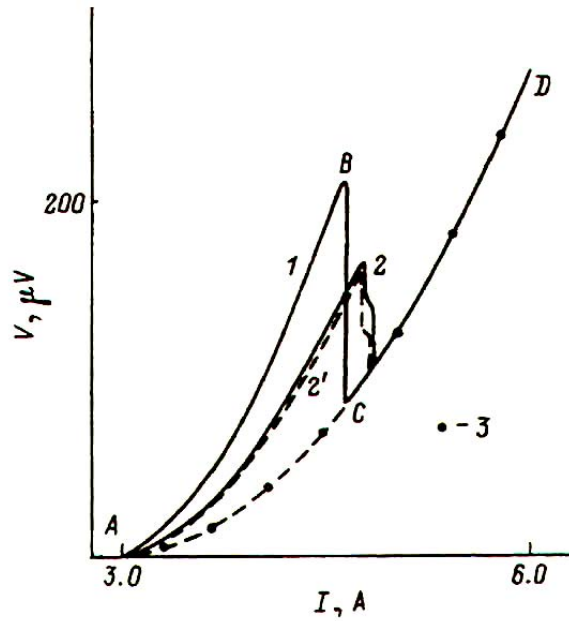


Рис. 5.2.3.8. Эффект электрического поля в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}(10\text{wt}\%)$ с гистерезисом ВАХ при 77 К. Электрическое поле E включалось до начала эксперимента и равнялось 0 (1), -120 (2) и 120 MV/m (2'). На кривой 3 поля $E=-120$ MV/m включалось в области точки A после предварительного испытания образца по пути $ABCDCA$.

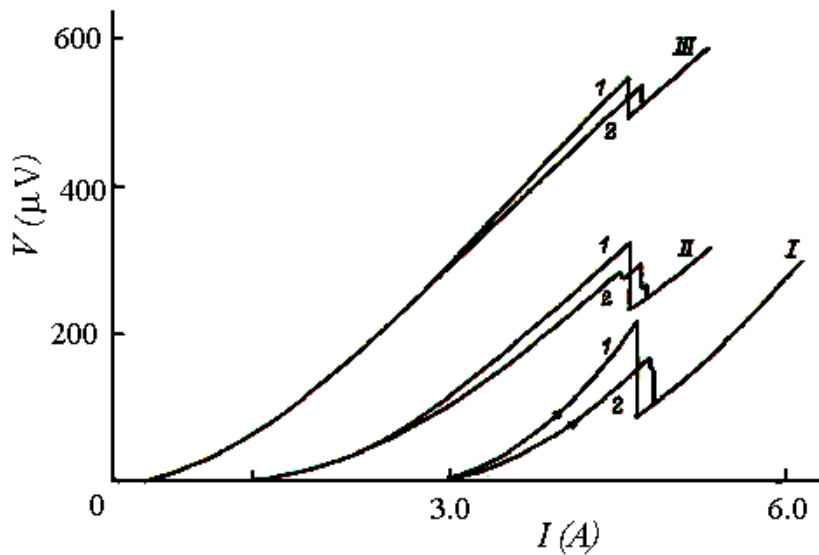


Рис. 5.2.3.9. Влияние электрического поля на ВАХ керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}(10\text{wt}\%)$ в различных магнитных полях. H , Ое: I - 0, II - 11, III - 33; E , MV/m: 0 (1), -120 (2).

Электрическое поле также прикладывалось не только до эксперимента, но и в процессе измерения ВАХ. Как оказалось, в этом случае в момент включения поля на участке AB , т.е. при $I < I_f$, происходит срыв, после чего ВАХ так или иначе переходит на нижнюю ветвь ACD (кривые 2-4 на рис. 5.2.3.10). Включение поля после обычного срыва при I_f , т.е. на участке CD , на ВАХ не сказывается. Существенно еще отметить, что эффект

электрического поля при наличии гистерезиса ВАХ является необратимым, т.е. при снятии поля уровень напряжений не восстанавливается. Качественно подобные эффекты поля наблюдаются и во внешнем магнитном поле. Таким образом, проведенные нами эксперименты показали, что E -эффект для образцов с гистерезисом ВАХ можно наблюдать только в интервале токов от I_c до I_f .

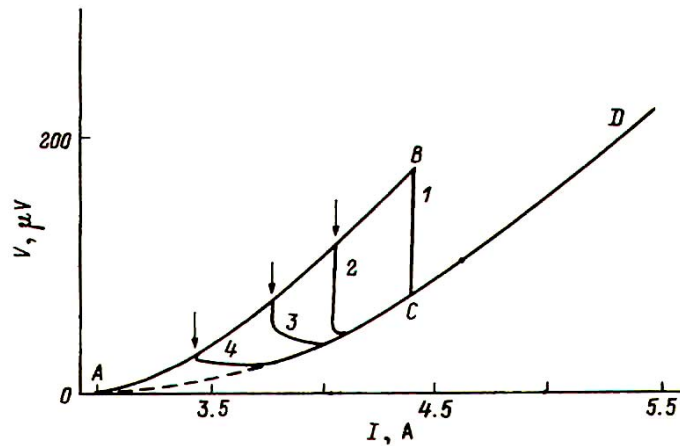


Рис. 5.2.3.10. Эффект электрического поля в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}(10\text{wt}\%)$ с гистерезисом ВАХ при 77 К и $H = 0$. E , MV/m: 0 (1), -120 (2-4). Моменты включения поля E отмечены стрелками.

В ряде образцов $I_f \gg I_c$, тогда для наблюдения гистерезиса приходилось фиксировать участок ВАХ до очень больших напряжений, причем величина скачка напряжений $\Delta V_{1,2}/V$ в этом случае была, как правило, невелика (рис. 5.2.3.11). Разные значения I_f для различных образцов связаны, по-видимому, с некоторой неоднородностью распределения Ag в керамиках (с большим его содержанием), полученных методом твердотельной реакции.

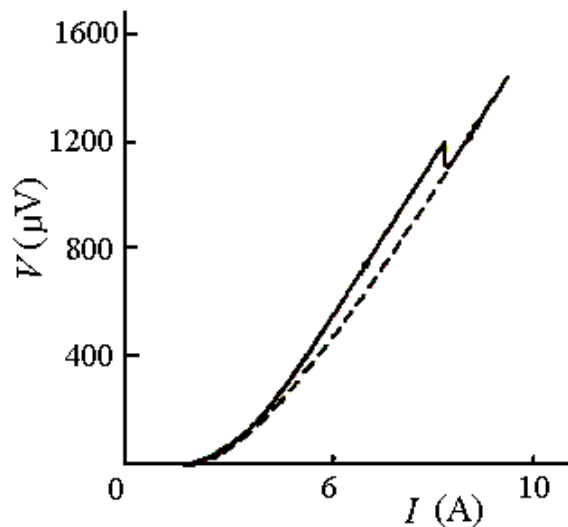


Рис. 5.2.3.11. Гистерезис ВАХ керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}(10\text{wt}\%)$ при 77 К и $H=0$ в случае $I_c \ll I_f$.

Выше было показано, что легирование серебром в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) привело к сегрегации серебра в ГЗ и, как следствие, к изменению типа зернограницных слабых связей с преимущественного SIS типа на SNS [174,263]. В результате такого изменения произошло подавление E -эффекта в легированных серебром керамиках. Как отмечалось в обзоре литературы (раздел 1.7.2, глава 1), при введении в керамику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ достаточно большого количества серебра оно располагается в образце главным образом между гранулами, заполняя поры и покрывая границы зерен. В процессе спекания серебро очищает поверхность зерен за счет химической реакции с соединениями, находящимися на этой поверхности (например, BaCuO_2 , BaCuO_3), и практически не диффундирует внутрь фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Указанные перестройки приводят к изменению транспортных характеристик образцов (например, увеличению критического тока [145,267] и изменению его температурной зависимости вблизи T_c [146]) и их реакции на различного рода воздействия. В частности, при введении серебра в иттриевую и висмутовую керамики пропадает эффект механической нагрузки на I_c и ВАХ (см. раздел 3.2.3 главы 3) [169,173]. По-видимому, в случае легирования 10 wt.%Ag керамик, полученных обычным методом твердотельной реакции, появление существенного гистерезиса ВАХ при транспортных токах вблизи I_c связано с наличием в композитных образцах наряду со слабыми связями типа SNS некоторого количества слабых связей типа SIS с различающимися плотностями межзеренных критических токов. Контакты типа SIS, видимо, играют определяющую роль на верхней ветви ВАХ, и срыв при $I=I_f$ скорее всего обусловлен перераспределением джозефсоновских вихрей и переходом в более стабильное положение с определяющей ролью уже контактов типа SNS. С этих позиций объясняется и наличие самого эффекта электрического поля только на верхней ветви ВАХ, а также его необратимость.

Таким образом, нами было обнаружено, что введение в чистую керамику большого количества серебра часто приводит к появлению гистерезиса ВАХ в области транспортных токов, несколько превышающих I_c . В этом случае на образцах композитной керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}(10\text{wt.}\%)$ эффект электрического поля наблюдается только на верхней ветви ВАХ. На нижней ветви ВАХ эффект поля вообще отсутствует.

Легирование платиной. В работе было также проведено сравнительное изучение эффекта поля в чистых медь-дефицитных $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ и легированных платиной $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}/1\text{wt.}\%\text{Pt}$ керамиках, приготовленных методом твердотельной реакции [339]. Микроструктурная характеристика данных керамик приведена в разделе 4.4. На рис. 5.2.3.12 показано изменение J_c образцов во внешнем магнитном поле H при 77 К. Как отмечалось в разделе 4.4, для медь-дефицитных образцов с Pt наблюдается так

называемый пик-эффект [289,290], когда на зависимости $J_c(H)$ в некоторой области значений H происходит не падение, а увеличение J_c . В данном случае этот пик наблюдался при $H_p \approx 10-20$ Ое после резкого падения J_c в области $H < 3$ Ое. Соответствующий эффект при возрастании H имеет место и на ВАХ при $I > I_c$, причем в области магнитных полей, для которых характерен минимум на зависимости $J_c(H)$, на ВАХ наблюдаются биения (рис. 5.2.3.13).

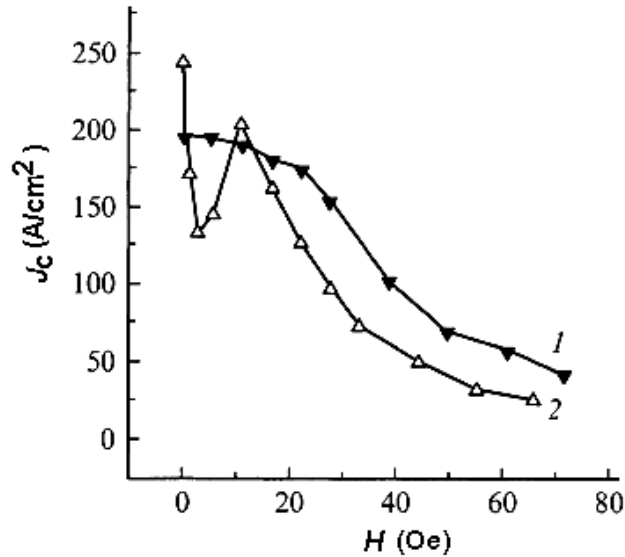


Рис. 5.2.3.12. Зависимость плотности критического тока от магнитного поля при 77 К для образцов $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-8}$ (1) и $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-8}/1\text{wt.}\%\text{Pt}$ (2).

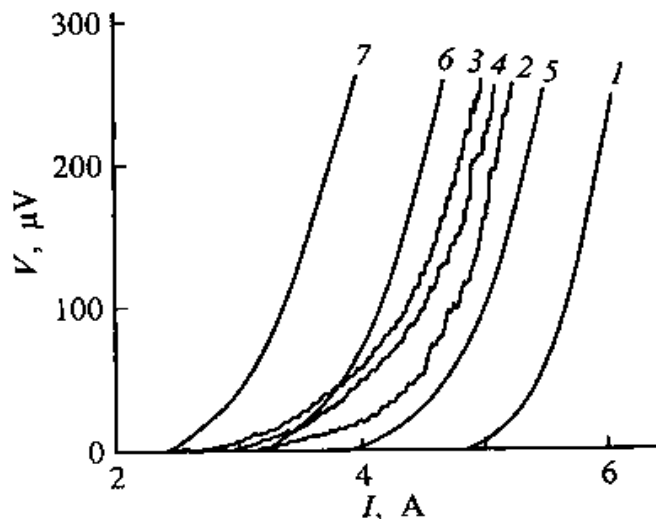


Рис. 5.2.3.13. Вольт-амперные характеристики образцов $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-8}/1\text{wt.}\%\text{Pt}$ для различных значений магнитного поля H , Ое: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2.8, 4 — 5.5, 5 — 11, 6 — 16.5, 7 — 22.

Появление четко выраженного пик-эффекта в образцах $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-8}/1\text{wt.}\%\text{Pt}$ связывается с пиннингом на двойниках, концентрация которых отличается в

легированных и нелегированных керамиках в результате хотя и ограниченной (<0.04 mol), но зафиксированной растворимости Pt в матрице [178] (см. раздел 4.4). Действительно, нами наблюдались локальные области с большой плотностью двойников в данных нестехиометрических керамиках, легированных Pt [177,178] (см. раздел 4.4). Для образцов $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7.8}/1\text{wt}\%\text{Pt}$ также характерно проявление E -эффекта, однако его величина существенно меньше по сравнению с E -эффектом в подобной нелегированной керамике (рис. 5.2.3.14). В образцах $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7.8}/1\text{wt}\%\text{Pt}$ поле E слабо влияет на I_c , но заметно понижает сопротивление R при $I > I_c$. В случае керамики $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7.8}$ под действием электрического поля происходят существенное увеличение I_c и понижение R при $I > I_c$. Как было показано нами [178] (раздел 4.4), при добавлении Pt сохраняется SIS характер межзеренных слабых связей. Однако следует заметить, что для керамик $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7.8}/1\text{wt}\%\text{Pt}$ коэффициент α в температурных зависимостях критического тока (рис. 4.4.5), определяющий характер слабых связей, примерно на 40% выше, чем для нелегированного соединения (с SIS-типом слабых связей). Поскольку небольшая растворимость Pt (<0.04 mol) была зарегистрирована как в 123 зернах, так и в GBs, то наблюдаемое ослабление эффекта поля в Pt-легированной керамике по сравнению с нелегированным соединением, по-видимому, объясняется данными обстоятельствами.

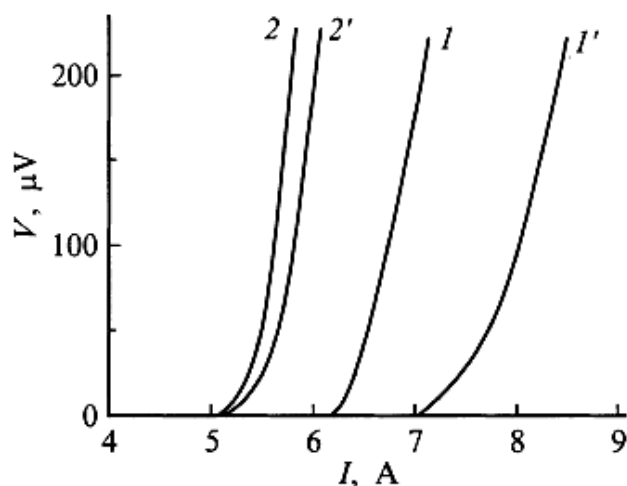


Рис. 5.2.3.14. Вольт-амперные характеристики образцов $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7.8}$ (1,1') и $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7.8}/1\text{wt}\%\text{Pt}$ (2,2') для различных значений электрического поля, E , MV/m: 1, 2 - 0; 1', 2' - 120.

Таким образом, экспериментально установлено, что при легировании платиной медь-дефицитной диспрозиевой керамики эффект поля на ВАХ сохраняется, однако он существенно уменьшается по величине по сравнению с нелегированным соединением. Характер слабых связей в зернограницной сетке остается близким к SIS-типу.

Эффект поля в кислород-дефицитной керамике. Поскольку, как было показано в разделе 3.2.3, обработка иттриевой керамики водородом, приводит к значительному изменению транспортных свойств (межгранульного тока и его поведения в магнитном поле), а следовательно, и к изменению свойств межгранульных контактов, были проведены также эксперименты по влиянию E поля на I_c и ВАХ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ керамики с дефицитом кислорода, введенным за счет водородной обработки [331]. Методика получения таких образцов представлена в [183] и разделе 2.1 главы 2. Проведенные нами исследования содержания кислорода в исследованных образцах путем йодометрического титрования подтвердили значения $y=6.93$ и $y=6.7$ для исходной и обработанной водородом керамики. Критическая температура T_c образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ была около 85 К, плотность критического тока J_c составляла $10\text{--}30 \text{ A/cm}^2$, тогда как исходная, не обработанная водородом керамика имела $T_c \approx 91 \text{ K}$ и $J_c \approx 150 \text{ A/cm}^2$ при 77 К. Для исключения возможного поверхностного эффекта, т.е. неоднородного распределения кислорода по толщине образца, были проведены дополнительные опыты, в которых перед нанесением контактов с поверхности образца удалялся слой толщиной 0.2 и 0.5 mm. Как оказалось, образец и в этих случаях остается сверхпроводником примерно с тем же значением J_c . Следует отметить, что дефицит кислорода, введенный водородной обработкой, принципиально отличается от такового, полученного за счет термовакuumной обработки. В последнем случае при 77 К образцы с $y=6.64$ не являются сверхпроводниками.

Как отмечалось выше, в магнитном поле для обработанных водородом образцов наблюдается более резкое падение величины критического тока при малых H по сравнению с исходным соединением $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ (рис. 3.2.3.12). В отличие от исходных образцов с $y=6.93$ (рис. 5.2.3.15a), вольт-амперные кривые образцов с $y=6.7$ в магнитном поле демонстрируют гистерезис (рис. 5.2.3.15b). Указанный гистерезис подобен описанному выше для легированной серебром керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/10\text{wt\%Ag}$, только в отличие от последней у обработанных водородом образцов он наблюдается исключительно в условиях приложения магнитного поля. На рис. 5.2.3.16 показаны ВАХ в отсутствие магнитного поля для образцов с $y=6.93$ и $y=6.7$ при $E=0$ и -120 MV/m . В исходном образце приложенное электрическое поле воздействует на ВАХ, сдвигая ее вправо, увеличивая таким образом I_c и уменьшая сопротивление при $I > I_c$, как это и отмечалось ранее. В то же время для образца с $y=6.7$ эффект электрического поля в пределах погрешности отсутствует. Не наблюдается эффект поля и в несверхпроводящем образце с $y=6.64$ после термовакuumной обработки.

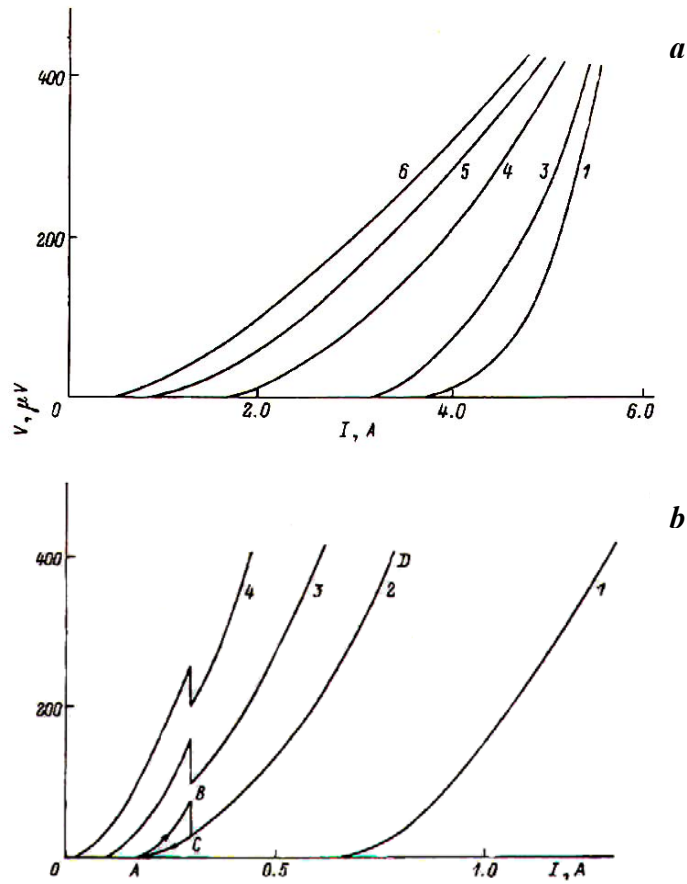


Рис. 5.2.3.15. Вольт-амперные кривые для керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $y=6.93$ (а) и 6.7 (б). Величина внешнего магнитного поля H , (Ое): 1 – 0, 2 – 5.5, 3 – 11, 4 – 22, 5 – 33, 6 – 44.

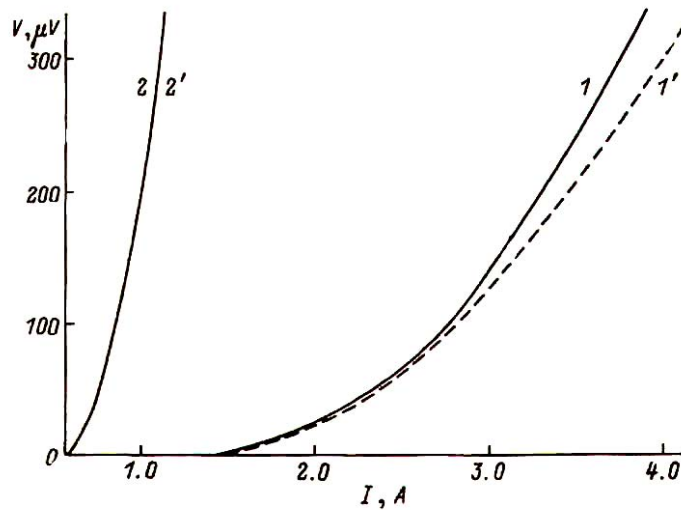


Рис. 5.2.3.16. Вольт-амперные кривые для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с $y = 6.93$ (1, 1') и 6.7 (2, 2') при значениях $E = 0$ (1, 2) и -120 MV/m (1', 2'). $T = 77 \text{ K}$, $H = 0$.

Более сложное влияние электрического поля в образцах с $y=6.7$ наблюдается при наличии гистерезиса ВАХ, т.е. во внешнем магнитном поле. Проводились два типа экспериментов: E поле включалось до начала измерения ВАХ (при $I=0$) и в процессе ее

записи, т.е. при некотором значении транспортного тока $I > I_c$. В первом случае вольт-амперная кривая в поле $E = -120$ MV/m на участке AB идет ниже, чем ВАХ при $E=0$ (пунктирная кривая на рис. 5.2.3.17a). Далее же при некотором токе I_f^e (точка B_e) происходит срыв (или ряд срывов), после чего кривые в поле и без поля совпадают (участок C_eD). При этом, как правило, $I_f^e > I_f$. В процессе убывания тока гистерезис отсутствует и ВАХ следует по кривой DCA . Гистерезис ВАХ и эффект поля могут быть вновь восстановлены путем «отдыха» образца в течение некоторого времени при $I=0$. Качественно аналогичный эффект электрического поля наблюдается при различных значениях магнитного поля H . В следующей серии опытов электрическое поле включалось и выключалось в процессе записи ВАХ. В результате было установлено, что на участке AB включение поля приводит к уменьшению, а выключение – к увеличению напряжений на ВАХ (рис. 5.2.3.17b,c). В то же время эффект поля на участках AC и CD не наблюдается (рис. 5.2.3.17d). Аналогичные результаты получаются также при включении и выключении электрического поля на участке AB в условиях $I=\text{const}$. На рис. 5.2.3.18 видно, что в этом случае включение достаточно большого поля приводит к понижению величины V , которая практически восстанавливается при выключении поля. На участке CD эффект поля опять отсутствует.

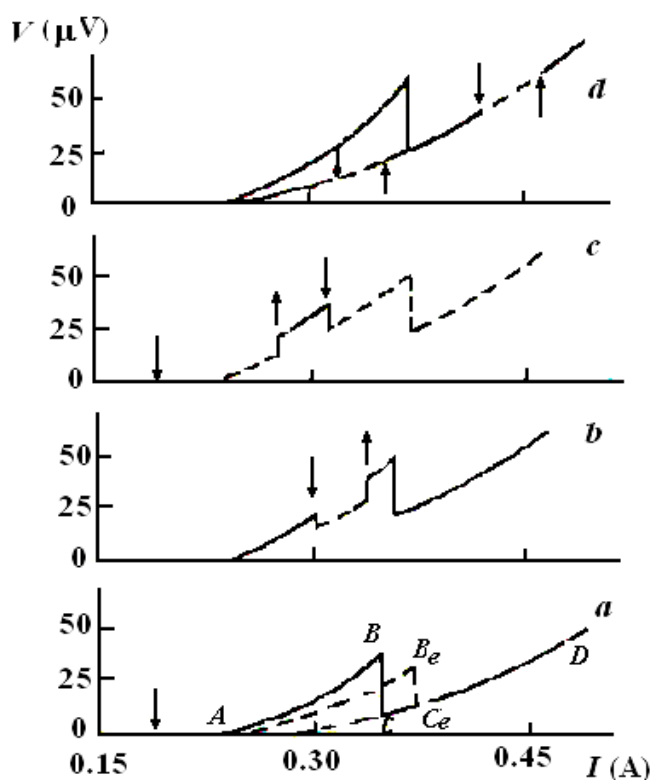


Рис. 5.2.3.17. Влияние электрического поля $E=-120$ MV/m на ВАХ керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ в магнитном поле $H=5.5$ Ое. Участки ВАХ в электрическом поле показаны пунктиром. Стрелками отмечены моменты включения ($\downarrow$) и выключения ($\uparrow$) электрического поля. $T=77$ К.

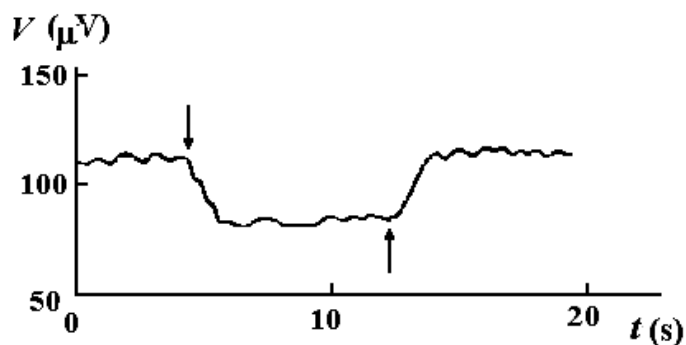


Рис. 5.2.3.18. Изменение напряжения V в результате включения и выключения электрического поля $E=-120$ MV/m при $I=\text{const}$ и $H=5.5$ Ое, полученное на керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$. $T=77$ К.

Как обсуждалось выше, легирование серебром приводит к изменению слабых связей в границах зерен с SIS на SNS [146,174]; и появление гистерезиса ВАХ для композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}/10\text{wt.}\%\text{Ag}$ объясняется с существованием в них наряду со слабыми связями типа SNS некоторого количества слабых связей типа SIS с различающимися плотностями межзеренных критических токов и резким перераспределением магнитного потока в образце под действием транспортного тока. Изменяется тип слабых связей и при удалении кислорода путем термовакuumной обработки бикристаллической YBCO пленки [342]. По-видимому, при водородной обработке образцов также возможно изменение характера слабых связей, приводящее к существованию ансамблей ГЗ с двумя типами связей SNS и SIS, один из которых определяет “нижнюю”, а другой “верхнюю” ветви ВАХ в магнитном поле. Как отмечалось в разделе 3.2.3, значительное увеличение эффекта механической нагрузки в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ керамиках с дефицитом кислорода также свидетельствует об изменении в результате водородной обработки состояния зернограницных слабых связей, определяющих I_c .

Таким образом, в работе было экспериментально установлено, что в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с дефицитом кислорода ($y=6.7$), полученным водородной обработкой, при $H=0$ эффект электрического поля отсутствует. Во внешнем магнитном поле на вольт-амперных характеристиках проявляется своеобразный гистерезис, и они состоят как бы из двух ветвей. При этом электрическое поле влияет лишь на одну из ветвей (“верхнюю”), а на “нижней” ветви ВАХ эффект поля не наблюдается.

5.2.4. Корреляция эффекта поля с типом слабых связей.

Выше было показано, что легирование серебром приводило к изменению типа слабых связей от характерного для нелегированной керамики SIS типа на SNS. В результате подавлялся эффект электрического поля. В то же время, при легировании

платиной характер слабых связей не изменялся, т.е. зернограничная сетка, участвующая в формировании перколяционного для критического тока пути, демонстрировала преимущественный SIS тип связей, при этом эффект E поля сохранялся, хотя и уменьшался по величине. В нестехиометрических $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) керамиках (с отклонением от стехиометрии по меди), полученных золь-гель методом, характер доминирующих зернограничных связей был преимущественно SIS типа, и такие керамики демонстрировали большой E -эффект.

Дополнительно мы исследовали E -эффект на стехиометрических $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ керамиках, приготовленных золь-гель методом (см. раздел 2.1), варьируя условия спекания, что естественно могло привести к различным структуре и результирующим транспортным свойствам зернограничных контактов [336,337]. Были приготовлены два типа образцов YBCO: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - тип I и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - тип II. Порошки для спекания керамики были получены в одинаковых условиях, однако условия спекания различались: керамика I-типа синтезировалась при 940°C в потоке кислорода в течение 25 h, а керамика II-типа - при 910°C в потоке O_2 в течение 2 h. Критическая температура керамик обоих типов лежала в интервале 91-92 К. Для стехиометрических $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ керамик, приготовленных методом обычной твердотельной реакции, мы всегда наблюдали E -эффект (см. раздел 5.2.1). Его величина зависела от конкретных технологических условий. Для данных стехиометрических керамик типа I и II, исходные порошки для которых были приготовлены золь-гель методом и спекание которых осуществлялось в различных условиях, результаты испытаний на E -эффект различались. У керамики II-типа E -эффект отсутствовал (кривые 2', 2' на рис. 5.2.4.1 и кривая 2 на рис. 5.2.4.2), в то время как в образцах I-типа наблюдался выраженный эффект поля: модуляция полем E как I_c , так и сопротивления образца при $I = \text{const} > I_c$ (кривые 1, 1' на рис. 5.2.4.1 и кривая 1 на рис. 5.2.4.2).

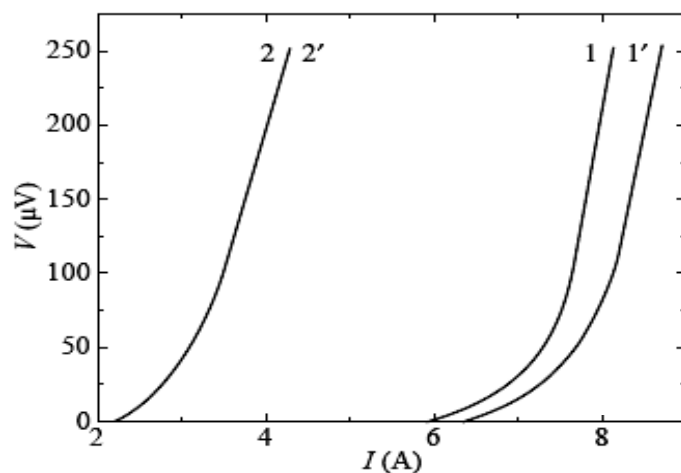


Рис. 5.2.4.1. Эффект электрического поля на ВАХ при $T=77$ К для керамики стехиометрического состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ I-типа (кривые 1 и 1') и II-типа (кривые 2 и 2'). $E=0$ (кривые 1 и 2) и 120 MV/m (кривые 1' и 2').

Изучение E -эффекта проводилось нами в прямом сопоставлении с исследованием структуры зернограницной сетки и определением доминирующего характера зернограницных контактов (слабых связей). Температурные зависимости I_c (рис. 5.2.4.3) показывают преимущественный SIS характер зернограницных слабых связей для керамики I типа и SNS для керамики II типа. Таким образом, и в стехиометрических YBCO керамиках прослеживается корреляция между типом слабосвязанных зернограницных контактов и наличием эффекта электрического поля: E -эффект имеет место в керамиках с доминирующим SIS характером зернограницных контактов и отсутствует, когда таковым является SNS поведение.

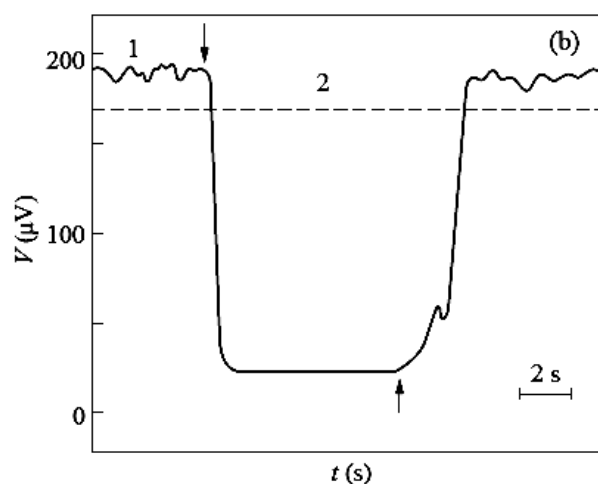


Рис. 5.2.4.2. Изменение напряжения V на кривых ВАХ при включении ($\downarrow$) и выключении ($\uparrow$) электрического поля $E = 120$ MV/m для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ I-типа (кривая 1) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ II-типа (кривая 2).

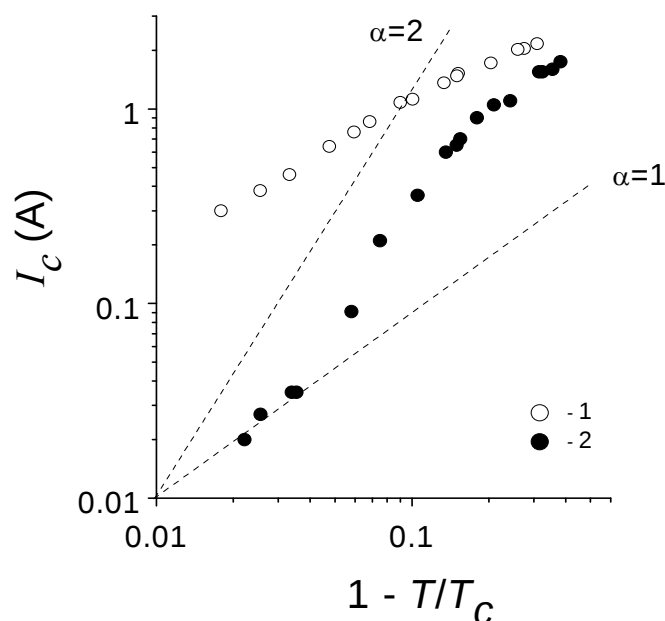


Рис. 5.2.4.3. Температурные зависимости критического тока для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ I-типа (1) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ II-типа (2). Пунктирными линиями показаны случаи $\alpha=1$ и $\alpha=2$ в уравнении $I_c = \text{const}(1 - T/T_c)^\alpha$.

Определенный по температурным зависимостям критического тока SNS характер слабых связей в иттриевой керамике II типа хорошо согласуется с наблюдаемой сильной зависимостью I_c от напряженности магнитного поля H (рис. 5.2.4.4). Согласно [64], в гранулированной керамике со слабыми межзеренными связями для магнитных полей с индукцией B , превышающей первое критическое поле B_{c1} , справедливо выражение (1.5.1): $I_c \sim 1/B^n$, где n находится в области между 1 и 2. Иногда изменение I_c с магнитным полем является более сильным и приближается к экспоненциальному закону, характерному для случая выраженного металлического характера слабых связей (SNS). В нашем случае в образцах II типа уменьшение I_c с магнитным полем происходит по экспоненциальному закону (рис. 5.2.4.4).

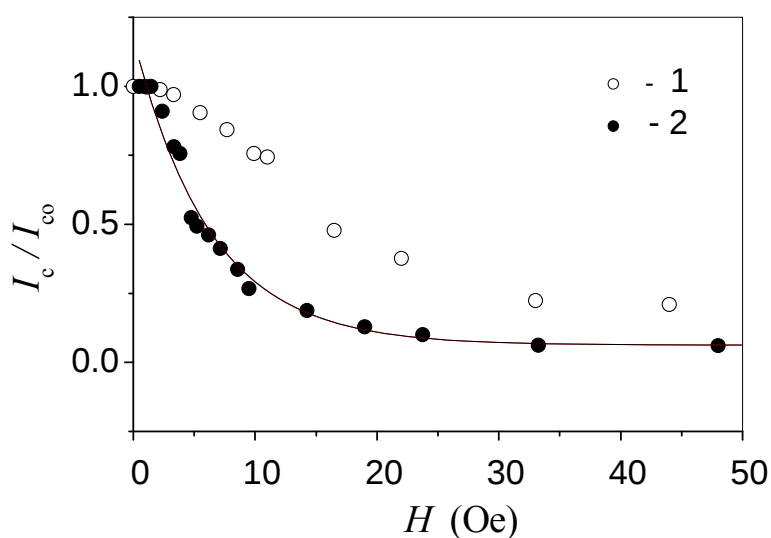


Рис. 5.2.4.4. Зависимости нормализованного критического тока при 77 К от напряженности приложенного магнитного поля для стехиометрических соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ типа-I (1) и типа II (2). Сплошная линия демонстрирует соответствие экспоненциальному закону.

Сравнительный статистический анализ структуры ГЗ для этих двух типов керамик также выявил существенное различие (таблица 5.2.4.1). Керамика II типа имеет в основном границы типа 'С'-ГЗ, которые и определяют транспортный I_c и его поведение с температурой и в магнитном поле. В керамике I типа таких границ существенно меньше, что связано, по-видимому, с повышенной диффузией (выше T и дольше длительность спекания) в процессе ее спекания. Повышенная диффузия может приводить к сегрегационным эффектам и вариации в стехиометрии на ряде чистых границ, уменьшая межгранульный атомный порядок и приводя к доминирующему SIS характеру зернограничной сетки, участвующей в создании перколяционных путей для критического тока.

Таблица 5.2.4.1. Распределение чистых, покрытых тонкой пленкой и грязных границ зерен в стехиометрических YBCO керамиках I и II типов.

Тип границ зерен	YBCO I типа	YBCO II типа
'C'-ГЗ	37%	85%
'ThF'-ГЗ	27%	<3%
'D'-ГЗ	35%	<3%

Таким образом, проведенные в данной работе исследования характера зернограницных слабых связей и эффекта поля для различных гранулированных ВТСП керамик, в которых структура зернограницной сетки изменялась в результате легирования разными химическими элементами, а также за счет отклонения от стехиометрии химического состава или просто при изменении технологических условий их приготовления (спекания и отжига), выявили однозначную корреляцию между характером слабых связей и проявлением E -эффекта: E -эффект существует только в керамиках с SIS характером слабых связей и отсутствует в керамиках с преобладающими SNS зернограницными контактами. Ни один образец с определяющими критический ток связями типа SNS не показал какого-либо отклика на воздействие электрического тока. Полученные данные свидетельствуют, что наличие диэлектрических прослоек в перколяционном пути критического тока (главным образом, в границах зерен, поскольку, именно они определяют критический ток в рассматриваемых керамиках) является обязательным условием для появления E -эффекта. Представляется разумным предполагать, что само проникновение электрического тока в керамику по такой диэлектрической сетке будет значительно эффективнее, чем в тонких монокристаллических пленках. Об этом свидетельствуют и данные по усилению эффекта поля в иттриевых пленках при введении в них слабых связей [319,343]. Следует отметить, что введение таких связей в тонкие пленки приводило к увеличению E -эффекта на критический ток и сопротивление образца также только при $T < T_c$ и не сказывалось на поведении образца в нормальном состоянии, тогда как 'классический эффект поля' должен был бы проявляться и при $T > T_c$.

5.2.5. Монодоменные композиты $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$.

Представляло интерес исследовать E -эффект в монодоменных образцах. Исследовалось влияние электрического поля $E=120 \text{ MV/m}$ в системе электрод-изолятор-сверхпроводник на вольт-амперные кривые при 77 К для двух типов образцов, вырезанных из сверхпроводящего монодоменного монолита $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ [338]. Большой монодоменный кристалл $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/(\text{Y123})/\text{Y}_2\text{BaCuO}_5(\text{Y211})$ высотой до 15

mm был получен методом направленной кристаллизации из расплава [184,185], который вкратце представлен в разделе 2.1. Выращенный монокристаллический монокристалл имел кристаллографическую ориентацию плоскости (a - b) параллельно, а оси c перпендикулярно верхней поверхности монокристалла. Рентгенографические исследования методом и-сканирования показали, что образцы являются монокристаллами с блочной разориентацией в пределах $2\text{--}3^\circ$ [186]. Согласно оптическим наблюдениям [185], в подобных монокристаллах имеется блочная структура с малоугловой разориентацией блоков (не более 5°), причем указанные малоугловые границы являются чистыми и не содержат микротрещин. Фактически данный монокристалл представлял собой композит, в котором непроводящая фаза Y211 находилась в монокристалле в виде выделений размером $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ [186], причем их объемная доля была существенно больше в нижней части и на периферии кристаллического монокристалла. Так, объемная доля выделений Y211 вдоль направления роста изменялась от 8% у верхней поверхности до 35% на расстоянии 5mm [186].

Для измерения сверхпроводящих характеристик (ВАХ и зависимости сопротивления R от температуры) вырезались образцы с размерами примерно $2\times 4\times 1.5\text{ mm}$ соответственно вдоль направлений a , b и c , на боковую поверхность которых ($2\times 4\text{ mm}$) наносились четыре индиевых контакта. При этом исследовались различные образцы из верхнего (U) и близкого к нижнему (L) слоев монокристалла, которые содержали долю вторичной фазы, соответственно, $\sim 8\%$ и $\sim 35\%$. Для образцов U и L критические температуры были практически одинаковыми и равнялись 92.5 K ($R=0$) с довольно узким интервалом сверхпроводящего перехода $\Delta T \sim 1.5\text{ K}$ (рис. 5.2.5.1). Подобные значения T_c были получены и при использовании стандартного SQUID магнетометра. Значения J_c для образцов U и L также были близки и равнялись примерно 200 A/cm^2 при 77 K . При этом величина J_c практически не зависела от магнитного поля $H \leq 200\text{ Oe}$ (максимальное поле, прикладываемое в эксперименте).

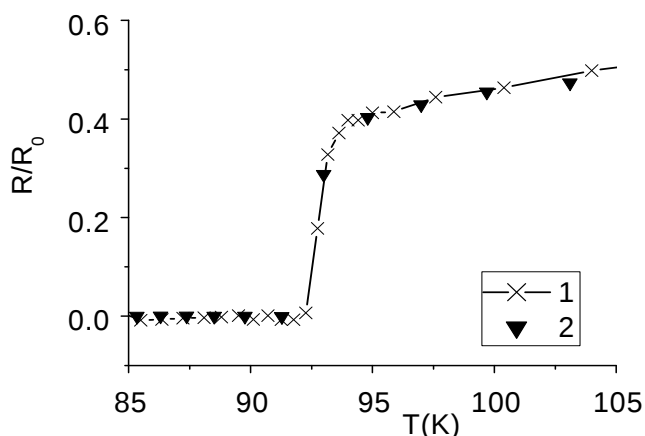


Рис. 5.2.5.1. Температурные зависимости относительного сопротивления R/R_0 для образцов верхнего (1) и нижнего (2) слоев монокристалла, R_0 - величина R при 300 K .

Влияние электрического поля на ВАХ для различных образцов демонстрируется на рис. 5.2.5.2. Видно, что в образцах U величина I_c в поле практически не изменяется, тогда как при $I > I_c$ под действием поля происходит существенное понижение напряжения V , а следовательно, и сопротивления R (кривые 1 и 1'). В то же время для образцов L в поле происходит не только понижение R при $I > I_c$, но и заметное увеличение I_c (кривые 2 и 2').

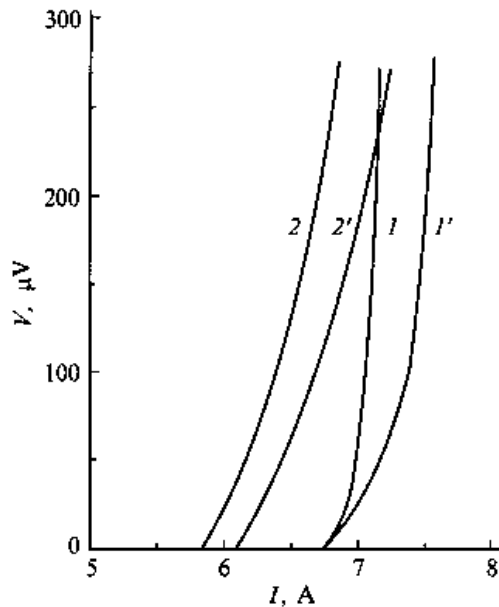


Рис. 5.2.5.2. Вольт-амперные кривые для образцов U (1) и L (2) при значениях E , MV/m: 0 (кривые 1, 2); -120 (кривые 1', 2').

На рис. 5.2.5.3 показано изменение напряжения V на ВАХ для образца L при включении и выключении электрического поля при двух значениях $I = \text{const}$. Видно, что в обоих случаях включение поля $E = -120$ MV/m при $I > I_c$ приводит к существенному уменьшению V , вплоть до перехода образца из резистивного состояния в сверхпроводящее (кривая 1). При этом эффект поля является обратимым. Аналогичный результат наблюдается и в образце U за исключением области вблизи I_c , где эффект поля отсутствует. Иначе говоря, в монокристаллических образцах Y123/211 с относительно небольшим содержанием выделений Y211 (объемная доля — 8%) электрическое поле $E = -120$ MV/m не влияет на величину критического тока I_c . В то же время при токах несколько больших I_c сопротивление образца в поле уменьшается. Если же в кристалле содержится большая доля выделений Y211 (в нашем случае больше 35%), то электрическое поле приводит к увеличению I_c и соответствующему уменьшению R при $I > I_c$. При этом определяющим фактором появления эффекта поля в кристаллах Y123 с выделениями Y211, с нашей точки зрения, является то, что эти выделения являются непроводящими электрический ток.

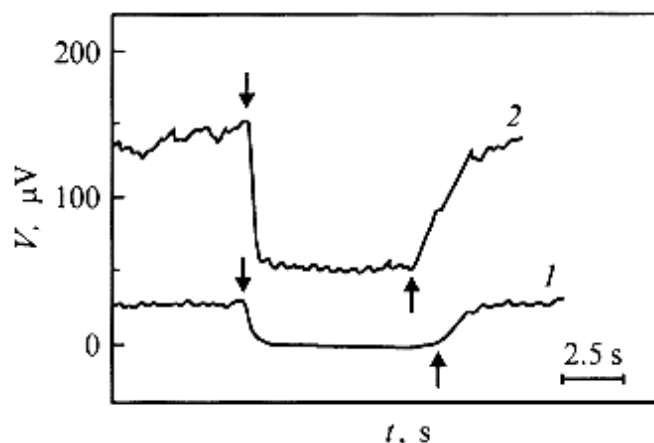


Рис. 5.2.5.3. Изменение напряжения V в результате включения ($\downarrow$) и выключения ($\uparrow$) поля $E = -120$ MV/m для L образца при разных значениях I , А: 1 - 6.1, 2 - 6.5.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что эффект электрического поля может наблюдаться и в монокристаллических композитах при наличии в них достаточно большого числа непроводящих включений, причем эффект выражен тем сильнее, чем больше концентрация этих включений. Следует отметить, что относительно низкие величины критических токов в данных соединениях, по-видимому, также свидетельствуют о том, что критический ток в них лимитируется не слишком сильным пиннингом, который, скорее всего, и осуществляется Y211 включениями или их границами со сверхпроводящим кристаллом.

5.2.6. E -эффект в текстурированной из расплава висмутовой керамике.

Особенно большой эффект электрического поля на ВАХ наблюдался нами для текстурированных сверхпроводящих керамик $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) [330] и $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi-2223) [332,334,335], имеющих более высокие критические токи.

Керамики $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) готовились методом направленного изотермического роста [187]. В результате полученные образцы имели следующие сверхпроводящие характеристики: $J_c = 150\text{--}450$ A/cm², $T_c = 85\text{--}90$ К [344]. Керамические пластины Bi-2223 были получены двумя способами: путем комбинации холодного прессования (метод CIP - cold isostatic pressing) с последующим прогревом и горячим прессованием (метод SF - sinter forging) [189]. Критическая температура T_c для таких пластин равнялась 106-107 К, а плотность критического тока в dc -режиме (пропускания постоянного тока) составляла 150-280 A/cm². В результате данных технологий как в Bi-2212, так и в Bi-2223 возникала сильно текстурированная структура с преимущественной

ориентацией оси c параллельно направлению z изотермического роста (Bi-2212) или прессования (Bi-2223). ВАХ образцов измерялись для транспортного тока, ориентированного как вдоль направления z , так и в перпендикулярном направлении. Рис. 5.2.6.1 демонстрирует эффект внешнего электрического поля на вольт-амперные характеристики Bi-2122 образцов при пропускании тока вдоль и поперек z . Изменение величины критического тока с ростом напряженности внешнего электрического тока достигало 20% для $E=120$ MV/m (рис. 5.2.6.2). Следует отметить, что кривые ВАХ, также как и величины J_c , не различались существенно для этих двух направлений пропускания транспортного тока. Наблюдаемые небольшие различия в характере ВАХ для этих двух направлений тока, а также в величине E -эффекта (рис. 5.2.6.1), очевидно, обусловлены наличием текстуры, в результате которой существует анизотропия в ориентации зерен, а следовательно, возможна анизотропия и в распределении ГЗ по разориентациям и вариации химического состава. Оказалось, что для керамики Bi-2223 E -эффект качественно одинаков для различных взаимных ориентаций тока и поля E . Пример E -эффекта на ВАХ Bi-2223 керамики для ориентаций транспортного тока I и поля E , перпендикулярных направлению z , и $I \perp E$ показан на рис. 5.2.6.3. Как и в случаях гранулированных иттриевой [324-329,331,333,337,339] и висмутовой керамик [325], полученных обычным методом твердотельного спекания, в висмутовых текстурированных керамиках (Bi-2212 и Bi-2223) эффект поля имеет обратимый характер и наблюдается только при $T < T_c$. Из рис. 5.2.6.4 видно, что эффект поля практически пропадает при приближении к T_c со стороны низких температур, когда образец еще остается сверхпроводником, хотя и с малыми значениями I_c (кривая 2). E -эффект не зависит от полярности приложенного поля для $U \geq 4$ kV (или $E \geq 80$ MV/m) (рис. 5.2.6.5).

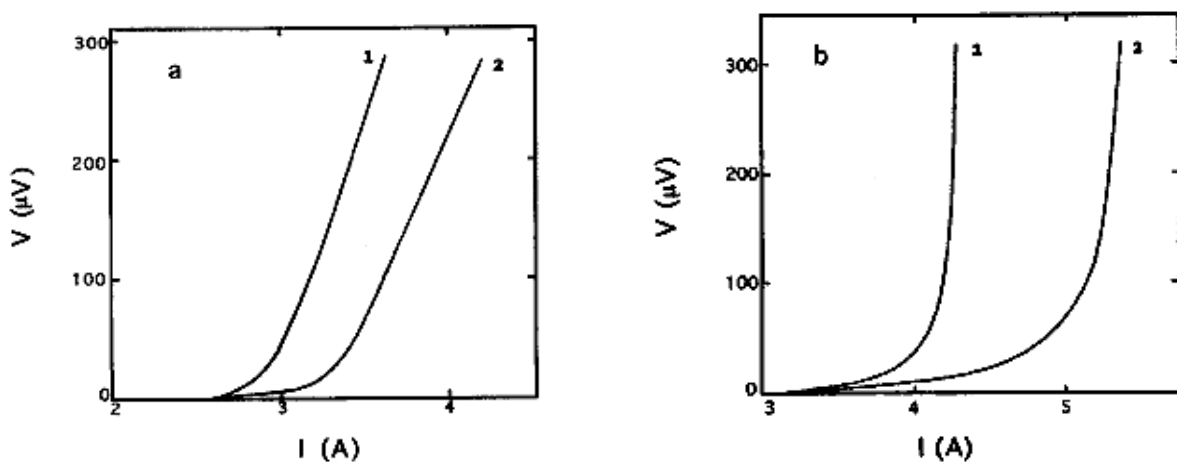


Рис. 5.2.6.1. Эффект поля E на кривые ВАХ образцов Bi-2212 для E , MV/m: 0 (кривая 1) и -120 (кривая 2); (a) транспортный ток I параллелен z , $J_c=230$ A/cm² и (b) I перпендикулярен z , $J_c=200$ A/cm². z - направление изотермического роста керамики Bi-2212.

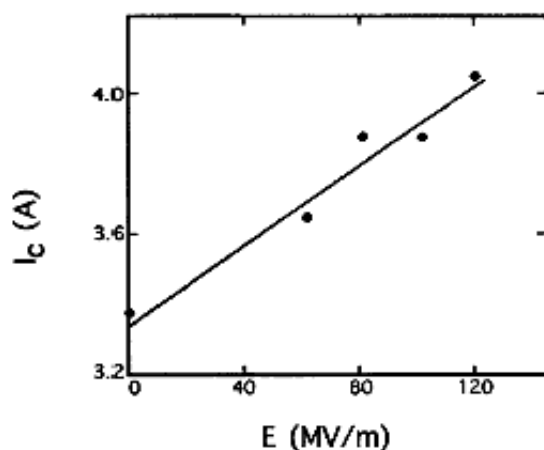


Рис. 5.2.6.2. Зависимость I_c от E для текстурированной керамики Bi-2212 при пропускании тока вдоль направления z ; $J_c=220 \text{ A/cm}^2$ при 77 K.

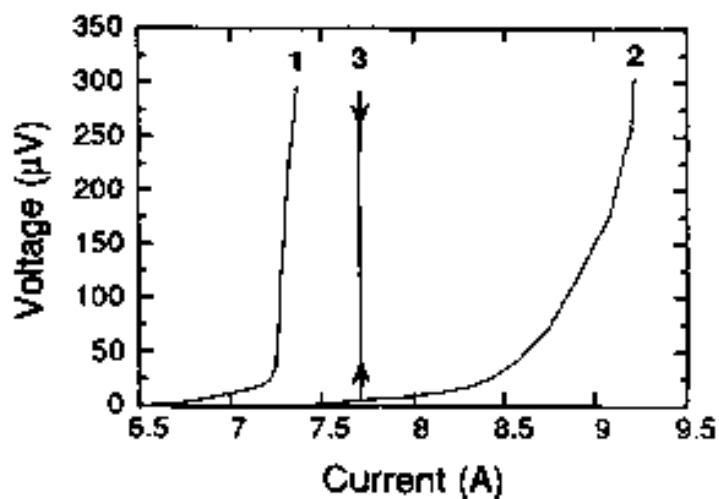


Рис. 5.2.6.3. Вольт-амперные характеристики керамики Bi-2223 при $E=0$ (кривая 1) и 100 MV/m (кривая 2); и вариация V при выключении (стрелка вверх) и включении (стрелка вниз) электрического поля при постоянном токе (кривая 3). $J_c=265 \text{ A/cm}^2$ при 77 K.

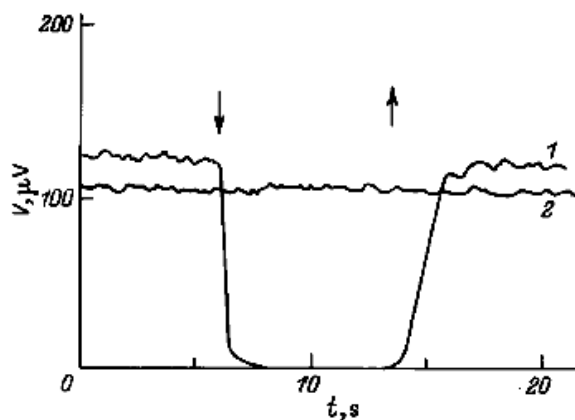


Рис. 5.2.6.4. Изменение величины V при $I=\text{const}$ для керамики Bi-2223 в результате включения ($\downarrow$) и выключения ($\uparrow$) электрического поля $E=-80 \text{ MV/m}$ при температурах $T=77$ (1) и 101 K (2) и соответствующих критических токах $I_c=2$ (1) и 0.15 A (2).

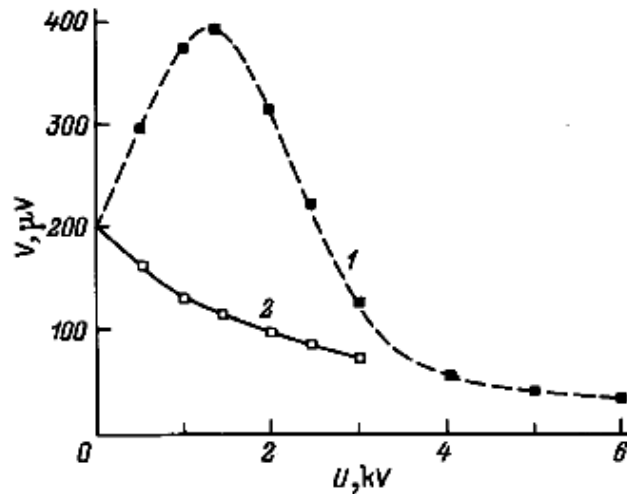


Рис. 5.2.6.5. Зависимость напряжения V от U для керамики Bi-2223 при отрицательном (1) и положительном (2) потенциале U на электроде. $I = \text{const} > I_c$. $T = 77$ К.

Обратимость эффекта поля данных керамик демонстрируется, например, выключением поля и последующим включением (кривая 3 на рис. 5.2.6.3) в процессе записи кривой $V(I)$, а также изменением напряжения V во времени при некотором заданном значении тока $I = \text{const}$ ($I > I_c$) после включения и выключения поля E (рис. 5.2.6.6).

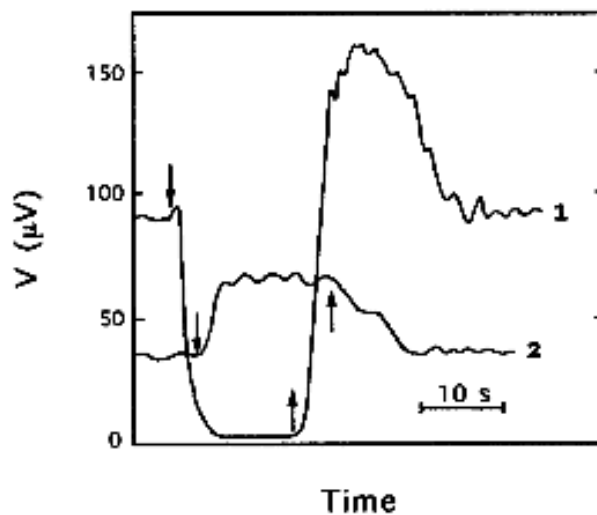


Рис. 5.2.6.6. Изменение напряжения V при включении ($\downarrow$) и выключении ($\uparrow$) поля $E = -120$ MV/m (кривая 1) и $E = -50$ MV/m (кривая 2). $I = \text{const} > I_c$. $T = 77$ К.

Влияние магнитного поля с $H < 200$ Ое на ВАХ показано на рис. 5.2.6.7 на примере Bi-2223 керамики. $V(I)$ кривая при $V > 150$ μV слабо изменяется по влиянием магнитного поля (менее чем на 3-5% при $H = 200$ Ое). Однако при $V < 150$ μV наблюдается заметное влияние магнитного поля на ВАХ. Сдвиг $V(I)$ кривых в электрическом поле $E = 120$ MV/m

при $50 \mu V$ приблизительно равнялся 15% (рис 5.2.6.8). E -эффект в значительной степени сохранялся и в магнитных полях до $H=200$ Ое (рис. 5.2.6.8).

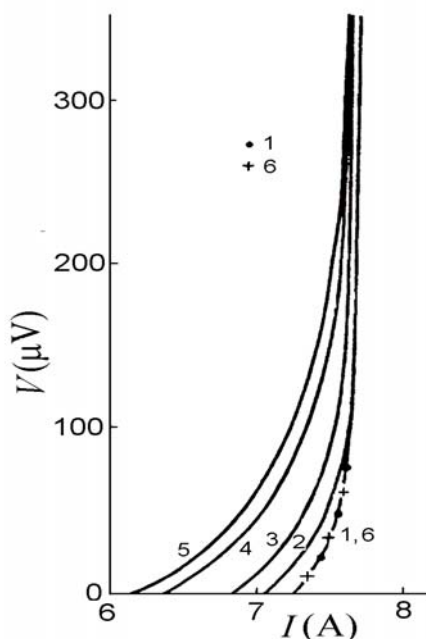


Рис. 5.2.6.7. Вольт-амперные кривые для образца Bi-2223 (SF) при разных значениях внешнего магнитного поля H (Ое): 1, 6 - 0, 2 - 22, 3 - 77, 4 - 132, 5 - 187. $T=77$ К. $J_c=270$ А/см² при $H=0$. Кривые пронумерованы в порядке их измерений.

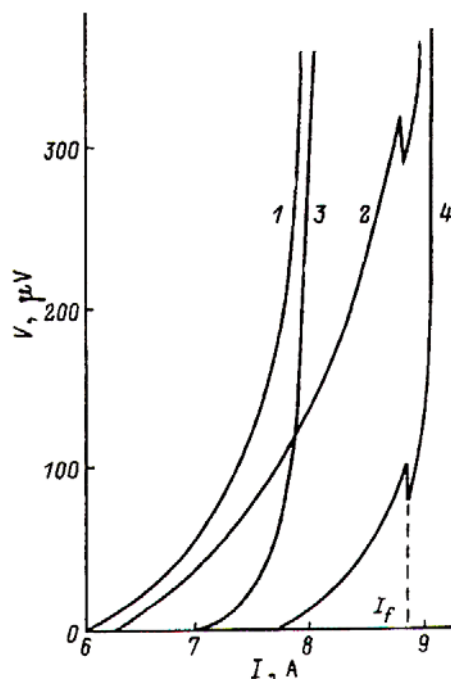


Рис. 5.2.6.8. Влияние электрического поля на ВАХ керамики Bi-2223 для разных значений H (Ое): 1, 2 - 187; 3, 4 - 0. E (MV/m): 1, 3 - 0; 2, 4 - 120. $E \parallel z$. $T=77$ К, $J_c=270$ А/см² при $H=0$.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что для висмутовых высокотекстурированных образцов характерно наличие большого эффекта поля, который качественно подобен эффекту, наблюдаемому в обычных гранулированных иттриевых и висмутовых керамиках, полученных методом твердотельного синтеза и обладающих более низкими значениями критического тока. Эффект поля существует для ориентаций транспортного поля, как параллельной, так и перпендикулярной текстуре образцов. Хорошо известно [108], что в объемных гранулированных керамиках при $T < T_c$ транспортные свойства, такие как I_c и BAH , определяются главным образом слабыми межгранульными контактами SIS или SNS типа. Поскольку и в случае исследованных текстурированных керамик Bi-2212 и Bi-2223 I_c модулируется уже достаточно слабыми магнитными полями, то, по-видимому, эти типы слабых связей в них также присутствуют. Однако для текстурированных керамик характерно более медленное падение I_c с магнитным полем во всем исследованном интервале $H < 200$ Ое (рис. 5.2.6.7) и проявление E -эффекта в этих магнитных полях (рис. 5.2.6.8). Как видно на рис. 5.2.6.8, в магнитном поле сдвиг I_c под действием поля E уменьшается по сравнению со случаем $H=0$, однако E -эффект остается значительным даже в таких относительно высоких магнитных полях ($H=187$ Ое).

В ряде образцов при приложении большого поля E наблюдался гистерезис BAH (резкое уменьшение напряжения при I_f (см., например, рис. 5.2.6.8)) [330,332,335]. Примечательно, что как и в случае кислород-дефицитной керамики $YBa_2Cu_3O_{6.7}$ (см. раздел 5.2.3), демонстрирующей гистерезис BAH , в текстурированных висмутовых керамиках обратимый E -эффект на нижней ветви BAH был очень слабым (рис. 5.2.6.9). Поскольку в данных Bi-2223 (рис. 5.2.6.8) и Bi-2212 (рис. 5.2.6.9) образцах ток срыва $I_f \gg I_c$, гистерезис BAH наблюдался только в присутствии электрического поля, позволяющего достичь токов выше I_f . Как и в случае композитов $YBCO/Ag(10wt.%)$ (см. раздел 5.2.3), гистерезис в висмутовых образцах, по-видимому, связан с перераспределением джозефсоновских вихрей и переходом в более стабильное состояние, в котором определяющую роль играют слабые связи типа SNS, что и приводит к подавлению E -эффекта.

Таким образом, проведенные в работе эксперименты показали, что большой эффект электрического поля имеет место и в случае текстурированных висмутовых керамик Bi-2212 и Bi-2223, имеющих сравнительно большие значения критических токов ($J_c=200-400$ А/см²). Качественно он подобен E -эффекту, наблюдаемому на гранулированных иттриевых и висмутовых керамиках: E -эффект носит обратимый характер, наблюдается только при $T < T_c$ и не зависит от полярности поля E для больших

полей $E > 70$ MV/m. Для текстурированных висмутовых керамик Bi-2212 и Bi-2223 характерно более медленное падение I_c с магнитным полем во всем исследованном интервале магнитных полей $H < 200$ Ое и проявление E -эффекта в этих магнитных полях.

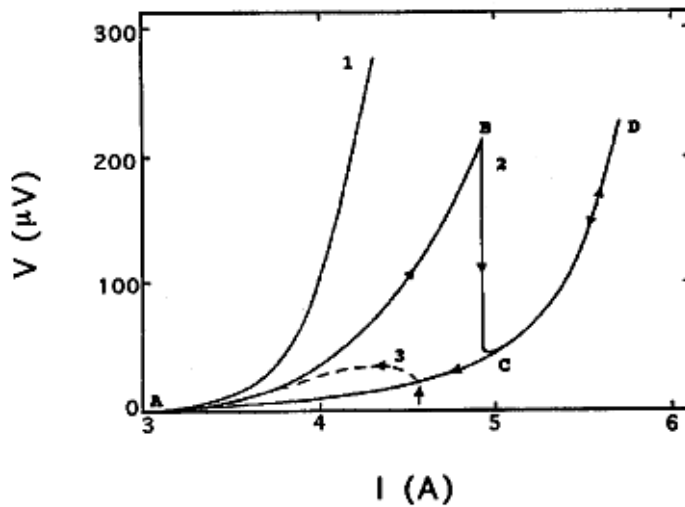


Рис. 5.2.6.9. Эффект электрического поля для образца Bi-2212 в присутствии гистерезиса ВАХ. $E \perp z$. Кривые 1, 3 - 0 MV/m, Кривая 2 (ABCDА) - -120 MV/m. $J_c = 200$ A/cm². Стрелка ($\uparrow$) указывает на момент выключения электрического поля.

5.2.7. Проверка влияния условий эксперимента на E -эффект.

Чтобы исключить влияние возможных побочных факторов на возникновение E -эффекта поля в объемных сверхпроводниках, был проведен ряд специальных контрольных экспериментов [326,334,335]. Большую роль при измерениях эффекта поля в сверхпроводниках может играть сквозной ток I_G , так называемый ток утечки, протекающий через диэлектрик при приложении высокого напряжения U на затвор. Падения напряжения на сверхпроводнике и потенциальных контактах, связанные с этим током, могут вызывать паразитный сигнал, искажающий результаты измерения эффекта поля [345]. В общем случае необходимо, чтобы ток I_G был значительно меньше измеряемого транспортного тока I , а падение напряжения на контактах, вызванное этим паразитным током, должно быть на несколько порядков величины меньше, чем изменения V , вызванные эффектом поля. Для проверки предположения о том, не определяются ли наблюдаемые E -эффекты токами утечки, возникающими при включении поля, были проведены специальные опыты [326], в которых диэлектрик 3 (рис. 5.2.7.1а и рис. 2.3.1.1 из главы 2) из системы был удален, а высоковольтный источник заменен на источник постоянного тока. Затем были замерены зависимости напряжения V от величины тока утечки I_G для различных исходных значений V_0 при разных $I = \text{const} > I_c$. При этом величина I_G варьировалась в пределах 10^{-2} – 10^2 μ A. В результате оказалось, что изменение I_G в указанных пределах не влияет на величину V при $I_G = \text{const}$. Иначе говоря,

определенно можно утверждать, что наблюдаемый на опыте эффект поля не является результатом наличия тока утечки. Более того, следует отметить, что в наших опытах по эффекту поля ток утечки I_G не превышал 3 нА при максимальном поле 120 MV/m.

При изучении E -эффекта дополнительно может сказываться и разница в методике приготовления систем электрод-диэлектрик-сверхпроводник в разных исследованиях. Так, в случае тонких пленок указанные системы обычно получаются путем последовательного напыления на электрод тонкого слоя диэлектрика и ВТСП-пленки, тогда как в случае керамики система электрод-диэлектрик-сверхпроводник образуется за счет взаимного поджатия элементов. Поэтому существенным является проверка наличия или отсутствия эффекта поля, а также его величины при вариации способа сборки этой системы. В настоящей работе такая проверка производилась в двух следующих вариантах [326,334,335]. Были проведены дополнительные опыты в системе электрод/изолятор/металл/изолятор/сверхпроводник ($G/I/M/I/S$), которая дополнительно включала металлическую фольгу 7 толщиной 15 μm и тефлоновую пленку 8 (рис. 5.2.7.1b), и в системе $G/I/M/S$, которая в отличие от схемы, показанной на рис. 5.2.7.1a, содержала металлическую фольгу между изолятором и образцом; при этом данные эксперименты проводились для образцов как гранулированной Y-123 [326], так и высокотекстурированной Bi-2223 [334,335] керамик, демонстрирующих E -эффект в обычной схеме $G/I/S$ (рис. 5.2.7.1a).

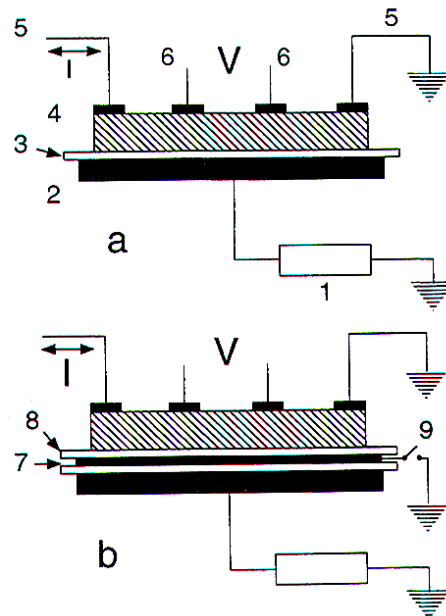


Рис. 5.2.7.1. Схемы экспериментального исследования эффекта электрического поля: варианты $G/I/S$ (a) и $G/I/M/I/S$ (b). 1 - источник высокого напряжения, 2 - металлический электрод, 3,8 - пленки диэлектрика, 4 - образец сверхпроводника; 5 - токовые, 6 - потенциальные контакты, 7 - металлическая фольга, 9 - переключатель заземления.

Результаты экспериментов в системе $G/I/M/I/S$, содержащей между двумя диэлектрическими пленками металлическую фольгу, которая могла быть заземлена или изолирована (рис. 5.2.7.1b), показали, что эффект поля наблюдается только в случае изолированной металлической фольги (кривая 1 на рис. 5.2.7.2). При заземлении же последней, когда электрическое поле экранируется и исключается его влияние на образец, E -эффект пропадает (кривая 2 на рис. 5.2.7.2). Этот результат еще раз указывает, что именно электрическое поле является причиной наблюдаемого изменения параметров вольт-амперных кривых.

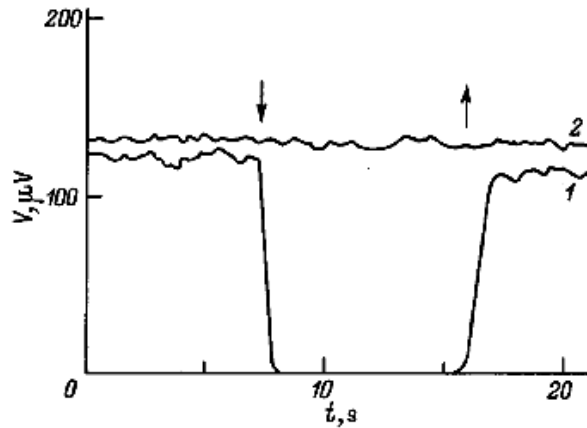


Рис. 5.2.7.2. Изменение V для Bi-2223 при включении ($\downarrow$) и выключении ($\uparrow$) электрического поля ($U=6$ kV) в системе $G/I/M/I/S$ при незаземленной (1) и заземленной (2) металлической фольге. $I = \text{const}$. $T=77$ К.

Ряд экспериментов был проведен и в системе $G/I/M/S$, которая отличается от системы $G/I/S$ (рис. 5.2.7.1a) наличием металлической (алюминий) фольги толщиной $15 \mu\text{m}$ между диэлектриком (3) и образцом (4). Вольт-амперные кривые для Bi-2223 керамики, полученные в том и другом случаях, представлены на рис. 5.2.7.3.

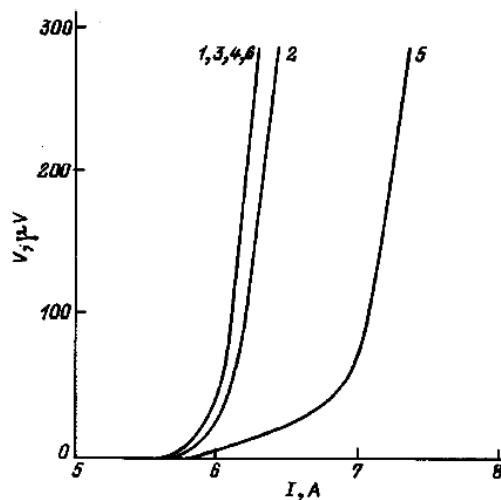


Рис. 5.2.7.3. Вольт-амперные кривые для образца Bi-2223 в системах $G/I/M/S$ (1-3) и $G/I/S$ (4-6) при отрицательных значениях U . U (kV): 1,3,4,6 - 0, 2,5 - 6. $T=77$ К. Нумерация кривых соответствует порядку их измерения.

Видно, что влияние электрического поля на ВАХ в системе $G/I/M/S$ существенно меньше, чем в случае $G/I/S$, однако оно все же остается значительным. Зависимости $\Delta V/V_0 = f(E)$ в опыте с фольгой для Y123 керамики оказались аналогичными зависимостям для данного образца, полученным в системе $G/I/S$ без фольги [326]. Иначе говоря, E -эффект в той или иной степени наблюдается и при наличии тонкой металлической прослойки между диэлектриком и ВТСП-керамикой. Отличие же в результатах опытов на Y-123 и Bi-2223, по-видимому, связано с наличием в Y-123 на поверхности слоя с пониженным содержанием кислорода [15]. В ряде экспериментов [337] тефлоновая пленка, играющая роль изолятора, в $G/I/S$ была заменена на слюду с толщиной 40 μm , при этом ни качественно, ни количественно результаты влияния поля на I_c и ВАХ не изменялись.

Таким образом, проведенные специальные исследования влияния условий эксперимента на E -эффект подтверждают тот факт, что в объемных высокотемпературных сверхпроводниках имеет место реальный эффект поля, т.е. наблюдаемые изменения величины I_c и сопротивления при $I > I_c$ происходит под действием E поля, а не вызывается побочными факторами.

5.2.8. О природе эффекта поля в ВТСП керамиках.

Сопоставим теперь наши результаты по влиянию внешнего электрического поля, полученные на керамиках (объемных образцах), и данные для тонких ВТСП пленок, в которых эффект поля связывается с изменением концентрации носителей в приповерхностном слое, примыкающем к электроду-затвору [309,310,313]. Прежде всего существуют качественные отличия в воздействии электрического поля на ВАХ. Так, при $T < T_c$ положительный потенциал на электроде приводит к понижению I_c и увеличению сопротивления пленок [313], тогда как у керамик, напротив, при этом критический ток возрастает, а сопротивление понижается. При отрицательном потенциале и больших напряженностях поля E -эффекты в пленках и керамиках качественно совпадают: I_c возрастает и сопротивление падает. Однако в случае малых E в керамиках сопротивление при $I > I_c$ не уменьшается, а растет. Имеется качественная разница и при $T > T_c$. Так, при $T > T_c$ в очень тонких ВТСП пленках в электрическом поле наблюдалось изменение сопротивления на 15-25% [313,310], в то время как в керамиках при $T > T_c$ эффект поля отсутствует с точностью до 1-2% . В монокристаллических тонких пленках E -эффект быстро затухает с увеличением толщины пленки и наблюдается только на тонких пленках с толщиной, не превышающей 8 ς , где ς – постоянная решетки [310]. Таким образом, само наличие существенного эффекта поля в объемных ВТСП керамиках (в образцах толщиной

1.5 nm) и его качественное отличие от такового в тонких пленках свидетельствуют о возможной разнице в природе наблюдаемых эффектов.

Как уже отмечалось выше, наличие обратимого эффекта электрического поля в тонких пленках обычно связывают с изменением в них концентрации подвижных носителей и, как следствие, силы пиннинга [313]. Авторы [322] полагают, что и в относительно толстых пленках электрическое поле, изменяя силу пиннинга на поверхности пленки, оказывает влияние на решетку пронизывающих ее вихрей. В случае керамических образцов ситуация представляется еще более сложной. Экспериментальные результаты показывают однозначную корреляцию E -эффекта с состоянием межзеренных границ. Об этом, в частности, свидетельствуют данные по эффекту поля в разных керамиках, различающихся структурой зернограницной сетки в результате легирования [33,328,333,336,337,339], либо специальной обработки (кислород-дефицитная керамика после обработки водородом) [331], или отклонения от стехиометрии (медь-дефицитная керамика) [336], а также в результате различий в технологии изготовления [337]. Как было однозначно показано, в объемных керамических образцах эффект поля имеет место только в случае слабосвязанного поведения зернограницной сетки, причем сетка слабых связей должна иметь преимущественный SIS характер. Данные по влиянию магнитного поля на E -эффект также находятся в согласии с таким утверждением. В гранулированных ВТСП керамиках приложенное внешнее магнитное поле сильно подавляет E -эффект. В первую очередь необходимо отметить, что E -эффект проявляется только в области магнитных полей, где I_c определяется слабыми связями. Действительно, в керамиках со слабыми связями E -эффект имеет место только в таких магнитных полях, где критический ток изменяется магнитным полем и становится неэффективным, когда остаточный (малый) критический ток уже слабо зависит от дальнейшего повышения магнитного поля. В последнем случае критический ток уже может определяться остаточными единичными перколяционными путями по сильным связям [31]. Слабая зависимость $I_c(H)$ при больших H может быть также связана и с тем, что пиннинг джозефсоновских вихрей становится неэффективным в данных полях.

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в исследуемых ВТСП керамиках эффект поля связан с воздействием этого поля на SIS контакты. По-видимому, присутствие именно изолирующих прослоек в зернограницной сетке принципиально для усиления проникновения электрического поля в ВТСП керамику. Как уже отмечалось в обзоре (раздел 5.1), и в случае тонких пленок внедрение в них слабых связей также приводит к значительному усилению эффекта поля и проявлению его на более толстых пленках, например, толщиной 1000 Å [321]. При этом

данное усиление E -эффекта в таких пленках характерно только для $T < T_c$, в то время как в нормальной фазе (при $T > T_c$) эффект остается малым и пропорциональным изменению концентрации носителей в тонком приповерхностном слое. Таким образом, и в случае YBCO пленок при наличии в них слабых связей проявление E -эффекта и возникающие его особенности не могут быть объяснены только изменением концентрации носителей. Увеличение E -эффекта ($\Delta J_c/J_c = 50-90\%$ при малом изменении T_c), наблюдаемого в бикристаллических пленках [314], привело к необходимости учета дополнительных факторов, например таких, как структурные свойства границ зерен (присутствие не-тетра-координированных атомов, оборванных связей) и эффект d -волновой симметрии параметра порядка, приводящих к изгибу зонной структуры на границе [7,59,63], в результате которого на границе может образовываться слой с пониженной концентрацией носителей (изолятор) [7,59]. Понижение концентрации носителей на ГЗ наблюдались экспериментально [79]. Сам же E -эффект в этой модели связывается с воздействием внешнего электрического поля на параметры указанного слоя (слабая связь SIS-типа), в частности, на его ширину [7,59,63], за счет изменения диэлектрического окружения (диэлектрической константы). В то же время, по мнению авторов [346], наблюдаемый эффект поля в бикристаллических пленках связан с изменением диэлектрической постоянной изолятора-подложки в поле и причиной его появления может быть большой пьезоэлектрический эффект в SrTiO_3 при низких температурах.

Теоретическое рассмотрение E -эффекта, найденного нами для гранулированных объемных ВТСП материалов, как принципиально нового эффекта в физике ВТСП, было проведено в [25] группой авторов, возглавляемой проф. J.V. Jose. Авторы используют обычный подход описания гранулированных сверхпроводников как случайной сетки сверхпроводящих зерен, связанных джозефсоновскими контактами, т.е. как джозефсоновской среды [347,348] (см. также раздел 1.3 обзора). Модель основана на двух основных физических положениях: нестационарном эффекте Джозефсона [66] (генерация переменного тока на зернограницных контактах полем E) и эффекте коллективных фрустраций из-за наличия зернограницных π -контактов вследствие анизотропной ($d(x^2-y^2)$) симметрии спаривания носителей [349,350].

Различные эксперименты указывают на доминирующую ($d(x^2-y^2)$) компоненту параметра порядка (ПП) в ВТСП оксидах [349,350]. Для d -волновой симметрии параметра порядка величина функции энергетической щели Δ_s максимальна вдоль a и b кристаллографических направлений единичной ячейки. Более того, фаза макроскопической волновой функции, описывающей сверхпроводящее состояние, отличается на π между этими двумя направлениями [349,350]. Такая симметрия параметра

порядка имеет важные последствия для характеристик джозефсоновских контактов ВТСП [351,352]. Рассматривая угловую зависимость функции Δ_s в направлении, перпендикулярном плоскости контакта (барьера), в [351] было получено выражение для зависимости джозефсоновского тока от ориентации двух $d(x^2-y^2)$ сверхпроводящих электродов, разделенных слоем изолятора-барьера. В [352] было показано, что $d(x^2-y^2)$ симметрия может приводить к подавлению параметра порядка в сверхпроводящих электродах, примыкающих к разделяющему их слою изолятора или нормального проводника. Mannhart *et al* [353] делают предположение, что слабосвязанное поведение ГЗ связано не только с различными микроструктурными причинами, такими как присутствие несверхпроводящих барьеров из-за наличия дислокаций и механических напряжений [354] и/или нестехиометрии, особенно дефицита кислорода [355], но и с асимметрией ($d(x^2-y^2)$) параметра порядка. Такая асимметрия ПП приводит к угловой зависимости J_c (зависимость J_c от угла разориентации в ГЗ). Например, как было посчитано для асимметричной 45° [001]-наклонной ГЗ в тонкой бикристаллической пленке, содержащей типичные для тонких пленок фасетки различных ориентировок и размеров <100 nm, имеется неоднородное пространственное распределение J_c вдоль границы, в котором половина фасеток имеет критические токи противоположного знака [353].

В модели [25] рассматривается 3D кубическая сетка сверхпроводящих зерен $\mathbf{n}=(n_x, n_y, n_z)$ с единичными векторами $\hat{\mu} = \hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$, аналогично тому, как использовалось ранее в [347,348]. Ток $I_{\hat{\mu}}(\vec{n})$ между двумя зернами $\mathbf{n}$ и $(\mathbf{n} + \hat{\mu})$ определяется суммой джозефсоновского тока и диссипативного омического тока:

$$I_{\mu}(\vec{n}) = I_{\vec{n},\mu}^0 \sin \theta_{\mu}(\vec{n}) + \frac{\Phi_0}{c2\pi R} \frac{d\theta_{\mu}(\vec{n})}{dt}. \quad (5.2.8.1)$$

Здесь $\theta_{\mu}(\vec{n}) = \theta(\vec{n} + \hat{\mu}) - \theta(\vec{n}) - A_{\mu}(\vec{n}, t)$ - калибровочная инвариантная разница фаз с $\theta(\vec{n})$ -

сверхпроводящей фазой в каждом зерне и вектором-потенциалом $A_{\mu}(\vec{n}, t) = \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_{\vec{n}}^{\vec{n}+\hat{\mu}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}$

($\Phi_0 = h/2e$). Критический ток каждого контакта $I_{\hat{\mu}}(\vec{n})$, и R - нормальное сопротивление туннелирования между зернами. Согласно [25], уравнения (5.2.8.1) вместе с условиями сохранения тока

$$\Sigma_{\mu} [I_{\hat{\mu}}(\vec{n}) - I_{\hat{\mu}}(\vec{n} - \mu)] = 0 \quad (5.2.8.2)$$

определяют динамические уравнения для джозефсоновской сетки. В [25] рассматривается сетка $N \times N \times N$ зерен и используются периодические граничные условия (ПГУ). Когда

электрическое поле $\mathbf{E}$ прикладывается в z направлении, компонента z вектора-потенциала определяется как

$$A_z(\vec{n}, t) = A_z(\vec{n}, 0) - \frac{2\pi c d_j}{\Phi_0} E t, \quad (5.2.8.3)$$

где d_j - толщина контакта (межгранульное расстояние). Это приводит к высокочастотному переменному току в направлении z из-за нестационарного эффекта Джозефсона [66]. Внешний ток $I_{\text{ext}} \equiv I$ направлен вдоль y , учет его приводит к следующему члену в выражении для вектора-потенциала:

$$A_\mu(\vec{n}, t) = -\delta_{\mu,z} \omega_E t - \delta_{\mu,y} \alpha_y(t), \quad (5.2.8.4)$$

где частота электрического поля $\omega_E = \frac{2\pi c E d_j}{\Phi_0}$. Модель рассматривается в нулевом магнитном поле. Согласно модели [25] плотность внешнего тока с условиями ПГУ определяет $\alpha_y(t)$ как

$$I_{\text{ext}} = \frac{1}{N^3} \sum_{\vec{n}} I_{\vec{n},y}^0 \sin \theta_y(\vec{n}) + \frac{\Phi_0}{c 2\pi R} \frac{d\alpha_y}{dt}. \quad (5.2.8.5)$$

Тогда среднее напряжение на контакт, введенное транспортным током, будет определяться как $V = \frac{\Phi_0}{2\pi c} \left\langle \frac{d\alpha_y}{dt} \right\rangle$.

В модели [25] делаются следующие предположения. Полагается, что приложенное электрическое поле экранируется внутри зерен и действует только внутри изолирующей межгранульной (межзеренной) области контактов, типичная толщина которых $d_j = 10-20 \text{ \AA}$. Авторы пренебрегают емкостными межгранульным C_i и внутригранульным C_g эффектами на основании того, что обычно емкостные эффекты экранируют приложенное электрическое поле E_{ext} внутри образца на длине полного экранирования $\lambda_E \sim (C_j/C_g)^{1/2}$. Поскольку $C_g \ll C_j$, λ_E очень большая и можно рассматривать, что внутреннее поле, действующее в межгранульных контактах, $E_{\text{in}} \approx a_p E_{\text{ext}}$ с поляризуемостью $a_p \leq 1$. В модели также делается пренебрежение возможной зависимостью критических токов контактов от E . Как показано в [356], такое предположение может приводить к увеличению или уменьшению $I_{n,\mu}^0$ в зависимости от знака E_{in} . В модели также не учитываются эффекты экранирующих токов (т.е. конечные самоиндукции), поскольку самоиндуцированные магнитные поля важны при рассмотрении критического состояния [357] в больших магнитных полях и для парамагнитного эффекта в очень малых магнитных полях [358]. Обнаруженный и исследованный нами эффект поля в объемных ВТСП образцах [176, 324-339] существует в нулевом магнитном поле и в условиях приложения конечных

электрических полей. В этой модели рассматриваемая шкала электрического поля определяется как

$$E_0 = RI_0(T=0)/d_j = \pi\Delta_s(0)/2ed_j, \quad (5.2.8.6)$$

где $\Delta_s(0) \approx 20$ meV, что дает $E_0 \sim 30$ MV/m, т.е. поле рассматривается в тех же самых пределах, что и в наших экспериментах [176,324-339].

Модель построена на коллективных аспектах нестационарного эффекта Джозефсона, индуцированного электрическим полем E . Авторы [25] справедливо полагают, что эффект разупорядочения в гранулированных ВТСП в нулевом магнитном поле главным образом модифицирует величины критических токов. В s -волновых сверхпроводниках, знак джозефсоновского связывания всегда положителен. В d -сверхпроводниках, ожидается, что знак тока $I_{\vec{n},\mu}^0$ варьируется случайным образом в зависимости от пространственной ориентации зерен относительно друг друга. В [25] рассматривается две модели разупорядочения в сверхпроводнике:

- (i) гранулированный сверхпроводник с s -волновой симметрией ПП (далее GsS), для которого $I_{\vec{n},\mu}^0$ изменяется случайным образом с однородным распределением в интервале $[I_0(1 - \Delta_c), I_0(1 + \Delta_c)]$ при $\langle I_{\vec{n},\mu}^0 \rangle = I_0$ и $\Delta_c < 1$.
- (ii) гранулированный d -волновой сверхпроводник (далее GdS), для которого существует случайная концентрация c_π зернограничных π -контактов с токами $I_{\vec{n},\mu}^0 = -I_0$, и контакты с $I_{\vec{n},\mu}^0 = I_0$ с концентрацией $(1 - c_\pi)$.

Далее было проведено численное моделирование для систем с размерами $N=8, 16$ и многочисленным пошаговым интегрированием динамических уравнений (5.2.8.1)-(5.2.8.4) (5×10^4 интеграционных шагов). Были вычислены ВАХ для системы с различной степенью разупорядочения и для различных величин поля E . Было показано, что в отсутствие разупорядочения (разориентации зерен) поле E не воздействует на $V(I)$ кривые. В совершенной кубической сетке контактов конечное электрическое поле индуцирует переменный (ac) сверхпроводящий ток $I_0 \sin(\omega_E t)$ вдоль оси z , и поэтому $V(I)$ кривые в xy плоскости не подвергаются воздействию E поля. В случае небольшого разупорядочения амплитуда ac сверхтоков в z направлении будет случайной, и из-за требования сохранения тока в каждом узле рассматриваемой сетки контактов будут индуцироваться малые ac токи в xy плоскости со случайными амплитудами $\sim \Delta_c I_0 \sin(\omega_E t)$. При этом добавка малого ac тока в джозефсоновском контакте уменьшает эффективный dc критический ток [66]. Как показали расчеты, это и наблюдается для модели GsS: $V(I)$ кривая полностью сдвигается в сторону меньших токов (рис. 5.2.8.1a), и поэтому изменение напряжения $\Delta V = V(E) - V(0)$

положительно для $I > I_c$, тогда как в наших экспериментах наблюдается увеличение I_c и уменьшение V и при $I > I_c$.

Для модели GdS присутствие случайным образом распределенных отрицательных и положительных критических токов приводит к иной картине: фрустрация вводится в каждую петлю (путь), содержащую нечетное число π контактов [358,359]. Произведенные расчеты $V(I)$ кривых численными методами показали, что под действием E поля они сдвигаются в сторону больших токов (рис. 5.2.8.1b), т.е. критический ток увеличивается, при этом эффект не зависит от полярности прикладываемого поля, как и наблюдается в наших экспериментах при больших значениях E [176,324-339]. Авторы также отмечают, что наблюдаемая зависимость от полярности приложенного электрического поля при меньших значениях E может легко быть объяснена, если в модели учесть зависимость от E джозефсоновских критических токов $I_0(E)$ [356].

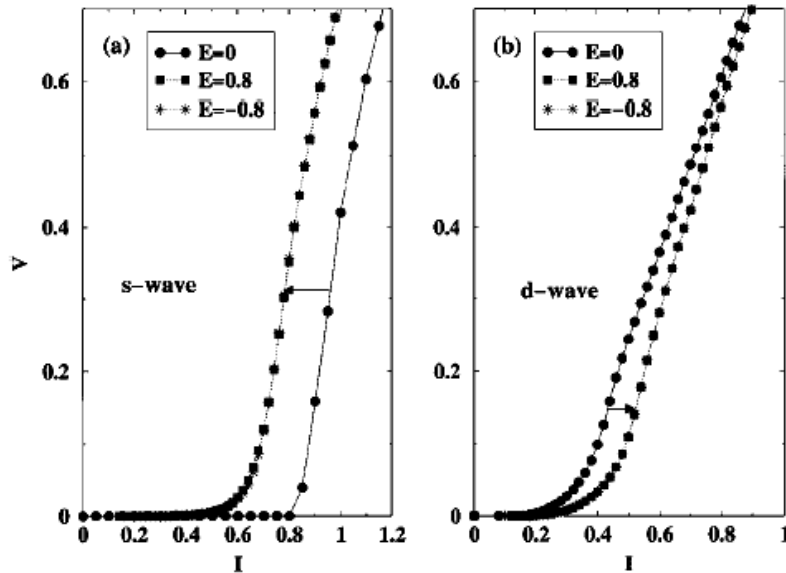


Рис. 5.2.8.1. Вольт-амперные характеристики до и после приложения электрического поля E , теоретически вычисленные для моделей: (а) гранулированного s -волнового сверхпроводника (GsS) для случая $\Delta_c=0.6$. и (б) гранулированного d -волнового сверхпроводника (GdS) с концентрацией π -контактов $c_\pi=0.5$. Напряжения нормализованы на NI_0 и токи - на N^2I_0 . Размер рассматриваемой 3D сетки - 16 x 16 x 16. Величины E приводятся в относительных единицах по отношению к E_0 . Данные работы [25].

Примечательно, что присутствие π -контактов уже малых концентрациях ($c_\pi \sim 0.1$) достаточно, чтобы вызвать сильное понижение V в больших электрических полях (рис. 5.2.8.2). Вычисленные в рамках рассмотренных моделей изменения напряжений $\Delta V/V_0$ от поля E для фиксированного тока $I = \text{const} > I_c$ (рис. 5.2.8.3), а также характер изменения ВАХ в поле E (вставка к рис. 5.2.8.3) имеют даже хорошее количественное согласие с

нашими экспериментальными данными [176,324-339]. Действительно, на рис. 5.2.8.3 $\Delta V/V_0$ в максимуме уменьшается с увеличением заданного транспортного тока $I > I_c$ и только для достаточно больших полей E значение $\Delta V/V_0$ всегда отрицательно, как и наблюдается на эксперименте [324,325] (см. рис. 5.2.1.2).

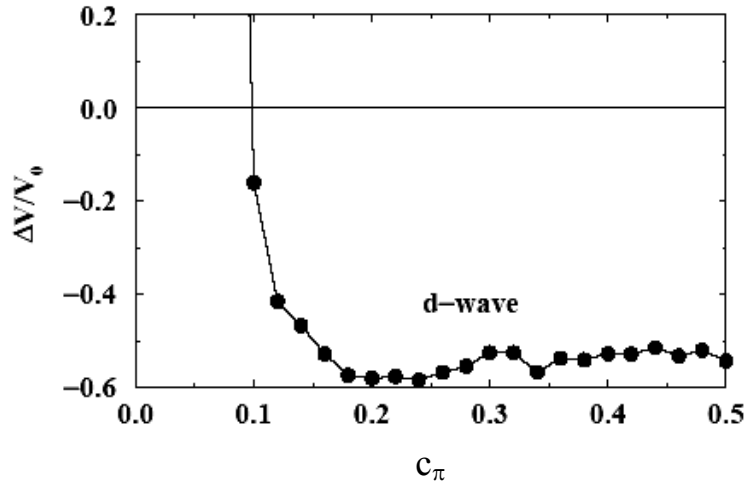


Рис. 5.2.8.2. Влияние концентрации зернограницных π -контактов на изменение напряжения $\Delta V/V_0$ после приложения электрического поля E для GdS модели сверхпроводника. $I=0.5I_0$. $E=0.8E_0$. Данные работы [25].

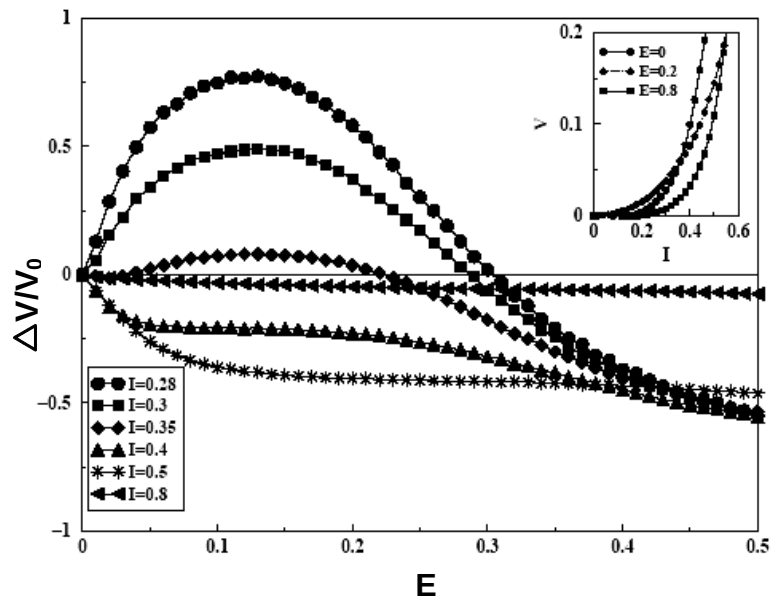


Рис. 5.2.8.3. Изменение напряжения с величиной приложенного поля E при различных значениях пропускаемого тока для GdS модели сверхпроводника с концентрацией π -контактов $c_\pi=0.5$. На вставке демонстрируется пересечение $V(I)$ кривых, снятых в различных электрических полях. Величины E приводятся в относительных единицах по отношению к E_0 . Данные работы [25].

Таким образом, предложенная в [25] GdS модель гранулированного сверхпроводника качественно хорошо объясняет обнаруженный нами эффект поля в объемных сверхпроводниках со слабосвязанным зернограничным поведением [176,324-339]. Природа данного эффекта отлична от «классического» E -эффекта, наблюдаемого в тонких пленках, и в рассмотренной модели объясняется коллективным поведением джозефсоновских слабых связей, т.е. джозефсоновской среды. Модель основана на двух основных физических положениях: нестационарном эффекте Джозефсона и эффекте коллективных фрустраций из-за наличия зернограничных π -контактов, обусловленных анизотропной d -волновой симметрией спаривания носителей.

К настоящему времени уже получены экспериментальные результаты [360], доказывающие, что доминирующим фактором, определяющим свойства зернограничных джозефсоновских контактов (GBJJ - Grain Boundary Josephson Junction), является d -волновая симметрия параметра порядка. Были созданы би-эпитаксиальные $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ джозефсоновские структуры (включая GBJJ с π -сдвигом фазы), демонстрирующие осцилляционную зависимость критического тока контакта от угла его разориентации и другие квантовые явления, характерные для определяющей роли d -волновой симметрии ПП в поведении GBJJ [360]. Кроме того, модель GdS успешно использовалась ранее для объяснения зависящего от предыстории парамагнитного эффекта [358], нелинейной магнитной восприимчивости [359], экспериментально наблюдаемых в ВТСП керамиках. В [361] был предсказан так называемый магнетоэлектрический эффект (генерирование электрическим полем джозефсоновского магнитного момента), возникающий в гранулированном сверхпроводнике под действием приложенного поля E , который может быть косвенно связан с E -эффектом на I_c и ВАХ [176,324-339]. Обнаруженный нами E -эффект для объемных гранулированных сверхпроводников и нашедший объяснение в модели GdS [25] инициировал еще ряд интересных теоретических работ, например, в [362] был теоретически предсказан гигантский E -эффект на теплопроводность.

Основные выводы к главе 5.

В настоящей работе для объемных поликристаллических ВТСП (иттриевой и висмутовой керамик) впервые был обнаружен сильный эффект внешнего электростатического поля $E \sim 100$ MV/m: значительная модуляция полем E критического тока и ВАХ при $T < T_c$ и ее отсутствие при $T > T_c$. Установлено, что при больших электрических полях $E > 80$ MV/m E -эффект не зависит от полярности поля. При $E = 120$ MV/m изменение величины критического тока достигает 15-20%, а изменение сопротивления $\Delta R/R$ - 40-50% при больших значениях V и 100% для малых V . E -эффект

наблюдается лишь при транспортных токах, не слишком превышающих критический, и носит обратимый характер. Внешнее магнитное поле подавляет эффект электрического поля при $H \geq 50$ Ое.

E -эффект в керамиках качественно отличается от известного эффекта, характерного для тонких пленок, и обусловлен воздействием поля на слабые связи в границах зерен (джозефсоновскую среду). E -эффект в гранулированных керамиках является структурно-чувствительной характеристикой – зависит от структуры и состояния зернограницных контактов. При изменении структуры ГЗ за счет вариации технологии приготовления керамик, отклонения от стехиометрического состава, специальной обработки водородом, а также легирования (Ag, Pt) выявлена корреляция между характером зернограницных слабых связей и проявлением E -эффекта. Эффект поля имеет место только в керамиках с преимущественным характером зернограницного связывания типа SIS, в то время как он отсутствует в керамиках со слабыми связями типа SNS. Выявлены особенности E -эффекта для керамик, обладающих гистерезисом вольт-амперной кривой.

Полученные нами экспериментальные результаты по E -эффекту в ВТСП керамиках [176,324-339] послужили основой для создания теории поведения ВТСП керамики как джозефсоновской среды в условиях приложения сильного электростатического поля [25]. Предложенная в [25] модель d -волнового гранулированного сверхпроводника качественно хорошо описывает экспериментально наблюдаемый E -эффект и его особенности в ВТСП керамиках. Модель базируется на двух основных физических положениях: на нестационарном эффекте Джозефсона (генерация полем E переменного тока на зернограницных контактах) и эффекте коллективных фрустраций из-за наличия зернограницных π -контактов вследствие анизотропной d -волновой симметрии спаривания носителей.

Глава 6. Влияние легирования на места марганца на формирование зарядово- и орбитально-упорядоченных сверхструктур и результирующие магнитные и электрические свойства $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ манганитов.

6.1. Влияние легирования на места марганца на формирование зарядово- и орбитально-упорядоченных сверхструктур и результирующие магнитные и электрические свойства для La-Ca-Mn-O системы (обзор).

Уникальные свойства манганитов. Вслед за высокотемпературными сверхпроводниками медно-оксидной группы в 90-х годах возник настоящий бум вокруг манганитов - другого класса окислов переходных металлов с сильно коррелированным электронным поведением. Наибольший интерес среди них представляют соединения типа $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где А — двухвалентный элемент (Ca, Ba, Sr,...). Концентрация x элемента А может изменяться в широких пределах $0 < x < 1$, при этом физические свойства манганитов резко меняются, так что система проходит через цепочку фазовых переходов с разнообразными типами упорядочения: магнитного, структурного, электронного. К настоящему времени изучению многих интересных свойств данных материалов посвящено большое количество работ (например, [17-21]). Первая работа, касающаяся манганитов, была опубликована в 1950 (Jonker и Van Santen [16]), в которой сообщалось, что замещение La в LaMnO_3 двухвалентными элементами Ca, Sr или Ba приводит к появлению ферромагнетизма. Эти авторы ввели термин “манганиты” для всех соединений, содержащих не только трехвалентный, но и четырехвалентный марганец. Появление ферромагнетизма объяснялось широко принятой моделью двойного обмена [363]. Van Santen и Jonker [364] обнаружили также аномалии в проводимости манганитов вблизи температуры Кюри. Через несколько лет были опубликованы [365] данные по магнетосопротивлению манганитов: уменьшение в магнитном поле сопротивления манганитов, находящихся в ферромагнитном (ФМ) состоянии. Однако следует подчеркнуть, что действительно аномальное магнетосопротивление, знаменитый «колоссальный» эффект (КМС), было открыто много позже в 1990-х. Эффект КМС наблюдается в интервале концентраций x , где существует ферромагнитная металлическая фаза, и состоит в том, что сопротивление ρ уменьшается при приложении магнитного поля [18]. Величина эффекта $\Delta\rho/\rho$ в полях порядка 1 Т может достигать десятков и даже сотен процентов (рис. 6.1.1). Однако уникальные свойства манганитов не ограничиваются КМС. Физические свойства манганитов оказываются настолько богатыми и разнообразными, что это само по себе вызывает непосредственный интерес к ним как

экспериментаторов, так и теоретиков. Еще в ранней ключевой работе Wollan и Koehler [366], используя метод нейтронной дифракции, нашли и охарактеризовали магнитные структуры системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ для всех соединений фазовой диаграммы, т.е. для всех значений x . Эти авторы обнаружили, что в дополнение к найденному ранее [16] ФМ состоянию у манганитов при соответствующих значениях x имеется много других интересных антиферромагнитных (АФМ) фаз. В [366] также кроме спинового упорядочения в решетке $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ манганитов с $x \geq 0.5$ были обнаружены сверхструктурные пики, не связанные с магнетизмом. Тогда же Goodenough [367] предложил качественное объяснение возникновения сверхструктуры, в основе которого лежало взаимное упорядочение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , называемое зарядовым упорядочением (ЗУ). Более того было указано, что с таким зарядовым порядком связан другой - орбитальный порядок (ОУ), представляющий собой упорядочение лежащих в базисной (a - b) плоскости $d(z^2)$ -орбиталей ионов Mn^{3+} . Позже было обнаружено, что взаимодействие спиновых, зарядовых и орбитальных степеней свободы могут приводить к образованию страйповых (полосовых) сверхструктур при высоких концентрациях щелочноземельного элемента [368-370]. Благодаря сильному взаимодействию с решеткой такие структуры в манганитах, в отличие от ВТСП-систем, являются не динамическими, а статическими, и могут наблюдаться с помощью методов электронной дифракции и рентгеновского малоуглового рассеяния. Изучение явлений ЗУ и ОУ упорядочений в манганитах с целью выявления основных факторов, влияющих на формирование сверхструктуры и ее стабильность, является важной задачей физики конденсированного состояния. Кроме того, Tokura et al. [371] высказали предположение, что зарядово-упорядоченное состояние является также очень важным для объяснения эффектов колоссального магнетосопротивления. Они получили результаты, демонстрирующие резкий коллапс ЗУ АФМ состояния со свойствами изолятора и переход системы в ферромагнитное состояние с металлической проводимостью под действием магнитного поля. Конкуренция между ЗУ АФМ и ФМ несомненно является ключевым моментом в современных теориях, объясняющих явление КМС в манганитах [372,373]. Многочисленные экспериментальные данные и теоретические рассуждения свидетельствуют о том, что огромный эффект КМС, наблюдаемый в ряде соединений манганитов, вызван ЗУ АФМ-ФМ переходом I рода, инициированным приложением магнитного поля. Такая физика не присутствовала в ранних рассмотрениях в 1950-х и 1960-х годах, которые были основаны только на так называемых эффектах двойного обмена. Начиная с 1990-х и ранних 2000-х, конкуренция ЗУ АФМ и ФМ состояний рассматривается как ключевой фактор явления КМС. Таким

образом, понимание основных факторов, поддерживающих или дестабилизирующих ЗУ/ОУ состояние, важно также для более глубокого понимания природы КМС в манганитах.

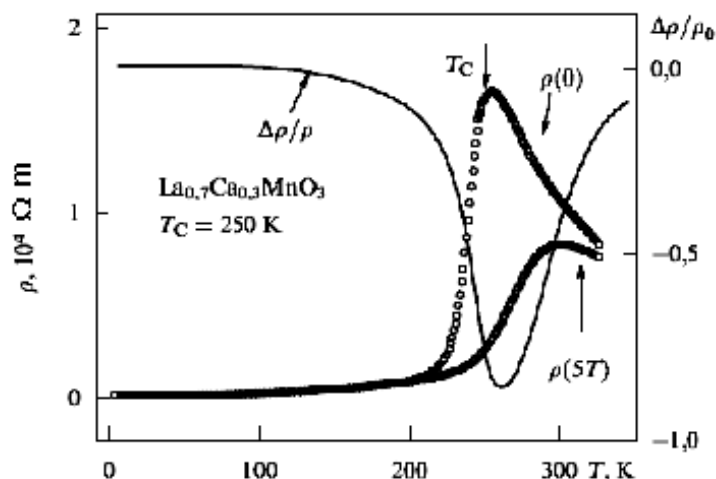


Рис. 6.1.1. Типичное поведение электрического сопротивления и магнетосопротивления в манганитах [18].

Кристаллическая структура манганитов. Манганиты $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (или $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ в более широком рассмотрении, где R - редкоземельный элемент) имеют перовскито-подобную кристаллическую структуру [23,372,373]. Общий вид и фрагменты идеальной структуры перовскита RMO_3 показаны на рис. 6.1.2.

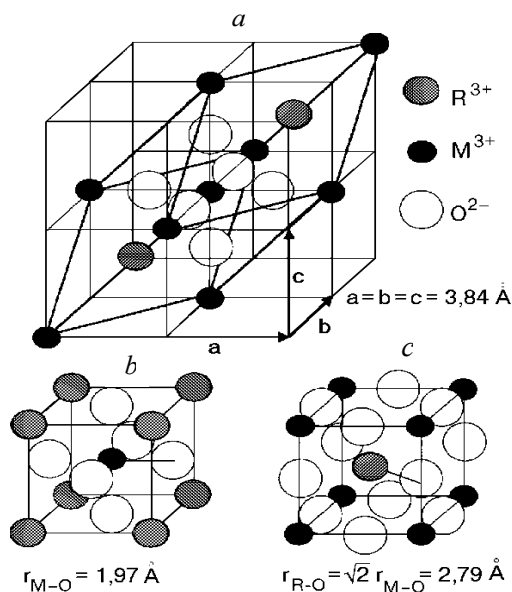


Рис. 6.1.2. Идеальная кубическая структура перовскита RMO_3 (a) и ее основные элементы: кубические ячейки с центральными ионами: M - переходного металла (b) и R - редкоземельного (c) [373].

Ее основной блок (подобно решеткам ВТСП) - достаточно жесткий октаэдр $\text{MO}_{6/2}$ (последний индекс не случаен, им принято подчеркивать то обстоятельство, что каждый лиганд разделен между ближайшими октаэдрами; следствием таких «шарнирных» связей

является невозможность изолированных, или независимых, деформаций или поворотов отдельно взятого октаэдра). Кристаллическая структура $R_{1-x}A_xMnO_3$ манганитов возникает путем модификации кубической структуры простого перовскита рис. 6.1.3a,b, происходящей за счет решеточной дисторсии. Во-первых, решеточная дисторсия происходит путем деформации $Mn^{3+}O_6$ октаэдра (эффект Яна-Теллера), которая будет обсуждаться ниже. Другая решеточная дисторсия связана с объединением октаэдров в перовскитные структуры с орторомбической или ромбоэдрической решеткой, как показано на рис. 6.1.3c,d [23]. В целом, исходная кубическая сингония может испытывать (в зависимости от вида деформации и оси поворота октаэдров) тетрагональное, орторомбическое или ромбоэдрическое искажения, и все они присущи тем или иным смешанным оксидам $R_{1-x}A_xMnO_3$. При этом связи Mn-O-Mn изгибаются и отклоняются от 180° .

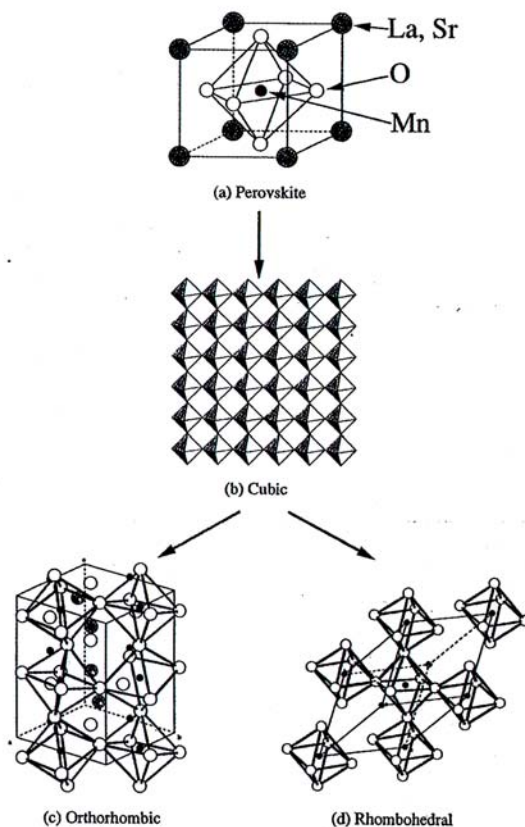


Рис. 6.1.3 Элементарная ячейка (a) и идеальная кубическая структура перовскита $RMnO_3$ ($R=La, Sr$) (b). Схематическая кристаллическая структура $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ в орторомбической (P_{bnm}) (c) и ромбоэдрической (R_{3c}) (d) фазах [18].

Для легированных систем $R_{1-x}A_xMnO_3$ предсказать деформацию решетки практически невозможно, поскольку при гетеровалентном ($R^{3+} - A^{2+}$) замещении она вызывается несколькими причинами [373]. Во-первых, появляются узлы с другим радиусом иона (химическое давление), что приводит к локальной дисторсии. Во-вторых, даже если подобрать эти радиусы как можно более близкими по величине, из-за отличия

зарядовых состояний основного и вводимого ионов возникают микроскопические кулоновские поля, требующие компенсации, которая осуществляется прежде всего смещениями, поворотами и деформациями тех же октаэдров как наиболее лабильных структурных единиц. В-третьих, допанты (атомы легирующих элементов А) распределены (во всяком случае, при малых x) достаточно случайно, следовательно, и искажения приобретают статистический характер. Наконец, зарядовая нейтральность системы в целом требует изменения валентности одного из входящих в решетку ионов, которое претерпевает ион Mn и которое также сопровождается изменением его электронного радиуса. Обычно возникающее деформационное поле характеризуют на феноменологическом уровне так называемым фактором толерантности f_{tol} . Его задают чаще всего через радиусы ионов [23,373]:

$$f_{tol} = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_R + r_O)}. \quad (6.1.1)$$

В обоих случаях f_{tol} имеет простой геометрический смысл и количественно описывает (для произвольных x - усреднено по объему) степень отклонения решетки от идеальной кубической структуры, для которой $f_{tol}^{cub} = 1$, а угол между связями Mn-O в каждой тройке Mn-O-Mn равен 180° . Уже повороты и деформации октаэдров, вызывающие понижение пространственной группы, приводят к тому, что $f_{tol} \neq f_{tol}^{cub}$. Обычно, когда значение f_{tol} близко к 1, реализуется кубическая структура перовскита, для $0.96 < f_{tol} < 1$ - ромбоэдрическая, а для $f_{tol} < 0.96$ - орторомбическая [23].

Ион марганца в кристаллическом поле. Состояниям ионов различной валентности в кристаллических полях всевозможной симметрии посвящено множество публикаций (например, [374,375]). В соединении $R\text{MnO}_3$ зарядовый баланс требует от марганца находиться в валентности Mn^{3+} , а в соединениях AMnO_3 — в валентности Mn^{4+} . Иновалентное легирование, или замещение $\text{A}^{2+} \rightarrow \text{La}^{3+}$, вызывает перезарядку $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ и, следовательно, появление положительных зарядов в подсистеме ионов марганца. Это непосредственно указывает на то, что носителями тока в проводящих фазах сложных манганитов $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ с $x \leq 0.5$ должны быть дырки. Но, поскольку заряд носителя зависит как от легирующего элемента, так и от матрицы, легируя, например, AMnO_3 путем подстановки $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{A}^{2+}$ ($x > 0.5$), следует говорить об электронах (переход $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$) и электронном типе проводимости. Нейтральный атом Mn имеет электронную конфигурацию $3d^5 4s^2$, свободному иону Mn^{3+} отвечает конфигурация $3d^4$, а иону Mn^{4+} - $3d^3$. Наиболее сильное воздействие, которое испытывают в ионном кристалле состояния незаполненных оболочек, — это кулоновское поле со стороны ближайших к иону

марганца заряженных лигандов кислорода, и самая сильная составляющая этого поля — кубическая. Она приводит к расщеплению пятикратно вырожденных одночастичных состояний $3d$ -оболочки на два мультиплета: триплет $t_{2g} = xy, xz$ и yz и дуплет $e_g = x^2 - y^2, 3z^2 - r^2 \equiv z^2$, причем расщепление $\varepsilon_{e_g} - \varepsilon_{t_{2g}} \geq 1 \text{ eV}$ [374]. В результате, сначала электроны заполняют t_{2g} -, а затем e_g - мультиплет. Кроме кристаллического поля, одноионные состояния формирует межэлектронная корреляция, кулоновская часть которой сдвигает соответствующий n -электронный терм $3d^n$ как целое, а обменная (при той же заселенности) — расщепляет разные термы по величине полного электронного спина S иона [373]. И если межэлектронное взаимодействие в ионе не превышает величину кристаллического поля, то последовательность состояний подчиняется эмпирическому правилу Хунда: нижайший терм имеет наибольший из возможных спин $S=n/2$, т.е. ион Mn^{3+} имеет спин $S=2$, а Mn^{4+} - $S=3/2$. Остаточное вырождение снимается (уровень e_g расщепляется) за счет электрон-решеточного взаимодействия, называемого кооперативным эффектом Яна-Теллера [376]. Происходит статическая решеточная деформацией Mn^{3+}O_6 октаэдров. При этом деформация оказывается такой (см. рис. 6.1.4), что октаэдры значительно вытягиваются ($r_{\text{Mn-O}}^a \approx 2.19 \text{ \AA}$) в базисной плоскости (001); межплоскостные же связи изменяются слабее ($r_{\text{Mn-O}}^c \approx 1.96 \text{ \AA}$) [373]. Такая коллективная деформация делает кристаллическую ячейку удвоенной, но каждый октаэдр, кроме того, дополнительно подворачивается, вследствие чего угол связей Mn-O становится слабо отличным от 180° . Этот эффект происходит спонтанно, так как проигрыш в энергии в результате дисторсии δ_d решетки пропорционален δ_d^2 , в то время как энергия расщепления вырожденных e_g орбиталей зависит от нее линейно [372]. Следовательно, спонтанная деформация решетки является энергетически выгодной.

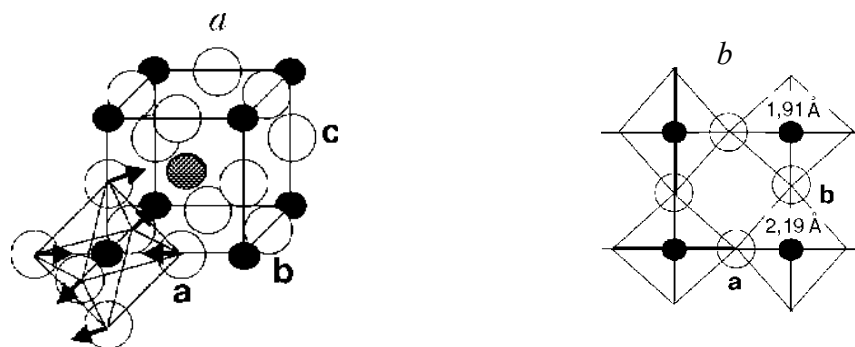


Рис. 6.1.4. Направление деформационных ЯТ-смещений кислородных октаэдров (а) и удвоенная (без учета, ради простоты, слабой орторомбичности) структура базисной плоскости (б) соединения LaMnO_3 . Указаны величины длинной и короткой осей искаженных октаэдров. Жирные линии - направления наиболее сильно гибридизующихся p - и d -орбиталей соответственно ионов кислорода и марганца [373].

Согласно квантовохимическим расчетам [375,377] и спектроскопическим данным [378,379] в манганитах более низкой по энергии оказывается z^2 -компонента e_g -дублета (причем ось z выбирается локально — вдоль длинной оси октаэдра).

Фазовая диаграмма и основные свойства $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}$ системы. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}$ система манганитов является, по-видимому, наиболее изученной. Ее фазовая диаграмма приведена на рис. 6.1.5 [380].

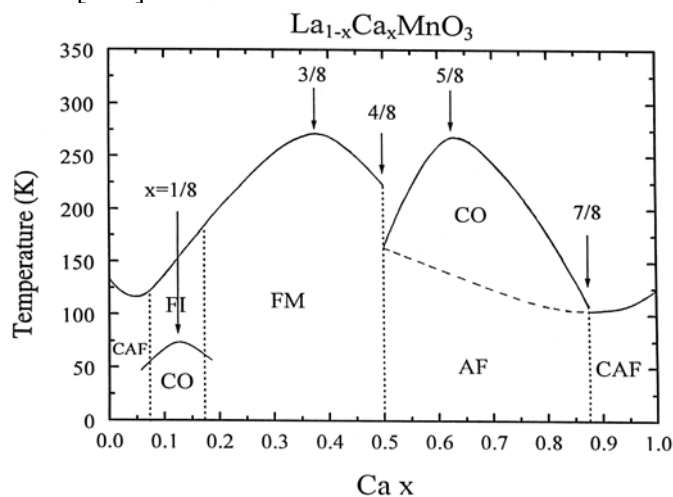


Рис. 6.1.5. Фазовая диаграмма манганитов системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [380]. Обозначения стандартные: FM - ферромагнитная фаза (ФМ), AF - антиферромагнитная фаза (АФМ), CAF - скошенная магнитная структура. CO - зарядово-упорядоченное состояние (ЗУ).

Концентрация x элемента Ca может меняться в широких пределах, $0 \leq x \leq 1$, при этом физические свойства манганитов сильно изменяются, так как система проходит через ряд фазовых переходов с разнообразными типами упорядочения: магнитного, структурного, электронного. Большинство экспериментальных и теоретических работ посвящены главным образом описанию свойств $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}$ в области значений $0 \leq x \leq 0.5$, так называемой области дырочного легирования, где свободными носителями являются дырки в расщепленной e_g зоне марганца (см., например, обзоры [17-21,372,373]). В этой области фазовой диаграммы при $0.15 \leq x \leq 0.5$ манганиты проявляют уникальное свойство отрицательного колоссального магнитосопротивления, когда удельное сопротивление образца при приложении к нему магнитного поля уменьшается в несколько раз. Максимальный эффект возникает при температурах, близких к температуре перехода T_C (температуре Кюри) из состояния парамагнитного диэлектрика в ферромагнитное металлическое состояние. Одновременное присутствие ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в этих соединениях и механизм двойного обмена электроном между ними через промежуточный кислород ($\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$) [363,381] позволяют качественно объяснить как переход металл-изолятор, так и эффект КМС вблизи T_C . Кроме того, как отмечалось выше в параграфе 6.1.1, в объяснениях КМС важная роль отводится многократно наблюдаемому

экспериментально [372,382] фазовому расслоению (одновременному существованию ФМ и АФМ фаз), свидетельствующему об магнитно-неоднородной структуре на микроскопическом уровне.

Как упоминалось выше, уникальные свойства манганитов не ограничиваются КМС. Другая часть фазовой диаграммы манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в области $x > 0.5$ (так называемой области электронного легирования, где носителями заряда являются электроны) соответствует соединениям, обладающим переходом в состояние зарядового упорядочения при понижении температуры до так называемой температуры зарядового упорядочения T_{CO} , которое сопровождается орбитальным упорядочением [367,383,384]. Впервые возможность зарядового упорядочения, которое происходит при температуре перехода T_{CO} и имеет немагнитную природу, была высказана еще Goodenough [367] в связи с обнаружением в нейтронографических исследованиях сверхструктурных пиков, не связанных с магнетизмом [366]. Goodenough предложил качественное объяснение, в основе которого лежит взаимное упорядочение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} (рис. 6.1.6a). Это зарядовое упорядочение неразрывно связано с орбитальным упорядочением (рис. 6.1.4.2b): $d(z^2)$ -орбитали ионов Mn^{3+} ориентируются перпендикулярно c -оси и образуют серию ориентированных цепей в $(a-b)$ плоскости, формируя так называемую полосовую (страйповую - stripes) структуру.

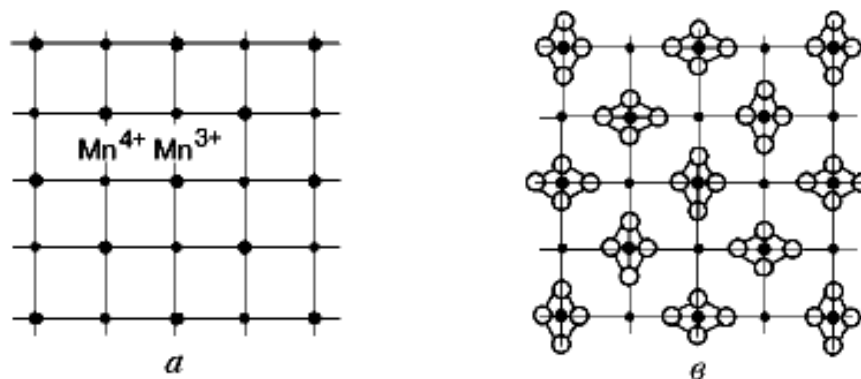


Рис. 6.1.6. Зарядовое упорядочение (a) и один из возможных видов орбитального упорядочения (b) в системе LCMO при $x=0.5$.

При низких температурах (ниже температуры Нееля T_N) система $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x > 0.5$ становится антиферромагнитным изолятором [372] с различным устройством антиферромагнитного порядка в зависимости от значения x [366] (рис. 6.1.7). Экспериментально кристаллографические и магнитные структуры для серии соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ были открыты в 1955 Wollan и Koehler [366] методами нейтронной и рентгеновской дифракции. Таким образом, АФМ ЗУ/ОУ фаза обладает сложным спиновым, зарядовым и орбитальным порядком.

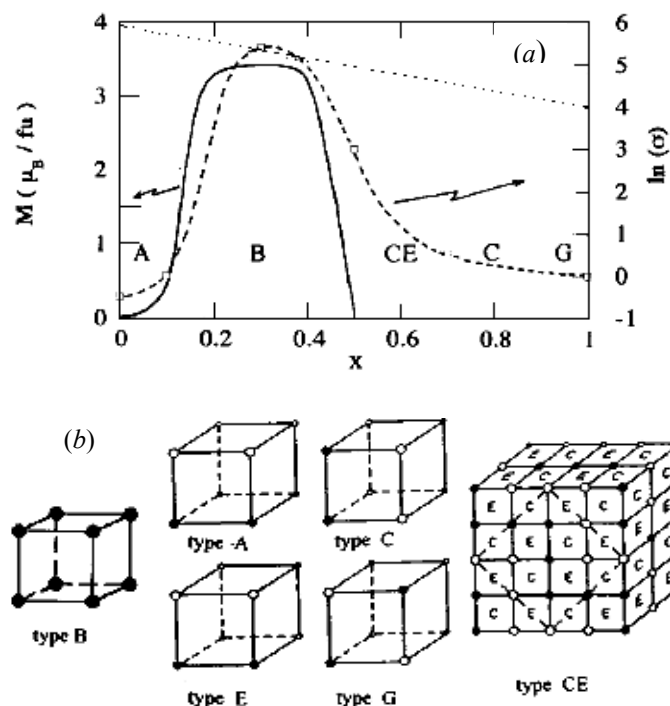


Рис. 6.1.7. (а) Низкотемпературные магнитные моды (обозначены буквами) и величина ферромагнитного момента для серии манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в сравнении с электрической проводимостью σ при 80 К. Точечная линия соответствует спиновому магнитному моменту для смеси ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , приходящемуся на формульную единицу $\langle f_u \rangle$ - данные работы [366]. (b) Виды магнитного упорядочения для Mn-катионов в решетке перовскита (сплошные и открытые кружки представляют две антиферромагнитные подрешетки) для различных возможных магнитных мод. Тип CE магнитного упорядочения представляет собой чередование в шахматном порядке C и E магнитных структур. В - ФМ фаза. Данные работы [18].

Ферромагнетизм и зарядовое упорядочение являются взаимно исключаящими явлениями в манганитах $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$. Ферромагнетизм требует делокализации e_g электрона от иона Mn^{3+} и его перехода вдоль $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$ цепи путем двойного обмена [363]. Зарядовое упорядочение реализуется локализацией e_g электрона и дырки соответственно на местах Mn^{3+} and Mn^{4+} и упорядочением этих ионов особым образом [367], как это было рассмотрено выше. Такое упорядочение ионов марганца приводит к антиферромагнитному (АФМ) упорядочению их спинов при температуре Нееля T_N . Согласно феноменологическому правилу Goodenough [375], обменные интегралы $J_{n,n+p}^{2,2}$ и $J_{n,n+p}^{3/2,3/2}$ имеют АФМ, а $J_{n,n+p}^{2,3/2}$ - ФМ характер (т.е. разный знак). Здесь верхние индексы отвечают спинам $S=2$ и $3/2$ ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} соответственно. Для системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ фазовая граница между ФМ состоянием с металлической проводимостью и АФМ состоянием со свойствами изолятора существует в узкой области вокруг $x=0.5$. В действительности, соединение с $x=0.5$ при охлаждении сначала претерпевает переход из

парамагнитного (ПМ) в ФМ состояние, а затем испытывает переход I рода в АФМ ЗУ состояние при ~ 135 К (~ 180 К при нагревании) [383].

Страйповые ЗУ/ОУ упорядоченные сверхструктуры и влияние легирования на места Mn на их формирование. В отличие от соединений с $x < 0.5$, обладающих большим магнетосопротивлением, манганиты, демонстрирующие ЗУ/ОУ упорядочение при низких температурах, изучались значительно слабее. Об экспериментальном открытии полосовых (stripes - страйпов) сверхструктур в манганитах впервые сообщалось в работах [368,370,385,386]. В экспериментах по электронной дифракции и высокоразрешающей микроскопии в ТЕМ для соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x=1/2, 2/3, 3/4$ при низких температурах (ниже T_{CO}) наблюдалась кристаллографическая сверхструктура с параметром, равным соответственно $2a, 3a, 4a$, (a – параметр решетки исходной кристаллографической структуры при комнатной температуре) [370,384-386]. Поскольку орбитальное упорядочение сопряжено с упорядочением деформированных октаэдров Mn^{3+}O_6 , то такое упорядочение решеточных дисторсий может быть хорошо зарегистрировано на изображениях в трансмиссионном электронном микроскопе на картинах электронной дифракции (ED) и высокоразрешающих изображениях (HREM), снятых вдоль оси c . На ED картинах, снятых при низких температурах, присутствие сверхструктуры проявляется наличием дополнительной системы рефлексов в позициях между главными брэгговскими пиками (рис. 6.1.8). Эти дополнительные рефлекс-сателлиты, относящиеся к сверхструктуре, могут быть индексированы в традиционной системе как волновой вектор q , равный $1/2a^*$ и $1/3 a^*$ (a^* — параметр обратной решетки) соответственно для соединений с $x=1/2$ и $x=2/3$, что соответствует удвоению или утроению решетки в реальном пространстве, как показано на рис. 6.1.9 на примере соединения с $x=2/3$.

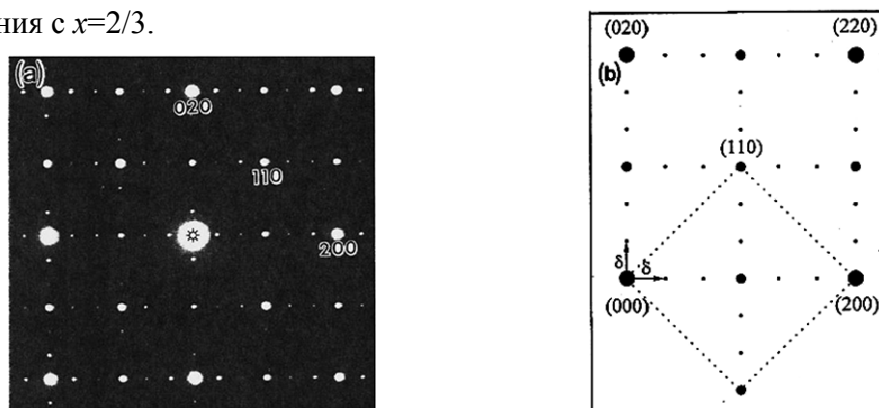


Рис. 6.1.8. (а) Электронно-дифракционная картина, полученная от зоны с нормалью $[001]$, для образца $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ при 95 К. Присутствие свехструктурных рефлексов с волновым вектором $(1/3,0,0)$ или $(0,1/3,0)$ очевидно. (b) схематическое представление картины ED, демонстрирующее положение сверхструктурных пиков. Элементарная ячейка, соответствующая кубической структуре перовскита с решеточным параметром $3.9 \text{ \AA}$, показана пунктирными линиями [386].

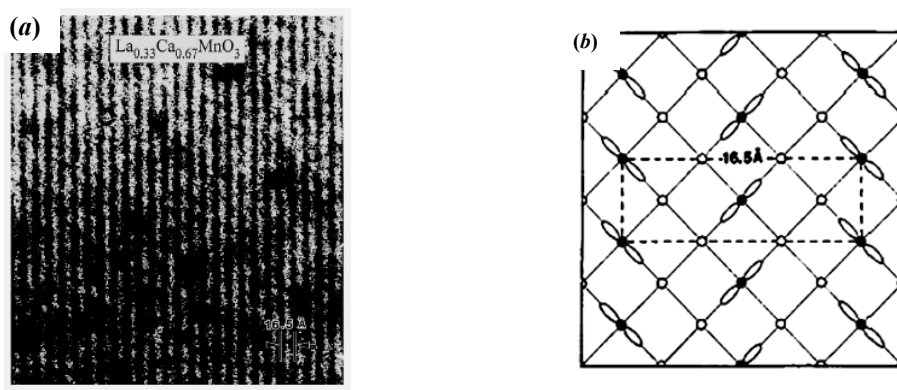


Рис. 6.1.9. (a) HREM изображение, полученное при 95 K, и (b) схематическое представление картины зарядового и орбитального упорядочения Mn^{4+} (открытые кружки) и Mn^{3+} (сплошные кружки) в реальном пространстве, демонстрирующее страйповую сверхструктуру с периодом 16.5 Å для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$. Ориентационное упорядочение $d(z^2)$ -орбиталей ионов Mn^{3+} также показано. Пунктирные линии показывают элементарную ячейку сверхструктуры [386].

Полученные в [385,386] HREM изображения не обладали хорошим атомным разрешением из-за механической нестабильности образцов при низкой температуре и, как следствие, не давали деталей структурного упорядочения. Фактически до сих пор достоверно не определена последовательность Mn^{3+} и Mn^{4+} цепочек в страйповой структуре (чередование $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}\text{-Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}\text{-Mn}^{4+}\text{-Mn}^{4+}$ или $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}\text{-Mn}^{4+}\text{-Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}\text{-Mn}^{4+}$ в соединении с $x=2/3$ [20,373]). Как отмечалось выше, полосовые сверхструктуры наблюдаются при "соизмеримых" составах, т.е. когда концентрации ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} (числа x и $(1-x)$) относятся друг к другу как первые числа натурального ряда. При "несоизмеримых" составах, считается, что происходит распад на домены с ближайшими стабильными составами. Например, в [370] наблюдалось, что при $x=5/8$ система распадается на домены с $x=2/3$ и $x=1/2$, занимающими 75 % и 25 % объема соответственно. При этом на ED картинах по-прежнему наблюдаются рефлексы-сателлиты в положениях между основными брегговскими пиками. Согласно [386], для серии составов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x \geq 0.5$ величина q -вектора, характеризующего эти сателлитные рефлексы, пропорциональна $(1-x)$, т.е. концентрации Mn^{3+} ионов. Для ряда манганитов с соотношением $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}=1$ наблюдалось исчезновение полосовой структуры при приложении магнитного поля или давления определенной величины [371].

Зарядовое упорядочение и его влияние на магнитные и электротранспортные свойства изучались главным образом для соединений с $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}=1$, являющихся пограничными между основными ФМ- и АФМ-состояниями в фазовых диаграммах [22,372,387-390]. К таковым относятся, например, $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ для La-Ca-Mn-O и $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ для Pr-Sr-Mn-O-систем. Было показано, что в этих соединениях существует

тесная взаимосвязь спинового, зарядового и орбитального упорядочений, определяющих результирующие магнитные и транспортные свойства, которая до сих пор недостаточно хорошо понята. Следует подчеркнуть, что эти соединения представляют особый случай, потому что конкуренция между двумя состояниями - ФМ с металлической проводимостью и ЗУ АФМ со свойствами изолятора - происходит в узкой области фазовой диаграммы вблизи $x=0.5$ ($Mn^{3+}/Mn^{4+}=1$). Присутствие фазового разделения, т. е. присутствие значительной доли ФМ-кластеров в основной АФМ-фазе [391], которое является типичным для таких «граничных» соединений, препятствует изучению влияния внешних воздействий на ЗУ и ОУ упорядочения в чистом виде. Более того, эти пограничные составы очень чувствительны к содержанию кислорода [387,392], и даже незначительная его вариация или малое изменение в соотношении катионов La/Ca или Pr/Sr могут приводить к сдвигу вдоль фазовой диаграммы, переводя таким образом систему из дырочно-допированной части фазовой диаграммы в электронно-допированную и наоборот. В [392] для La-Ca-Mn-O системы было проведено исследование малых отклонений в соотношении Mn^{3+}/Mn^{4+} вокруг $Mn^{3+}/Mn^{4+}=1$ и было продемонстрировано колоссальное изменение результирующих магнитных и электротранспортных свойств.

Полосовые структуры в манганитах не были предсказаны теоретически, а были обнаружены экспериментально, и механизмы их образования и влияние их на физические свойства манганитов до сих пор не известны. Сама природа происхождения зарядово- и орбитально-упорядоченных фаз до сих пор является предметом дебатов [393,394]. Согласно некоторым недавним экспериментальным результатам [395,396], зарядовая разница между двумя различными Mn-местами (узлами в решетке) много меньше 1. Например, в $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ методом резонансного рассеяния синхротронного рентгеновского излучения [395] было подтверждено наличие марганца двух типов, при этом, как и ожидалось, вокруг одного из них наблюдалась локальная решеточная дисторсия. Однако зарядовая разница между этими двумя конфигурациями марганца составила только 0.16 электрона [395], что слишком далеко от состояний $3d^3$ и $3d^4$, принятых в ионной модели для Mn^{4+} и Mn^{3+} , соответственно. Как правильно отмечено в [393], чисто ионное представление может рассматриваться только как исходная точка и для более реалистичного представления необходимо учитывать $2p^6$ оболочку кислорода, т.е. гибридизацию состояний марганца с кислородом. Более того, вопрос, что движет ЗУ/ОУ упорядочением (формированием сверхструктур): ян-теллеровская дисторсия или орбитально-орбитальный (супер)обмен, все еще остается открытым [397]. Все это показывает, что нужны надежные экспериментальные данные, которые могли бы пролить свет на природу формирования страйповых ЗУ/ОУ сверхструктур.

Хотя считается, что зарядовое упорядочение вызвано в первую очередь сильным кулоновским взаимодействием среди носителей заряда, принадлежащих ближайшим соседям [398], обычно полагают, что оно всегда сопровождается орбитальным упорядочением $d(z^2)$ -орбиталей, принадлежащих ионам Mn^{3+} [367,399,400]. Существуют, в принципе, два различных механизма орбитального упорядочения. Во-первых, это взаимодействие вырожденных электронов с кристаллической решеткой [401,402], которое обычно рассматривается как эффект Яна-Теллера. Формирование сверхструктур, включая страйповые структуры, при помощи механизма упругих взаимодействий (кооперативное ян-теллеровское орбитальное упорядочение) рассматривалось в [403-405]. Второй механизм - это электронное сверхобменное взаимодействие [406,407], которое может приводить как к орбитальному, так и спиновому упорядочениям, и которое было вполне успешно применено для объяснения магнитных и орбитальных структур, например, в купратах [406]. При определяющей роли второго механизма, структурный переход (например, упорядочение решеточных дисторсий, существующих вокруг иона Mn^{3+}) является вторичным эффектом, вызванным электронным (сверх)обменом, а не прямыми ян-теллеровскими взаимодействиями. В случаях, когда каждый взаимодействующий центр системы является ян-теллеровским центром, оба эти механизма: сверхобменное взаимодействие и упругое взаимодействие посредством кристаллической решетки, ведут к идентичным орбитальным структурам [406]. Очевидно, оба эти механизма действуют в реальной системе, и вопрос об их относительной важности является все еще открытым, по крайней мере, для манганитов [405]. Как было отмечено в [405], для манганитов трудно найти случаи (экспериментальные условия), в которых последствия применения этих двух моделей дадут качественно различные структуры. Тем не менее, для разбавленных систем, каковыми являются легированные манганиты, особенно в области $x \geq 0.5$, в литературе сложилось мнение о наиболее важной роли упругих взаимодействий [405]. Следует уточнить, что термин «разбавленная система» означает, что не все 100 % ионов марганца являются ионами Mn^{3+} (с электроном e_g и соответствующей ян-теллеровской дисторсией, понижающей его энергию в орторомбическом окружении ионов кислорода), а среди них существуют не ян-теллеровские ионы Mn^{4+} (без электрона e_g). Термин легированная система применяется здесь по отношению к введению двухвалентного щелочно-земельного иона А к исходному $LnMnO_3$ соединению, обеспечивающему появление ионов Mn^{4+} в соединениях $La_{1-x}A_xMnO_3$ в количестве, равном x . Как подчеркивается в [405], мнение о наиболее важной роли упругих взаимодействий для орбитального упорядочения основано лишь на том, что такие взаимодействия являются обычно дальнедействующими и анизотропными (им присуще растяжение в определенных направлениях и сжатие в

других), поэтому они обеспечивают эффективный механизм формирования страйповой структуры, а также определяют их орбитальную структуру. Такой механизм может привести к формированию страйповых структур в материалах-изоляторах [405]. Обменные взаимодействия считали менее эффективными, поскольку они короткодействующие. Однако сами же авторы [405,406] отмечают, что вопрос о том, какой механизм является лидирующим, остается открытым и требует проведения дополнительных исследований. Подходящее легирование примесными элементами на места марганца могло бы быть эффективным ключевым экспериментом для выяснения роли этих двух механизмов для стабилизации или дестабилизации страйповой структуры.

Легирование на места Mn действительно рассматривается как один из наиболее эффективных способов выявления главных факторов, воздействующих на ЗУ/ОУ упорядочение в этих материалах [22], поскольку оно вводит изменения в ключевой Mn^{3+} -O- Mn^{4+} структурный элемент, ответственный за взаимосвязь между ионным, орбитальным и спиновым упорядочениями (и в конечном счете, за уникальные свойства манганитов). Достаточно большое количество работ было посвящено изучению легирования на места Mn в соединениях $R_{1/2}A_{1/2}MnO_3$, т.е. с соотношением $Mn^{3+}/Mn^{4+}=1$ (см., например, [22,389, 408–412]). Такое легирование в небольшом количестве определенными элементами M приводило в ряде случаев к радикальным изменениям физических свойств манганитов $R_{1/2}A_{1/2}Mn_{1-y}M_yO_3$. Например, переход изолятор-металл был найден для систем $Rg_{1/2}Ca_{1/2}M_{1-y}Cr_yO_3$ [408] и $Nd_{1/2}Ca_{1/2}M_{1-y}Cr_yO_3$ [411] в широкой области легирования $0.02 \leq y \leq 0.07$, т.е. эти соединения в своем основном состоянии уже были ферромагнетиками с металлической проводимостью. Однако механизм такого радикального воздействия Cr на зарядовое упорядочение в этих материалах остается не выясненным. Как отмечалось выше, большинство соединений с $Mn^{3+}/Mn^{4+}=1$ являются пограничными между основными ФМ- и АФМ-состояниями в фазовых диаграммах x [372,387-390]. Чувствительность пограничных соединений к кислородному содержанию, когда малая вариация в кислородном содержании (или R/A катионном соотношении) может привести к сдвигу из дырочно-допированной части фазовой диаграммы в электронно-допированную и наоборот, а также наличие фазового расслоения (заметной ФМ компоненты в АФМ фазе) затрудняет понимание воздействия легирования на ЗУ/ОУ состояние в чистом виде.

С этой точки зрения, электронно-легированные манганиты $La_{1-x}A_xMnO_3$ с $x > 0.5$ менее критичны к вариации по кислороду и влиянию фазового расслоения, так как они располагаются глубже от границы (ФМ/АФМ) на фазовой диаграмме. Однако в случае манганитов $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($x > 0.5$) влияние легирования на места марганца до сих пор

систематически не изучались. Существуют только отдельные работы, посвященные таким исследованиям, причем они были проведены в основном только на празидимовой системе $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [389,408,412]. В [408] изучалось замещение мест Mn элементами Cr, Co, Ni и Ru в $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ для случая $x=0.6$. Было найдено, что в этом соединении Cr и Ru вызывают фазовый переход изолятор-металл, в то время как легирование Co и Ni в тех же количествах не вызывало такого перехода. Все это показывает возможность колоссальной модификации фазовой диаграммы манганитов путем легирования их на места Mn^{3+} . Легирование малыми количествами различных элементов на места Mn может вести к значительному изменению физических свойств манганитов, подобно изменениям, которые могут быть вызваны приложением магнитного поля [413] или давления [371]. Все эти явления, по-видимому, тесно взаимосвязаны, и изучение легирования на места Mn может играть ключевую роль в их понимании. Для La-Ca-Mn-O системы можно отметить работу [390], где было показано, что легирование в больших количествах хромом ($\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$) приводит к подавлению зарядового упорядочения и появлению небольшого магнетосопротивления, хотя такое легирование и не вызывало перехода в ферромагнитное металлическое состояние. Однако, никакого систематического изучения влияния легирования на места Mn на формирование страйповой ЗУ/ОУ сверхструктуры в $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($x=2/3, 3/4$) соединениях методами ТЕМ, позволяющими непосредственно наблюдать формирование сверхструктуры в реальном пространстве и изучать ее особенности, не проводилось, тогда как такие исследования могли бы привести к значительно лучшему пониманию данных явлений. Для этих соединений также оставалась невыясненной роль легирования на их результирующие физические свойства, такие как температура перехода в зарядово-упорядоченное состояние, намагниченность и электросопротивление.

Постановка задачи исследования манганитов. В настоящей работе была поставлена задача на базе исходного $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ соединения провести комплексное исследование влияния легирования на места марганца (т.е. легирования ключевого структурного элемента $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$) различными примесными элементами (Fe, Cu, Ni, Ga, Mg, Cr, Ru) с разным заполнением электронной d -оболочки на формирование зарядово- и орбитально-упорядоченной сверхструктуры, температуру перехода в зарядово-упорядоченное состояние, а также результирующие магнитные и электрические свойства. При этом были поставлены и решены конкретные задачи исследования:

- (i) определение доминирующего фактора (ян-теллеровская дисторсия вокруг октаэдра Mn^{3+} или электронное орбиталь-орбитальное обменное взаимодействие), ответственного за формирование и стабилизацию страйповой сверхструктуры;
- (ii) выявление микроструктурных особенностей сверхструктуры в легированных соединениях и определение ее параметра;
- (iii) выявление закономерностей влияния легирования на температуру перехода в зарядово-упорядоченное состояние, а также на магнитные и электрические свойства.

За исходную систему было выбрано соединение $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, обладающее при низких температурах страйповым ЗУ/ОУ упорядочением - сверхструктурой с решеточным параметром, соответствующим утроению a -параметра кристаллической решетки [385,386]. Такой выбор был обусловлен следующими причинами. Это соединение расположено в глубине фазовой диаграммы, т.е. далеко от границы раздела между ФМ и АФМ фазами, что делает ее не очень критичной к каким-либо малым вариациям в содержании кислорода или в катионных соотношениях La/Ca и Mn/Ca . Во-вторых, по той же причине ее удаленности от ФМ/АФМ границы в ней должно быть пренебрежимо мало фазовое расслоение [390], что позволяет изучать зарядово-орбитальное упорядочение в чистом виде, т.е. исследовать влияние легирования на структурные и физические свойства системы, находящейся практически в чистом АФМ ЗУ/ОУ состоянии. Предполагалось производить легирование на места Mn элементами с разным заполнением электронной d -оболочки (Fe, Cu, Ni, Ga, Mg, Cr, Ru) и принимающих различную валентность при замещении марганца в структуре перовскита, а также разную расположенность к появлению эффекта Яна-Теллера в кристаллическом поле перовскита.

В качестве методов исследования была выбрана электронная микроскопия ТЕМ (электронная дифракция с возможностью сканирования по температуре и HREM изображения при комнатной и низких температурах), позволяющая непосредственно наблюдать сверхструктурные переходы с температурой, а также исследовать особенности сверхструктурной модуляции при легировании. Исследовалось также влияние такого легирования на температуру ЗУ упорядочения и электрические и магнитные свойства данной системы. Катионное соотношение, концентрация и распределение примесей контролировались методом локальной дисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) непосредственно *in situ* в ТЕМ. Кислородное содержание контролировалось методом йодометрии.

6.2. Влияние легирования на места марганца на формирование зарядово- и орбитально-упорядоченных сверхструктур и результирующие магнитные и электрические свойства $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ манганита [414-419,435,436].

6.2.1. Композиционная и структурная характеристика исследуемых манганитов.

Для выполнения поставленных в работе задач методом твердотельной реакции (см. раздел 2.1) были приготовлены поликристаллические (керамические) образцы $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ (M: Fe, Ni, Ga, Cu, Mg, Cr, Ru и $0 \leq y \leq 0.07$), которые в первую очередь были структурно и композиционно охарактеризованы с помощью порошковой рентгенографии (XRD) на автоматизированном дифрактометре Philips с $\text{Cu K}\alpha$ излучением [414-418]. XRD исследования показали, что все изученные соединения были однофазными и имели орторомбическую перовскитную структуру типа $Pbnt$ с параметрами решетки $a \approx b \approx \sqrt{2} a_p$ и $c \approx 2a_p$ (где $a_p \sim 3.9 \text{ \AA}$ – параметр решетки простого перовскита [386]). Пример полученных рентгенограмм для Cu-легированной системы приведен на рис. 6.2.1.1. Легирование любой из исследованных примесей (M: Fe, Ni, Ga, Cu, Mg, Cr, Ru) в количестве $0 \leq y \leq 0.07$ (в случае легирования Ni $0 \leq y \leq 0.1$) не приводило к формированию каких-либо вторичных фаз. Проведенный анализ рентгеновских данных не выявил каких-либо существенных изменений параметров решетки в результате легирования (рис. 6.2.1.2).

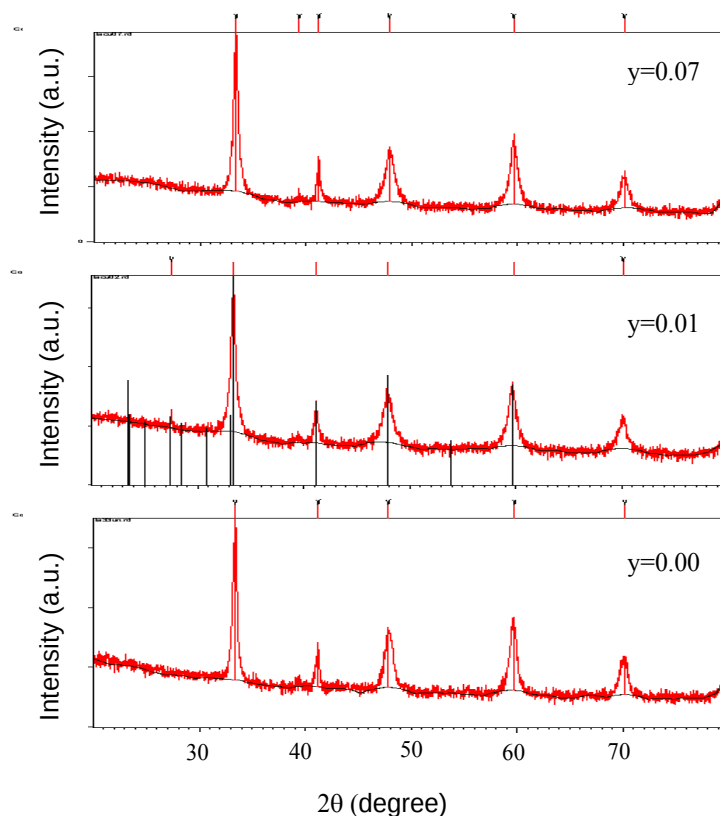


Рис. 6.2.1.1. Рентгеновские дифрактограммы, полученные для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ с величиной $y=0, 0.01$ и 0.07 . Излучение $\text{Cu K}\alpha$.

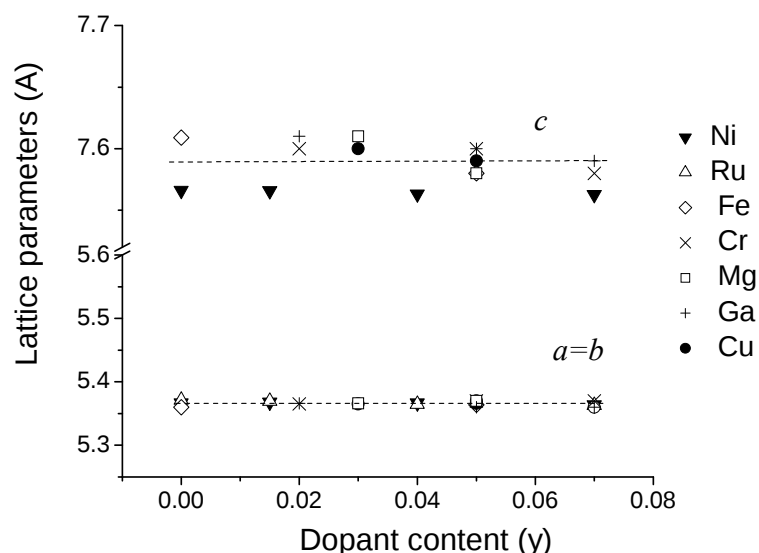


Рис. 6.2.1.2. Зависимость параметров решетки a , b и c от содержания легирующей примеси для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$.

Как обсуждалось в обзоре (раздел 6.1), важнейшими параметрами зарядового упорядочения в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ являются определяющие пропорцию $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ катионное соотношение La/Ca и содержание кислорода [22]. Поэтому представлялось важным проверить точное соответствие полученного химического состава номинальному на локальном уровне. Такой статистический микроанализ был проведен *in situ* в STEM методом EDX с малой пробой (1-2 nm) [414-419]. Анализировалось соотношение катионов $\text{La}:\text{Ca}:\text{Mn}:\text{M}$ и распределение легирующей примеси внутри отдельного зерна и среди 40-50 различных зерен для каждого образца. Полученные статистические данные такого EDX анализа подтвердили отсутствие вторичных фаз на микроуровне и хорошее соответствие химического состава номинальному $\text{La}:\text{Ca}:\text{Mn}:\text{M}=1/3:2/3:(1-y):y$. Также экспериментально было подтверждено однородное (регулярное) распределение примесного элемента по образцу для всех исследованных легированных систем с уровнем легирования $y \leq 0.07$. Вариации содержания примеси в различных точках в пределах отдельного зерна не превышали 3% от номинальной величины, что практически соответствовало точности метода. Слегка большая вариация (5-7 % от номинальной величины) в содержании легирующей примеси была обнаружена среди различных зерен. Среднее значение содержания легирующего элемента M в зернах было близко заданной величине y . Дополнительно методом EDX (с пробой <1 nm) *in situ* в STEM было проведено статистическое исследование композиционного состава не менее 30 границ зерен в каждом исследованном образце для каждой легированной системы. Оказалось, что из всего ряда исследованных примесных элементов только Cu сегрегирует в ГЗ. На рис. 6.2.1.3 приведена типичная зависимость изменения концентрации Cu в направлении

перпендикулярном плоскости границы. Концентрация Cu в границах в 1.8-2.0 раза превышала содержание меди в ближайших зернах, образующих эту границу, при этом Cu сегрегировала только в очень узкой области ~ 1.5 nm по обе стороны от границы.

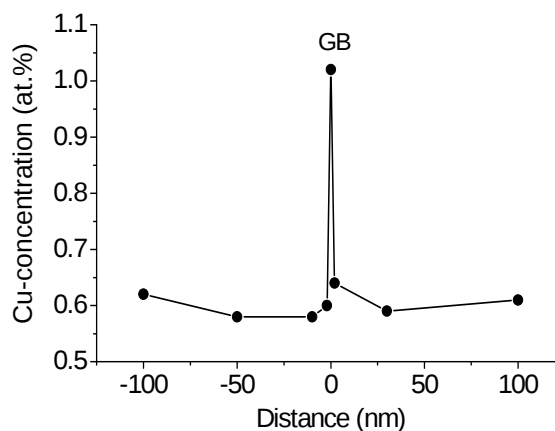


Рис. 6.2.1.3. Типичный сегрегационный профиль меди, полученный при измерении концентрации меди поперек границы зерна в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y=0.05$).

Содержание кислорода в образцах контролировалось йодометрическим титрованием подобно [193]. Содержание кислорода в нелегированном и легированных образцах с малой концентрацией примеси ($0 < y \leq 0.03$) было очень близким к номинальному значению 3.0, в то время как в ряде случаев для больших степеней легирования ($y > 0.04$) был обнаружен небольшой дефицит кислорода (таблица 6.2.1.1), который учитывался в дальнейшем при анализе полученных экспериментальных результатов.

Таблица 6.2.1.1. Результаты йодометрического титрования образцов $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.07$).

Легировующая примесь (M)	Содержание легировующей примеси (y)	Содержание кислорода (3- δ)
Fe	0.00	2.996
	0.04	2.993
	0.05	2.994
Ni	0.00	2.996
	0.015	2.998
	0.03	2.990
	0.07	2.957
Ga	0.00	2.996
	0.03	2.987
	0.05	2.950
Mg	0.00	2.996
	0.03	3.00
	0.05	2.993
Cu	0.00	2.98
	0.01	2.975
	0.04	2.97
	0.07	2.95

Таким образом, для всех исследованных легированных систем проведенная в работе композиционная и структурная характеристика образцов показала

- (i) отсутствие вторичных фаз,
- (ii) хорошее соответствие катионного соотношения номинальному,
- (iii) однородное (регулярное) распределение примесей в кристаллической решетке манганита,
- (iv) близкую к полной степень окисления (~ 3.0) при малом уровне легирования ($y \leq 0.03$) для всех исследованных легирующих элементов и небольшое отклонение от нее в ряде случаев при большей степени легирования ($y > 0.04$), которое учитывалось при анализе полученных результатов.

Характеризация легирующих примесей. Одной из критических проблем в понимании эффектов легирования на структурные, магнитные и электронные свойства манганитов является валентность легирующего элемента в решетке манганита при замещении Mn, которая определяет результирующее соотношение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Легирование на места марганца производилось в основном примесями переходных металлов с различным заполнением d -оболочки (таблица 6.2.1.1). В первую очередь изучалось влияние легирования железом на зарядовое упорядочение, поскольку согласно [420,421] железо замещает марганец как ион Fe^{3+} , который изовалентен иону Mn^{3+} , имеет одинаковый с ним радиус, является магнитным со спином $S=5/2$, но не ян-теллеровским катионом и не участвует в двойном обмене [420,421]. Влияние легирования железом на магнитные и электрические свойства изучалось главным образом в дырочно-допированных манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x=0.3$ и 0.25) [420,422]. Было показано, что в этих материалах Fe^{3+} замещает Mn^{3+} и не поддерживает ферромагнитное взаимодействие, а также двойной обмен в паре $\text{Fe}^{3+}\text{—Mn}^{4+}$. В наших исследованиях легирование Fe^{3+} сравнивалось с легированием диамагнитной примесью галлия. Диамагнитный ион Ga^{3+} имеет полностью заполненную электронную d^{10} оболочку и $S=0$, является изовалентным иону Mn^{3+} и не является ян-теллеровским катионом. Исследовалось также легирование Cr. Легирование Cr рассматривалось для ряда манганитов [423,424]. Авторы пришли к заключению, что Cr входит в них как ион Cr^{3+} с $3d^3$ электронной оболочкой с $3t_{2g}$ электронами и спином $3/2$. Например, эксперименты по нейтронной порошковой дифракции на соединении $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ показали, что Cr находится в трехвалентном состоянии, замещая Mn^{3+} , и является изoeлектронным Mn^{4+} иону с $3d^3$: $3t_{2g}^3$ электронами [423]. Согласно [425] Cr^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^0$) является химически стабильным в манганитах и электроны проводимости e_g от марганца не могут двигаться на места Cr, т.е. места Cr служат как неподвижные вакантные e_g орбитали.

Легирование 3-х валентными примесями сравнивалось с легированием 2-х валентными примесями Ni, Cu. Специальные измерения, проведенные методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и электронного парамагнитного резонанса (EPR) на легированных никелем (LaSr)MnO₃ [426] и (LaCa)MnO₃ [427] образцах показали, что ионы никеля находятся в обоих соединениях в двухвалентном состоянии с высокой спиновой конфигурацией. Более того, методом рентгеновской адсорбционной спектроскопии в [428] было показано, что валентное состояние сдвигается от Ni³⁺ в LaNiO₃ к Ni²⁺ в LaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₃ и существует гибридизация между состояниями 3*d* никеля и 2*p* кислорода. Последнее обстоятельство также указывает на высокую спиновую конфигурацию ионов Ni²⁺. Высокая спиновая конфигурация иона Ni²⁺ означает электронное состояние 3*d*⁸: *t*_{2*g*}⁶*e*_{*g*}² с двумя *e*_{*g*} электронами: *d*(*x*²-*y*²) и *d*(*z*²). Как будет показано ниже, полученное нами поведение зависимости температуры Вейсса $\theta(y)$ от концентрации легирующей примеси *y* также подтверждает косвенно то, что Ni в рассматриваемой La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}Ni_yO₃ системе обладает магнитным моментом. Поскольку состояние с валентностью 3+ для меди является крайне редким [420], анализируя полученные результаты, аналогично [420], мы исходили из валентности 2+ в соединении La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}Cu_yO₃.

Более сложный случай представляет легирование Ru. В ряде работ авторы приходят к заключению, что Ru входит в манганиты преимущественно как Ru⁵⁺ с 4*d*³ заполнением электронной оболочки (4*t*_{2*g*}³ электрона) и спином 3/2 [429,430]. Методом адсорбционной рентгеновской спектроскопии для соединения Sr₂Mn_{0.5}Ru_{0.5}O₄ была найдена средняя валентность марганца, равная 3.1, а рутения - 4.9 [429]. Это показывает, что легирование рутением приводит к уменьшению валентности Mn, в то время как валентность Ru увеличивается по сравнению со случаями Mn(IV) и Ru(IV) в нелегированных соединениях [429]. Авторы [430], основываясь на измерениях термоэдс для соединений Sm_{0.2}Ca_{0.8}Mn_{1-x}Ru_xO₃, в которых легирование Ru вызвало переход в ФМ металлическое состояние, также приходят к заключению, что Ru в этом соединении главным образом пятивалентный Ru(V). Суммарная характеристика электронной структуры используемых в работе примесей, из которой мы исходили при анализе экспериментальных данных, приведена в таблице 6.2.1.2. В работе в ходе исследования магнитных свойств и параметров возникающих сверхструктур проводилась дополнительная проверка соответствия взятых валентностей и электронной структуры *d*-оболочки примесных ионов получаемым параметрам и магнитному поведению, которая будет приведена по ходу изложения экспериментальных результатов.

Таблица 6.2.1.2. Ионный радиус и электронная структура легирующих примесей.

Легирующая примесь	Радиус, (Å)	Заполнение d -оболочки	Электронная структура	
			t_g – электроны	e_g – электроны
Fe ³⁺	0.64	$3d^5$	t_{2g}^3	$e_g^2: d(z^2), d(x^2-y^2)$
Ni ²⁺	0.69	$3d^8$	t_{2g}^6	$e_g^2: d(z^2), d(x^2-y^2)$
Cu ²⁺	0.72	$3d^9$	t_{2g}^6	$e_g^3: 2d(z^2), d(x^2-y^2)$
Ga ³⁺	0.62	$3d^{10}$	диамагнитный	
Mg ²⁺	0.66	$3d^0$	диамагнитный	
Cr ³⁺	0.63	$3d^3$	t_{2g}^3	e_g^0
Ru ⁵⁺	<0.67	$4d^3$	t_{2g}^3	e_g^0

6.2.2. Влияние легирования на T_{CO} , намагниченность и электросопротивление.

Исходное нелегированное соединение $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$. Хотя переход в 3У состояние и не является магнитным по своей природе, он хорошо отслеживается на температурной зависимости намагниченности в виде пика при температуре перехода в 3У состояние - T_{CO} . На рис. 6.2.2.1а показаны полученные нами [415] температурные зависимости намагниченности M для исходного $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ (далее LCMO) образца, измеренные в двух режимах: ZFC и FC (см. раздел 2.3.1) в приложенном магнитном поле с индукцией $B=1$ Т. Наблюдаемый пик намагниченности связан с переходом образца в состояние зарядового упорядочения и хорошо известен в литературе [369,390]. Полученная температура перехода $T_{CO}=272\pm 2$ К находится в хорошем соответствии с величиной T_{CO} , приведенной в литературе для синтезированных $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ поликристаллов. $T_{CO} \sim 260$ К была получена для $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ в [390]. $T_{CO} \sim 270$ К была найдена для $La_{0.33}Ca_{0.67}MnO_3$ методами синхротронной рентгенографии и порошковой нейтронной дифракции [369].

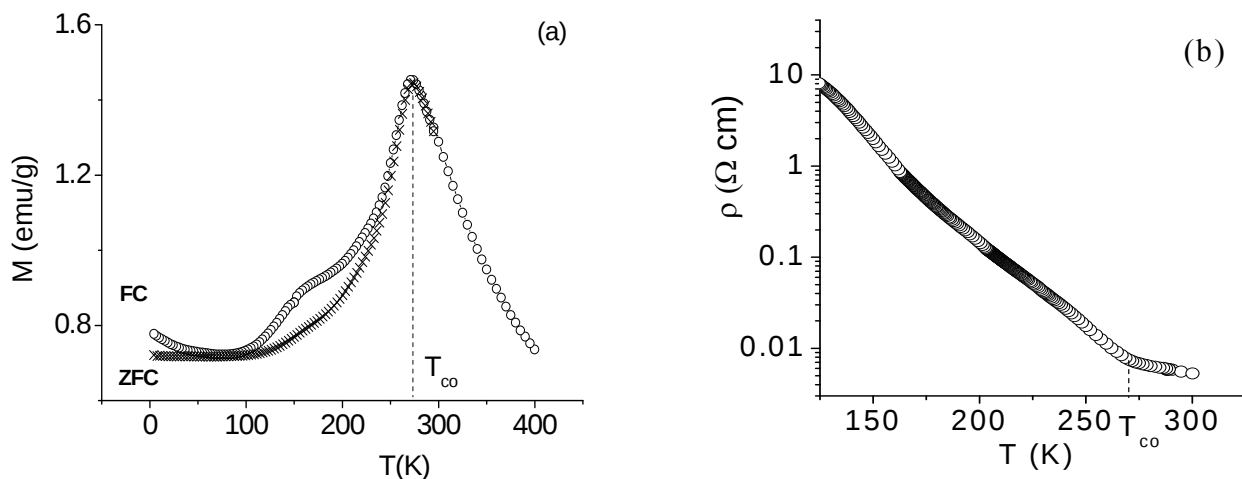


Рис. 6.2.2.1. Температурные зависимости намагниченности, измеренные в режимах FC и ZFC при $B=1$ Т (а) и удельного сопротивления (б) для $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$.

Как отмечалось в обзоре литературы, фазовые диаграммы системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [383,431] показывают, что основным состоянием соединения с $x=0.7$ при низких температурах является антиферромагнитное состояние с температурой Нееля $T_N \sim 170$ К. Присутствие небольшой магнитной необратимости между ZFC и FC намагниченностью и нелинейная зависимость $M(B)$ при $T < 240$ К отмечались ранее для $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ в [390]. Они объясняются присутствием кластеров, которые зарождаются при $T \sim 240$ К и могут сосуществовать с АФМ состоянием при более низких температурах. О сосуществовании малых ФМ кластеров спинов ионов Mn с антиферромагнитными 3У/ОУ упорядочением при низких температурах сообщалось в [391] для системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.53 < x < 0.65$). Для подтверждения того, что магнитное поведение $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ при $T < 240$ К связано с присутствием ФМ компоненты, измерялись зависимости $M(B)$ при изменении B от -5 Т до 5 Т, позволяющие определить остаточную намагниченность Δm (remanence magnetization) (рис. 6.2.2.2). Величина Δm определялась экстраполяцией наклона зависимости $M(B)$ от больших полей на $B=0$. Полученные ненулевые значения Δm согласуются с предположением о наличии малой ФМ компоненты, которая растет при уменьшении температуры (рис. 6.2.3.3). Однако следует отметить, что полученные значения Δm очень малы, и даже при 4.2 К, где они максимальны, величина $\Delta m \approx 0.07 \mu_B / \langle f.u. \rangle$ (магнетон Бора на формульную единицу) не превышает 0.3% от теоретического значения намагниченности насыщения. Это свидетельствует о пренебрежимо малой концентрации ФМ-кластеров относительно АФМ-фазы в исходном нелегированном соединении $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$.

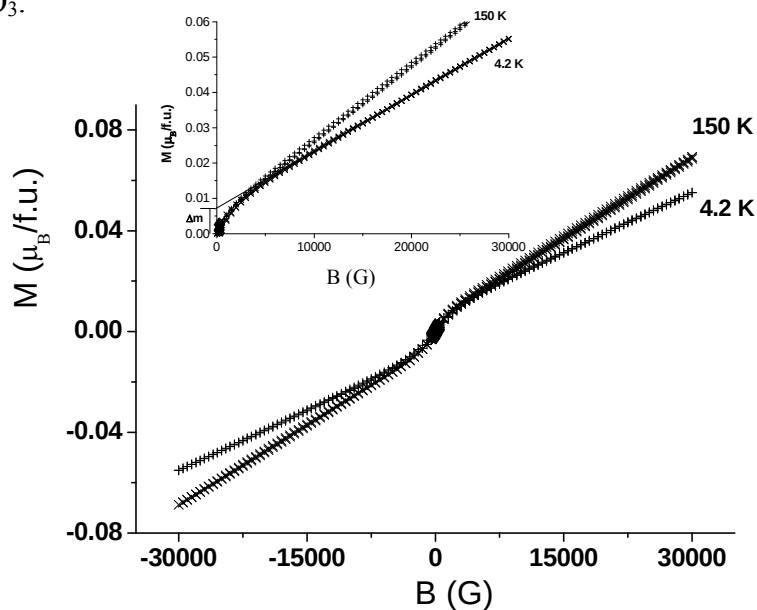


Рис. 6.2.2.2. Зависимости намагниченности от величины внешнего магнитного поля (кривые гистерезиса) для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ при температурах 4.2 и 150 К. На вставке: кривые намагниченности вблизи $B=0$. Остаточная намагниченность Δm определялась экстраполяцией наклона кривой $M(B)$ от больших полей на $B=0$.

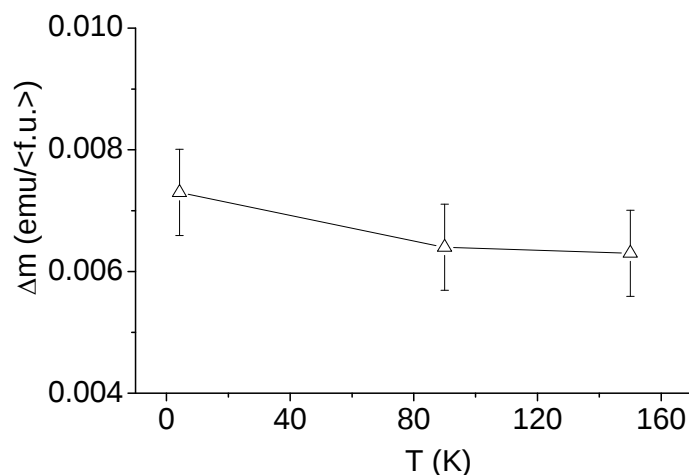


Рис. 6.2.2.3. Зависимость остаточной намагниченности Δm от температуры для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$.

В области парамагнитного поведения при $T > T_{CO}$, где ФМ флуктуации пренебрежимо малы, магнитная восприимчивость должна следовать закону Кюри-Вейсса:

$$\chi = \frac{M}{B} = \frac{C^*}{T - \theta}, \quad (6.2.2.1)$$

где C^* - постоянная Кюри-Вейсса, θ - температура Вейсса. Постоянная Кюри-Вейсса выражается через эффективное число p_{eff} магнетонов Бора и концентрацию магнитных ионов ($N = 1.74 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [432]):

$$C^* = p_{eff}^2 \mu_B^2 \frac{N}{3k_B}, \quad (6.2.2.2)$$

где k_B - константа Больцмана. Мы оценили температуру Вейсса θ из температурной зависимости B/M в температурной области $T > T_I > T_{CO}$, где выполняется закон Кюри-Вейсса (рис. 6.2.2.4).

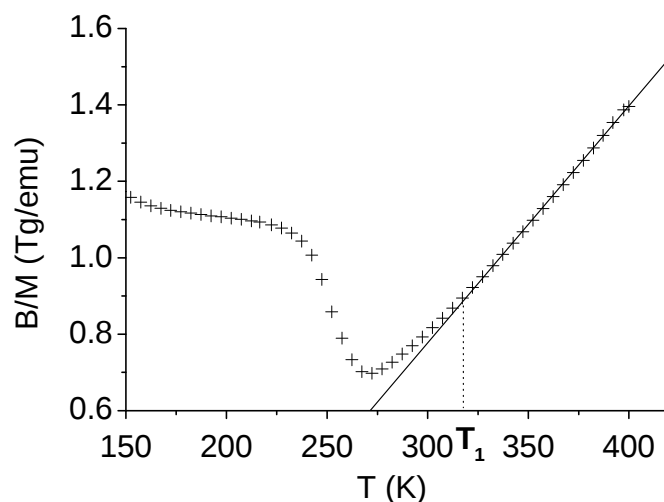


Рис. 6.2.2.4. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости B/M , измеренной при $B = 1 \text{ Т}$. Сплошная линия показывает соответствие закону Кюри-Вейсса.

Полученное положительное значение $\theta \approx 175$ К указывает на то, что в парамагнитной области доминирует ФМ обмен и ниже температуры $\theta \approx 175$ К основным магнитным состоянием должно быть ФМ состояние. В то же время, как упоминалось выше, из нейтронных исследований известно, что $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ при температурах ниже $T_N \sim 170$ К переходит в АФМ состояние [383,431]. Это противоречие объясняется тем, что АФМ упорядочение обусловлено ЗУ упорядочением, которое происходит при более высокой температуре ($T_{CO} \approx 272$ К), чем температура Вейсса ($\theta \approx 175$ К), и приводит к АФМ упорядочению при низких температурах.

Температурная зависимость удельного сопротивления нелегированного $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ показана на рис. 6.2.2.1b. Она подобна полученным ранее в [433] зависимостям $\rho(T)$ для данного соединения. Полупроводниковый характер зависимости $\rho(T)$ сохраняется во всем исследованном интервале температур 4.2-300 К, однако с понижением температуры начиная с T_{CO} происходит более быстрый рост удельного сопротивления, что связывается с изменением условий переноса заряда (прыжковый механизм [434]) между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} в результате зарядового упорядочения [431]. Значения T_{CO} , найденные из зависимостей $M(T)$, находятся в хорошем соответствии со значениями температуры, при которой начинается более резкий подъем сопротивления, а также с температурой появления сверхструктурных пиков на электроннограммах, как это будет показано ниже.

Влияние легирования. В работе исследовалось поведение намагниченности с температурой $M(T)$ для всех легированных систем [414-419,435,436]. Примеры $M(T)$ зависимостей для легированной Fe системы приведены рис. 6.2.2.5. На рис. 6.2.2.6 сравниваются зависимости $M(T)$ для разных легирующих элементов при одной концентрации $y=0.05$. Легирование железом смещает пик намагниченности на зависимости $M(T)$ в сторону меньших температур, при этом величина пика заметно понижается с увеличением содержания Fe (рис. 6.2.2.5). Подобное поведение $M(T)$ наблюдается для легирующих примесей: Fe, Ni, Ga, Cu, Mg (назовем их примесями группы А) во всей области легирования $0 \leq y \leq 0.07$, т.е. качественно характер зависимостей $M(T)$ в результате легирования не изменяется [414-419,435,436]. T_{CO} монотонно уменьшается с увеличением концентрации примеси y для всех примесей группы А (рис. 6.2.2.7a). Исключение составляет только система, легированная Cu, для которой наблюдается значительный дефицит кислорода для $y \geq 0.03$ (таблица 6.2.1.1).

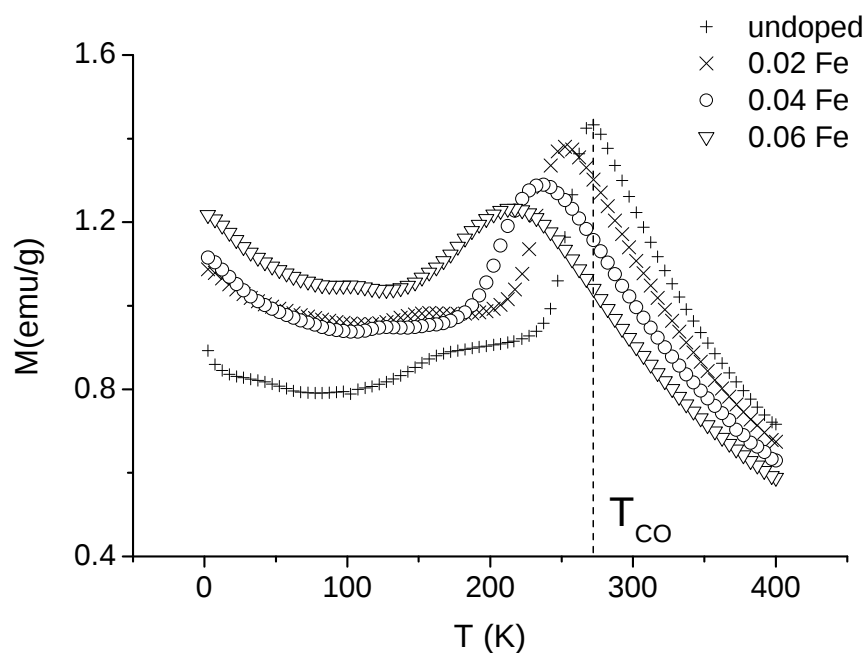


Рис. 6.2.2.5. Температурные зависимости намагниченности, измеренные при значении внешнего магнитного поля $B=1$ Т для Fe-легированной системы $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ для $y=0, 0.02, 0.04$ и 0.06 .

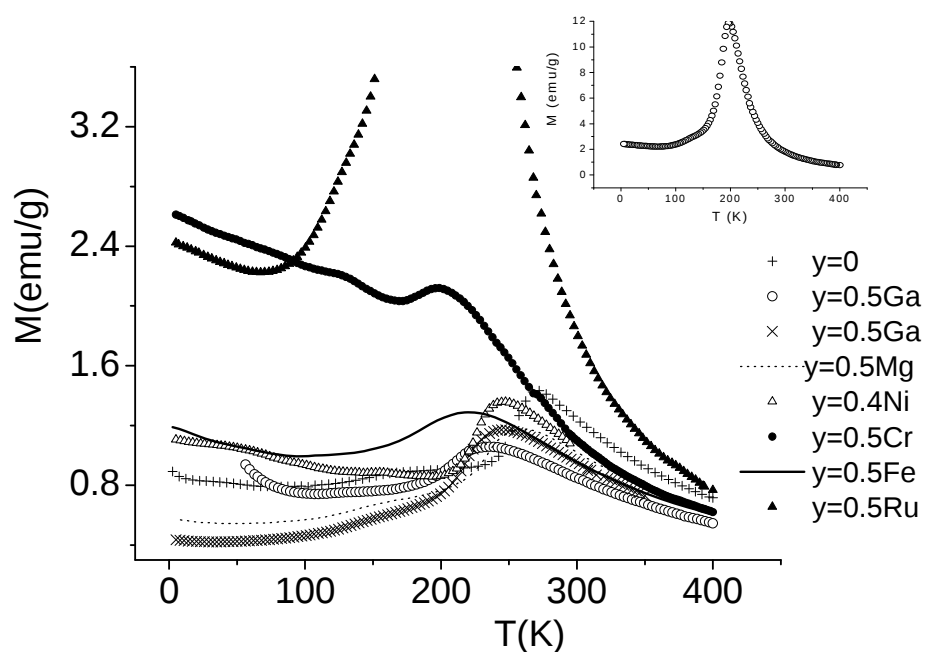


Рис. 6.2.2.6. Температурные зависимости намагниченности для системы $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$, легированной различными примесями М с $y=0.05$, измеренные при $B=1$ Т. На вставке показан полный вид зависимости $M(T)$ для случая легирования Ru ($y=0.05$).

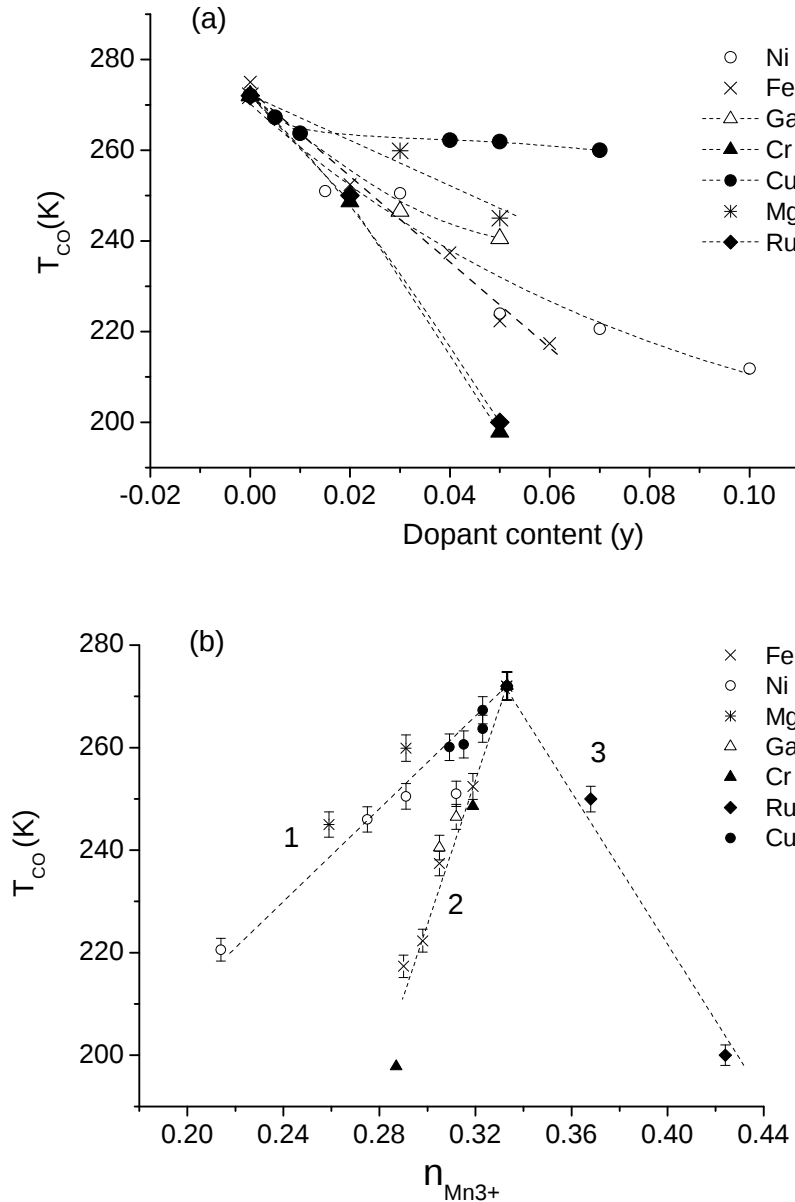


Рис. 6.2.2.7. Зависимости температуры зарядового упорядочения T_{CO} от концентрации y легирующего элемента М (а) и от относительной концентрации $n_{\text{Mn}^{3+}} = \text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+})$ ионов Mn^{3+} для системы $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ манганитов (b).

Случаи легирования Cr и Ru (условно отнесем эти примеси к группе В) отличаются от рассмотренных выше (рис. 6.2.3.8). Здесь при концентрациях примеси $0 \leq y \leq 0.05$ эффект легирования на $M(T)$ поведение и зависимость $T_{CO}(y)$ качественно подобен случаям примесей из группы А, т.е. легированные образцы по-прежнему показывают АФМ состояние при низких T , а T_{CO} монотонно понижается с концентрацией y (рис. 6.2.3.7a). Однако при большей степени легирования ($y=0.07$) Ru переводит систему в ФМ состояние с намагниченностью $\sim 1.8 \mu_B/\text{f.u.}$ (рис. 6.2.2.8a), составляющей приблизительно 50% от намагниченности насыщения, т.е. подавляет ЗУ/ОУ АФМ состояние. В случае же

легирования Cr с $y=0.07$ кривая намагниченности принципиально изменяется - исчезает пик, характеризующий T_{CO} , однако система не переходит в ФМ состояние, и уровень намагниченности остается низким (соответствует лишь 3.8% от теоретической величины намагниченности насыщения (рис. 6.2.2.8b)). Более того, имеющиеся в литературе данные [390] свидетельствуют о том, что даже образцы $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$ с большим содержанием Cr не переходят в ФМ состояние.

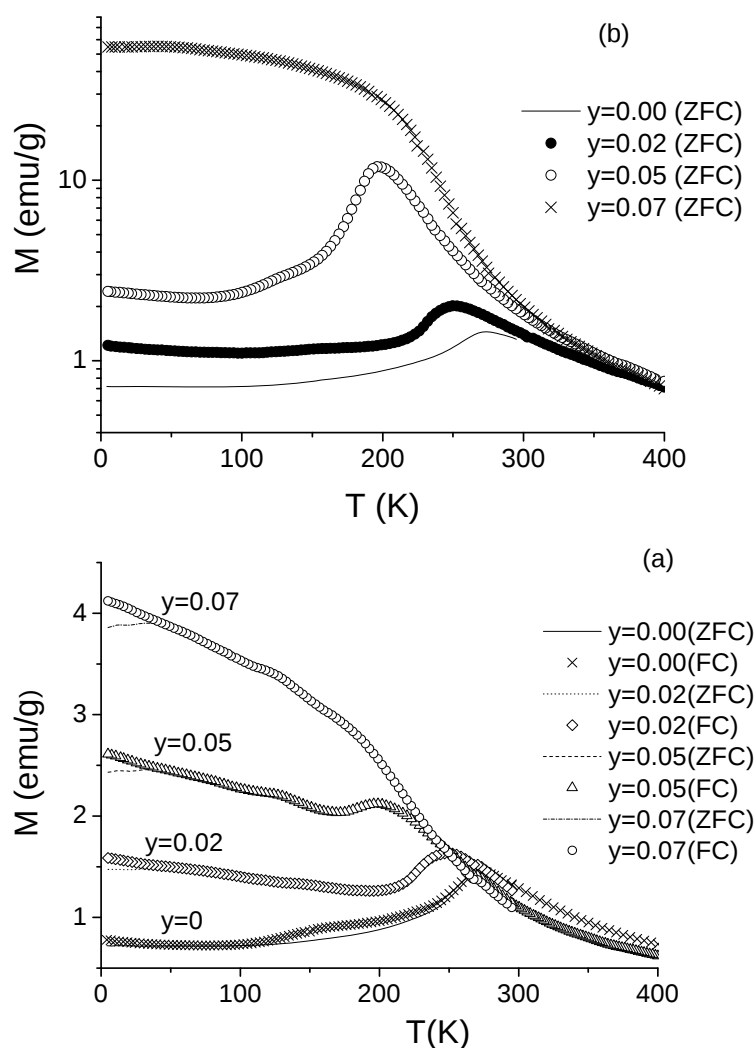


Рис. 6.2.2.8. Температурные зависимости намагниченности легированных систем $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ для $M=\text{Ru}$ (a) и $M=\text{Cr}$ (b), измеренные в режимах ZFC и FC при $B=1$ Т.

Легирование примесями группы А во всем интервале концентраций $0 \leq y \leq 0.07$ не увеличивает магнитную необратимость между ZFC и FC, а скорее даже уменьшают ее по сравнению с нелегированным образцом (пример для примесей Fe, Cu, Ni и Ga приведен на рис. 6.2.2.9). Как и в случае нелегированного образца, остаточная намагниченность в легированных системах была максимальной при низких температурах (см., например, случай Fe-легированного ($y=0.05$) образца на рис. 6.2.2.10).

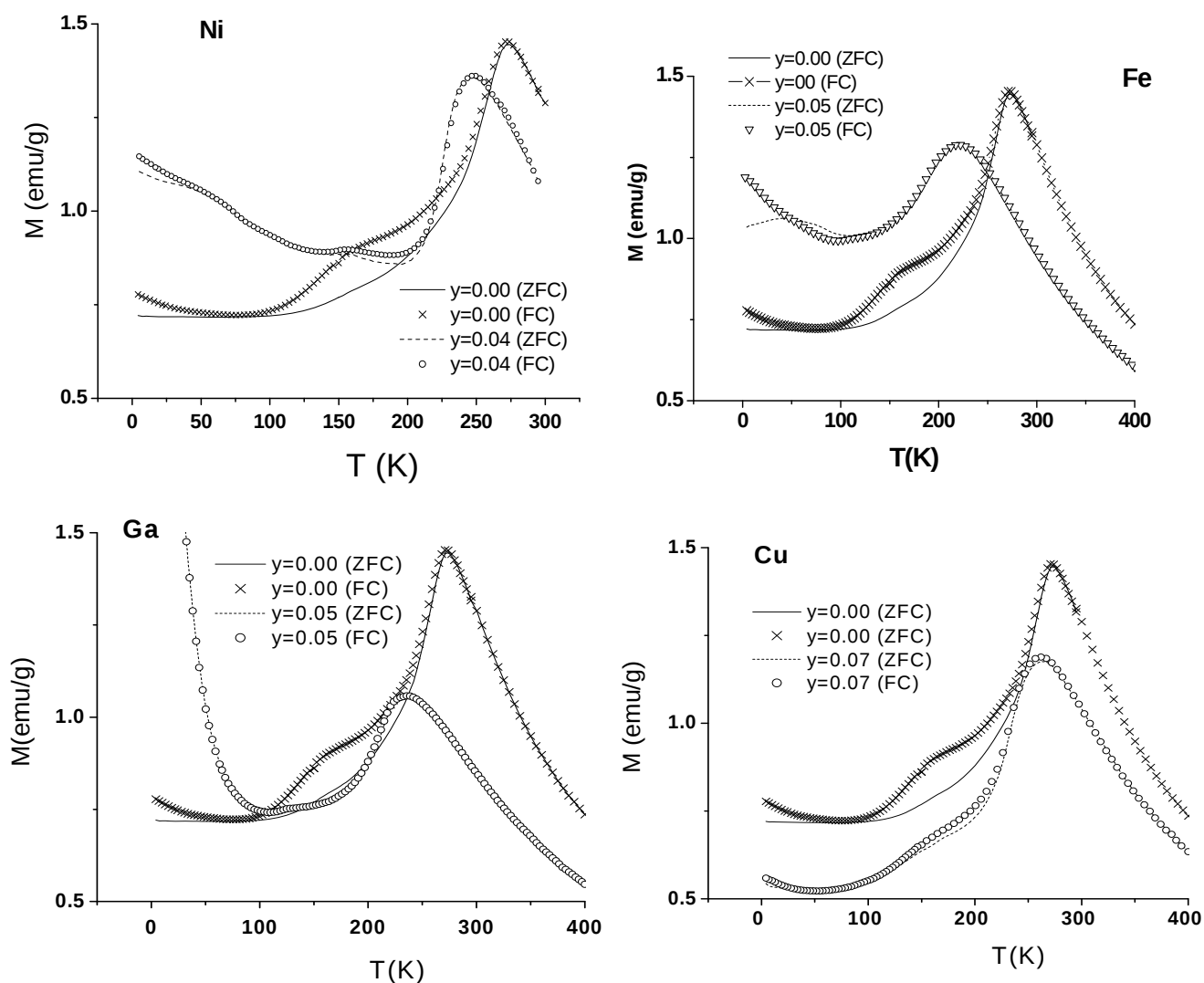


Рис. 6.2.2.9. Температурные зависимости намагниченности, измеренные в режимах FC и ZFC при $B=1$ Т для ряда легированных систем $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($M=\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Cu}$).

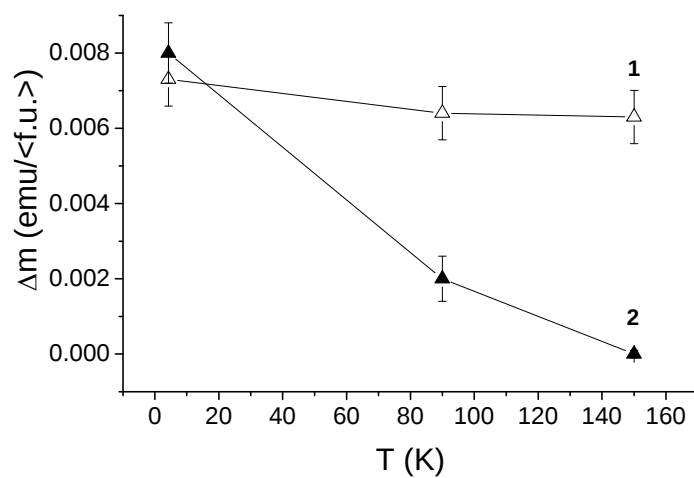


Рис. 6.2.2.10. Зависимости остаточной намагниченности Δm от температуры для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ (1) и $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ ($y=0.05$) (2).

Результаты измерений остаточной намагниченности при 5 К для ряда легированных систем показаны на рис. 6.2.2.11. При легировании примесями группы А ($M=\text{Fe, Ni, Ga, Cu, Mg}$) во всей области легирования $0 \leq y \leq 0.07$ и примесями группы В ($M=\text{Cr, Ru}$) с содержанием $0 \leq y \leq 0.05$ максимальная доля ФМ фазы не превышает 1.5% от величины намагниченности насыщения, т.е. остается малой величиной, которая в несколько раз ниже значений Δm для соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.5 \leq x \leq 0.6$), обладающих 3У/ОУ сверхструктурой при низких температурах [391]. Например, в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $x=0.55$ $\Delta m \approx 4\%$ от теоретического значения намагниченности насыщения [351]. Все это позволило нам изучать эффект легирования на формирование сверхструктур в «чистых» условиях, т.е. когда фазовое расслоение пренебрежимо мало.

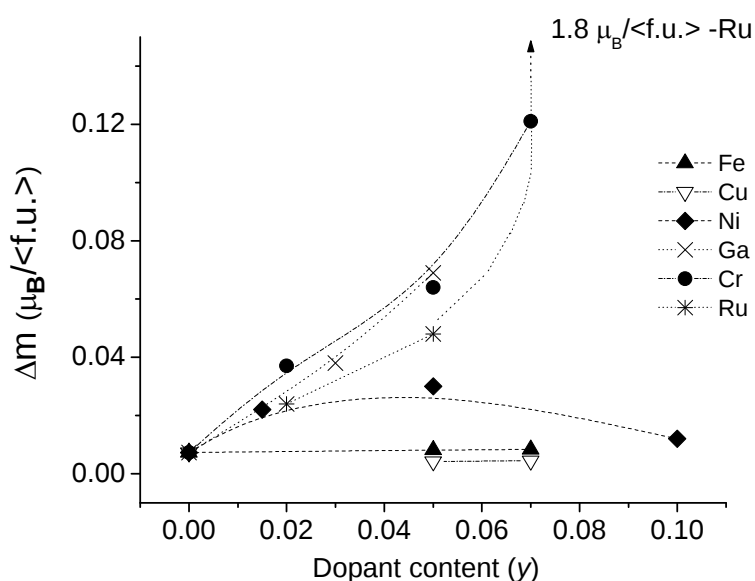


Рис. 6.2.2.11. Зависимости остаточной намагниченности Δm при 5 К от содержания легирующей примеси y для легированных систем $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$.

На рис. 6.2.2.12 приведены зависимости температуры θ , определенной из зависимостей $M(T)$ согласно соотношению (6.2.2.1), от концентрации легирующего элемента y для всех исследованных систем. Оказалось, что во всех случаях введение примеси приводит к монотонному изменению температуры θ с увеличением y . Для примесей из группы А θ монотонно понижается с увеличением y , в то время как введение примесей группы В приводит к монотонному увеличению θ . При этом добавка Cr слабо, а легирование Ru сильно воздействуют на величину θ .

Поскольку Ga^{3+} и Mg^{2+} являются диамагнитными примесями (см. таблицу 6.2.1.2), замещающими ионы Mn, то наблюдаемое понижение величины θ главным образом связано с уменьшением вклада в намагниченность от ФМ обмена между ионами Mn^{3+} и

Mn^{4+} , вызванного уменьшением концентрации ионов Mn^{3+} из-за их замещения ионами Ga^{3+} (Ga-легирование) или за счет увеличения доли ионов Mn^{4+} (Mg-легирование).

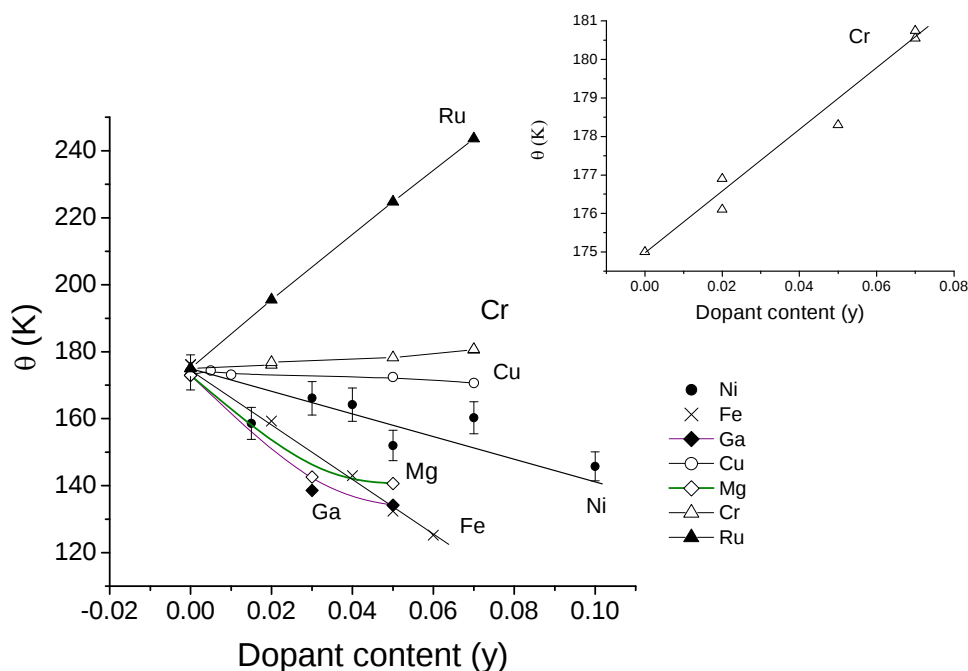


Рис. 6.2.2.12. Зависимость температуры Вейсса θ от содержания легирующей примеси y для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ манганитов. На вставке показана данная зависимость для Cr-легированной системы в увеличенном виде.

Более сильное понижение θ могло бы происходить от введения АФМ обмена между примесью и $\langle \text{Mn} \rangle$. Поскольку скорость понижения $\theta(y)$ при легировании Ni^{2+} и Cu^{2+} много меньше, чем для диамагнитных примесей (в том числе для диамагнитного Mg^{2+} с той же валентностью), то можно полагать, что обмен между ними и $\langle \text{Mn} \rangle$ имеет ФМ характер, но значительно слабее, чем ФМ обмен между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} . Тот факт, что в случае Cu- и Ni- легированных систем поведение зависимости $\theta(y)$ не коррелирует с таковыми для систем, легированных диамагнитными Ga^{3+} и Mg^{2+} , является косвенным подтверждением того, что медь входит в La-Ca-Mn-O систему с валентностью Cu^{2+} (а не как диамагнитный ион Cu^{1+}), а Ni^{2+} находится в высокой спиновой конфигурации.

Взаимодействие между Fe^{3+} и $\langle \text{Mn} \rangle$ носит скорее всего слабый АФМ характер. Проведенные нами оценки среднего обменного гейзенберговского интеграла в приближении модели среднего поля показали АФМ обмен для $J(\text{Fe-Mn}) \approx -22$ К и положительное связывание для $J(\text{Mn-Mn}) \approx 15.5$ К [414], что согласуется с литературными данными [422], где в системе $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ также был найден АФМ обмен между ионами Fe и Mn.

Принципиально другой характер воздействия на θ имеет легирование примесями группы В (Cr, Ru). Замещение Cr несколько повышает температуру θ , т.е. слегка увеличивает ФМ взаимодействие в системе по сравнению с нелегированным соединением. Cr явно вносит сильный ФМ обмен с ионами Mn, так как температура θ повышается с концентрацией Cr по сравнению со случаем легирования диамагнитным Ga, имеющим ту же валентность $+3$ и, следовательно, приводящим к одинаковому изменению средней валентности $\langle \text{Mn} \rangle$ (одинаково понижает концентрацию Mn^{3+}). Несомненно, Ru значительно увеличивает ФМ обмен в системе магнитных ионов Ru^{5+} - Mn^{3+} - Mn^{4+} . Это может происходить как за счет увеличения соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, так и за счет возможного доминирующего ФМ взаимодействия между Ru^{5+} и $\langle \text{Mn} \rangle$. Случай легирования Ru имеет особое значение, поскольку при этом был обнаружен фазовый переход в ФМ состояние (рис. 6.2.2.8a), инициированный легированием 7% Ru исходного соединения $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, расположенного далеко от АФМ/ФМ границы на фазовой диаграмме (см. рис. 6.1.5).

На рис. 6.2.2.12a приведены зависимости $\rho(T)$ для системы $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.06$), а на рис. 6.2.2.12b - зависимости $\rho(T)$ для всех легирующих примесей группы А при одной концентрации $y=0.05$. Характер зависимостей $\rho(T)$ для них не изменился по сравнению с температурным поведением удельного сопротивления, характерного для нелегированного образца, т.е. оставался типичным для ЗУ состояния при $T < T_{CO}$ (собственным значением T_{CO} для каждого легированного соединения). Ни одна примесь группы А не вызвала перехода изолятор-металл при увеличении концентрации примеси до $y=0.07$ (до 0.1 в случае Ni-легирования).

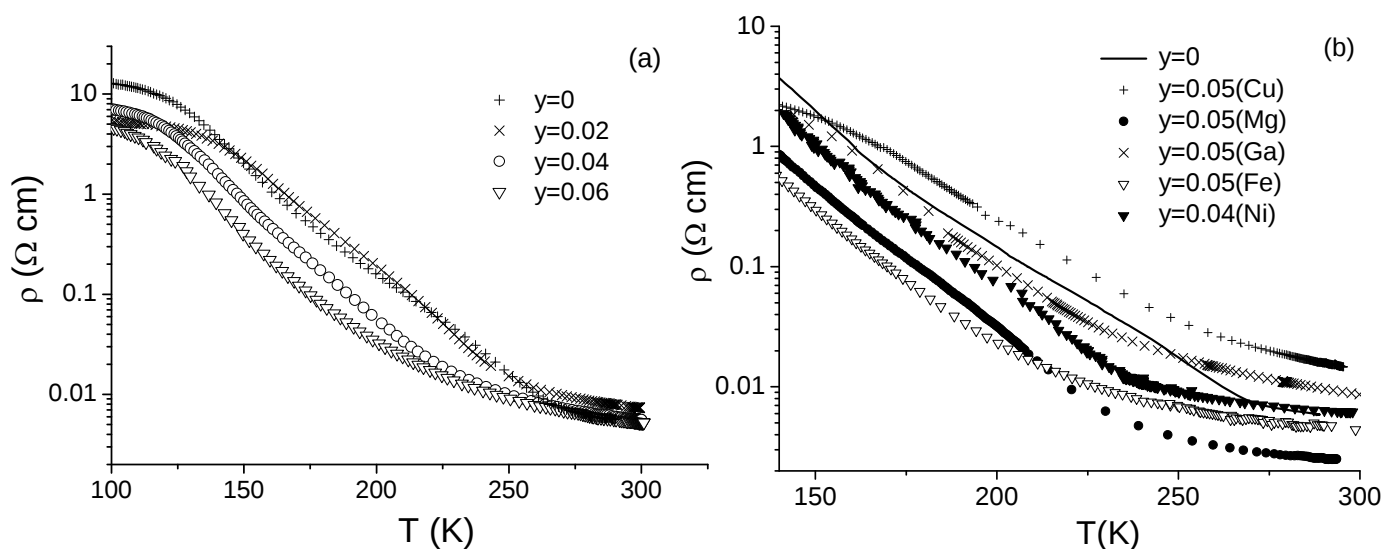


Рис. 6.2.2.12. Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ манганитов, легированных $M=\text{Fe}$ с $y=0, 0.02, 0.04, 0.06$ (a) и примесями группы А: $M=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Ga}, \text{Cu}, \text{Mg}$ с $y=0.05$.

Подобное поведение демонстрируют и системы, легированные Cr и Ru до концентраций $y \leq 0.5$ (рис. 6.2.2.13a,b). Концентрация же Ru $y=0.07$ понижает величину ρ на несколько (~ 8) порядков при низких температурах (рис. 6.2.2.13b). Хотя характер зависимости $\rho(T)$ и в последнем случае остается формально полупроводниковым, полученные низкие значения $\rho = 10^{-2} - 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ близки к критерию Мотта для «плохих» металлов [437], т.е. фактически происходит переход диэлектрик-металл

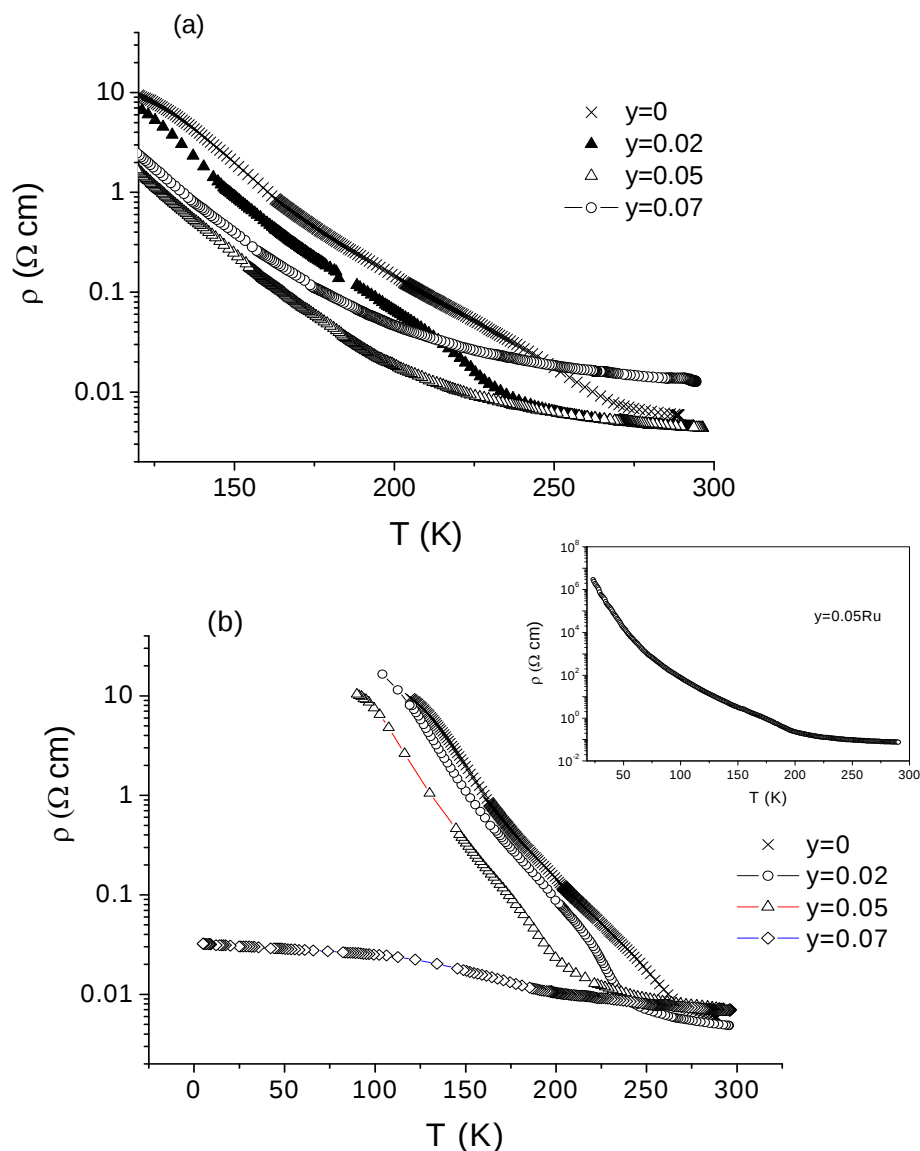


Рис. 6.2.2.13. Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ манганитов, легированных примесями $\text{M} = \text{Cr}$ (a), Ru (b).

Для анализа зависимостей $T_{CO}(y)$ важным является правильное определение валентности легирующей примеси и результирующей средней валентности $\langle \text{Mn} \rangle$ или относительной концентрации ионов Mn^{3+} : $n_{\text{Mn}^{3+}} = \frac{\text{Mn}^{3+}}{\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+}}$. Исходя из приведенных в таблице 6.2.1.2 валентностей легирующих примесей и отклонения от кислородной

стехиометрии, имеющей место в ряде случаев (таблица 6.2.1.1), зависимости $T_{CO}(y)$ были перестроены в зависимости $T_{CO}(n_{Mn^{3+}})$ (рис. 6.2.2.7b). Рассмотрим сначала случай легирования 3-х валентными примесями: Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} . Оказывается, что независимо от степени заполнения электронной оболочки (d^5 , d^3 , d^0) и ее электронной структуры изменение T_{CO} , вызванное легированием, пропорционально изменению относительной концентрации ионов марганца, по крайней мере, для низких уровней легирования $y < 0.05$, при которых не наблюдается существенного отклонения степени окисления (содержания кислорода) от 3.0, т.е.

$$T_{CO} \sim C n_{Mn^{3+}}, \quad (6.2.2.3)$$

где $C = 1300 \pm 40$ К. Важно отметить, что для формирования зарядово-упорядоченных состояний (упорядочения ионов Mn^{3+} и Mn^{4+}) не требуется никакого движения ионов марганца, оно осуществляется переходом электрона e_g от Mn^{3+} к Mn^{4+} . Конечно же, не следует рассматривать обозначение “3+” и “4+” для ионов марганца буквально. Как отмечалось в [405] (см. обзор - раздел 6.1), реальная диспропорция зарядов много меньше. По-видимому, и в легированных соединениях формирование зарядово-упорядоченного состояния происходит путем перехода e_g электронов, принадлежащих только ионам марганца. Ни один из рассмотренных легирующих элементов (Cr, Fe и Ga) не участвует в переносе заряда в процессе формирования ЗУ состояния, поскольку, безотносительно от типа легирующего элемента, изменение T_{CO} в результате легирования пропорционально изменению относительной концентрации $n_{Mn^{3+}}$ ионов Mn^{3+} . Это справедливо (рис. 6.2.3.7b), по крайней мере, для низких уровней легирования $y < 0.05$ (для которых степень окисления близка к 3.0).

Для Cu-легированной системы, исходя из валентностей $La(3+)$, $Ca(2+)$ и $Cu(2+)$ (таблица 6.2.1.2), а также учитывая результаты йодометрического титрования (таблица 6.2.1.1) и следуя требованию электронейтральности, мы можем определить относительную концентрацию ионов Mn^{3+} для легированных медью образцов. Оказалось, что величина $n_{Mn^{3+}}$ изменялась в узких пределах 0.333—0.310 при варьировании y от 0 до 0.07. Такое малое изменение величины $n_{Mn^{3+}}$ объясняется тем, что при больших степенях легирования ($y > 0.04$) замещение Mn^{3+} двухвалентной Cu^{2+} приводило к заметному дефициту кислорода (см. таблицу 6.2.1.1). Пересчитанные зависимости $T_{CO}(n_{Mn^{3+}})$ для легированной медью системы приведены на 6.2.3.7b. Видно, что и в случае легирования двухвалентными примесями (Cu, Ni, Mg) зависимости $T_{CO}(n_{Mn^{3+}})$ близки к линейным типа (6.2.2.3) (линия 1 на рис. 6.2.3.7b), но с другой величиной коэффициента пропорциональности $C = 340 \pm 25$ К. Линейный характер $T_{CO}(n_{Mn^{3+}})$ справедлив и для Ru-легированной системы при $y \leq 0.05$ с $C = -810 \pm 35$ К (рис. 6.2.3.7b). Таким образом,

оказалось, что независимо от вида легирующей примеси при невысоком уровне легирования ($y < 0.05$) уменьшение T_{CO} пропорционально изменению концентрации $n_{Mn^{3+}}$, при этом коэффициент пропорциональности одинаков для примесей, входящих в решетку манганита с одинаковой валентностью. В нелегированных манганитах принято считать, что ЗУ возникает главным образом за счет кулоновского взаимодействия электронов, принадлежащих ионам Mn [398]. Полученное нами универсальное поведение $T_{CO}(n_{Mn^{3+}})$ для примесей одинаковой валентности ($3+$ или $2+$), но с различным заполнением d -оболочки, свидетельствует о том, что в рассмотренных легированных манганитах с малой степенью легирования ($y < 0.05$) T_{CO} определяется только взаимодействием между ионами марганца и ни одна из легирующих примесей не участвует в переносе заряда при формировании зарядово-упорядоченного состояния. По-видимому, заряд примесного иона может только опосредованно влиять на это взаимодействие в системе ионов марганца (например, через некоторое среднее поле).

Полученное универсальное поведение $T_{CO}(n_{Mn^{3+}})$ позволяет также лучше понять причину разного воздействия легирования Cr и Ru на фазовую диаграмму. Несмотря на то, что обе эти примеси увеличивают ФМ обмен в системе магнитных ионов Mn^{3+} - Mn^{4+} -М, легирование Cr не вызывает переход в ФМ состояние, в то время как 7% Ru на местах марганца приводят к такому переходу (рис. 6.2.2.8 и 6.2.2.14). Любопытно, что при легировании 5% ($y = 0.05$) величины ФМ компоненты еще сравнимы для Cr- и Ru-легированных систем (а также для системы, легированной диамагнитным Ga) (рис. 6.2.2.11). По-видимому, это объясняется следующим образом. В случае легирования Cr^{3+} во всей области концентраций $0 \leq y \leq 0.07$ соотношение Mn^{3+}/Mn^{4+} остается в той части фазовой диаграммы, где основным состоянием является ЗУ/ОУ АФМ (см. рис. 6.1.5), а введенная ФМ компонента мала (рис. 6.2.2.11), чтобы разрушить это состояние. При введении же рутения (Ru^{5+}) эффективная концентрация ионов Mn^{3+} быстро растет с увеличением y . Фактически для соединения $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}Ru_yO_{3-\delta}$ с $y = 0.07$ (Ru^{5+}) и $3-\delta \approx 3$ из условий электронейтральности мы получаем приблизительно 44% Mn^{3+} и 56% Mn^{4+} , что близко к границе между ФМ и ЗУ/ОУ АФМ при $Mn^{3+}:Mn^{4+} = 1:1$ на фазовой диаграмме $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Элементарная оценка показывает, что введение незначительного количества кислородных вакансий $\delta \approx 0.03$, характерных при таких степенях легирования (см. таблицу 6.2.1.1, а также, например, [194]), уже переводит систему через фазовую границу в ФМ состояние. Таким образом, проведенные нами исследования свидетельствуют о том, что основным параметром, ответственным за перевод $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}Ru_yO_{3-\delta}$ системы при $y = 0.07$ в ФМ состояние с проводимостью, близкой к металлической, является валентность легирующего иона.

Полученные результаты магнитных и электрических измерений позволили сделать следующие заключения.

1. Легирование системы $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ элементами группы А ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ga}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe}$) уменьшает температуру Вейсса, а, следовательно, и ФМ обмен в системе магнитных ионов (Mn и примеси M , если M магнитная, или в системе только ионов Mn , если M - диамагнитная примесь). Легирование примесями группы В ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Ru}$) приводит к увеличению температуры Вейсса, т.е. усиливают ФМ обмен в системе магнитных ионов (незначительно в случае Cr - и сильно для Ru -легированной системы). Для всех легирующих примесей температура Вейсса приблизительно пропорциональна их концентрации.
2. Во всех легированных элементами группы А системах ФМ компонента остается пренебрежимо малой, т.е. легированные системы в своем основном состоянии представляют практически чистую АФМ фазу для всей области легирования $0 \leq y \leq 0.7$. Вклад ФМ компоненты остается незначительным и при легировании Cr и Ru с концентрацией $0 \leq y \leq 0.5$, что также позволяет рассматривать системы, легированные данными элементами в указанных количествах, практически чистыми АФМ фазами в основном состоянии (при низких температурах).
3. Впервые измерены зависимости T_{CO} от концентрации легирующих примесей и показано, что изменение T_{CO} с увеличением степени легирования пропорционально изменению относительной концентрации ионов Mn^{3+} : $T_{\text{CO}} \sim C \cdot n_{\text{Mn}^{3+}}$. Для 2-х и 3-х валентных примесей коэффициент пропорциональности C определяется только валентностью примесного элемента, но не зависит от его электронной структуры (степени заполнения d -оболочки), что означает, что ни одна из этих примесей не участвует в переносе заряда при формировании зарядово-упорядоченного состояния.
4. Ни одна из легирующих примесей группы А, а также Cr , не вызывает переход изолятор-металл. Впервые для соединения $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ обнаружен фазовый переход из антиферромагнитного состояния со свойствами изолятора в ферромагнитное состояние с близкой к металлической проводимостью, вызванный легированием Ru (7% на места Mn), за который ответственной является валентность легирующего примесного катиона.

6.2.3. Влияние легирования на формирование зарядово- и орбитально-упорядоченных сверхструктур.

Образование сверхструктур в исходном $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ соединении. Формирование сверхструктуры при фазовом переходе в ЗУ/ОУ при температуре T_{CO} изучалось нами в электронном микроскопе путем регистрации изменений на электронно-дифракционных

картинах (ED) с температурой, а также путем получения и анализа высокоразрешающих изображений как при комнатной, так и при низких температурах [414-419]. ED картины, полученные при комнатной температуре для исходных $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ образцов являются типичными для орторомбической Pbnm структуры (рис. 6.2.3.1a), тогда как при 91 К имеется дополнительная система рефлексов в позициях между главными Брэгговскими пиками, как это видно на рис. 6.2.3.1b, представляющем электронно-дифракционную картину, снятую от зоны с $[001]$ нормалью. Более слабые дополнительные рефлексы-сателлиты, которые могут быть индексированы как $q=(1/3-\varepsilon)a^*$ (ε - параметр несоизмерности, на рис. 6.2.3.1b $\varepsilon=0$), относятся к сверхструктуре, возникающей в результате зарядово-орбитального упорядочения. Как отмечалось выше (см. обзор, раздел 6.1), формирование такой сверхструктуры в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ известно и обсуждается, например, в [22,386].

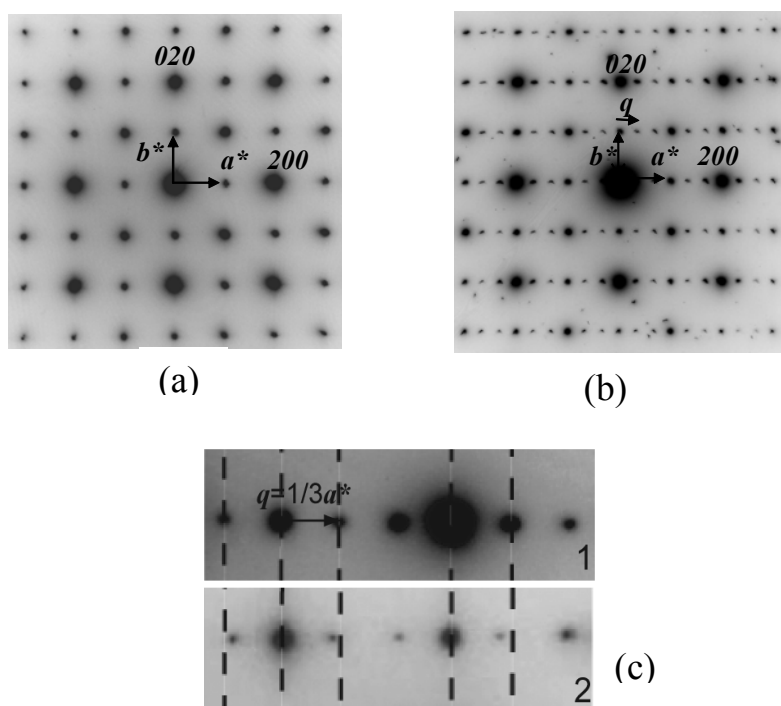


Рис. 6.2.3.1. Электронно-дифракционные картины, полученные от зоны с нормалью $[001]$, для образца $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ при комнатной температуре (a) и 91 К (b). Четкие, но более слабые сателлитные рефлексы с $q=1/3a^*$ соответствуют сверхструктуре, формирующейся при зарядовом упорядочении. (c) - Сравнение электронных дифракционных картин, полученных при 91 К для нелегированного $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ (1 - увеличенная ED (b)) и легированного $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0.05$) (2) образцов.

В каждом из исследуемых соединений мы изучали электронную дифракцию примерно 20 зерен различной ориентации, т.е. с различными системами дифрагирующих плоскостей, и нашли, что зарядовое упорядочение является типичным для всего образца.

При низкой температуре исходный образец показывал зарядовое упорядочение с $q \approx 1/3a^*$ (разница в величине q -вектора в различных зернах не превышала 5%, что лежит в пределах ошибки измерения). Для понимания особенностей возникающей сверхструктуры снимались решеточные электронно-микроскопические изображения в режиме высокого разрешения при комнатной и низких температурах ($T = 91$ - 92 К и 140 К).

На HREM решеточных изображениях, полученных при комнатной температуре, не наблюдалось каких-либо признаков сверхструктуры (рис. 6.2.3.2).

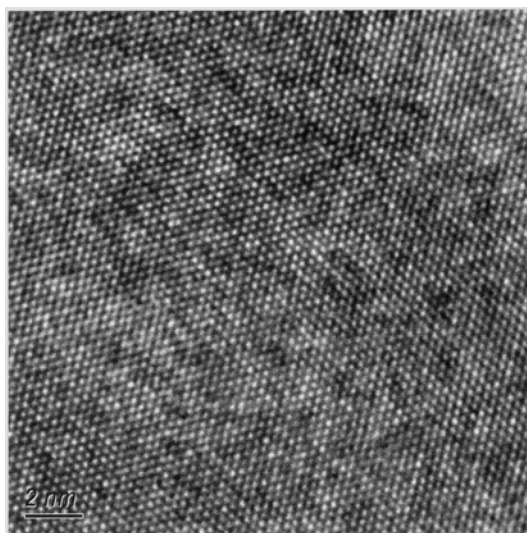


Рис. 6.2.3.2. Выходящее электронно-микроскопическое изображение для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, полученное при комнатной температуре.

На рис. 6.2.3.3а показано типичное электронно-микроскопическое изображение исходного образца, снятое в направлении $[001]$ при температуре 91 К. Для увеличения контраста изображения применялась стандартная фильтрационная обработка изображений. Фурье-преобразование, взятое от изображения на рис. 6.2.3.3а, показано на рис. 6.2.3.3б. Затем с помощью специальной маски были выделены все видимые рефлексы на вычисленной дифрактограмме на рис. 6.2.3.3б, включая основные и сателлитные рефлексы (рис. 6.2.3.3с) и получено обратное Фурье-преобразование (рис. 6.2.3.3д). Рис. 6.2.3.3а и 6.2.3.3д демонстрируют регулярную полосовую структуру плоскостей $(00l)$, в которой одна светлая полоска (fringe) шириной $5.5 \text{ \AA}$ (1 на вставке к рис. 6.2.3.3д) чередуется с двумя соседними менее светлыми полосками (2,3 там же) примерно той же ширины. Эта регулярная полосовая структура имеет единичный структурный размер $d_{SS} \approx 16.5 \text{ \AA}$, соответствующий утроению решеточного a -параметра - $3a$, что находится в соответствии с величиной $q = 1/3a^*$ в обратном пространстве (на ED-дифрактограммах). Согласно [22,370,386], наблюдаемая сверхструктура соответствует ожидаемому 1:2 упо-

рядочению цепочек, сформированных ян-теллеровскими сильно деформированными октаэдрами Mn^{3+}O_6 , и цепочек, образуемых недеформированными Mn^{4+}O_6 октаэдрами. Такое регулярное структурное упорядочение наблюдалось при низких температурах на протяжении всего кристалла (зерна) и было типичным и для других зерен.

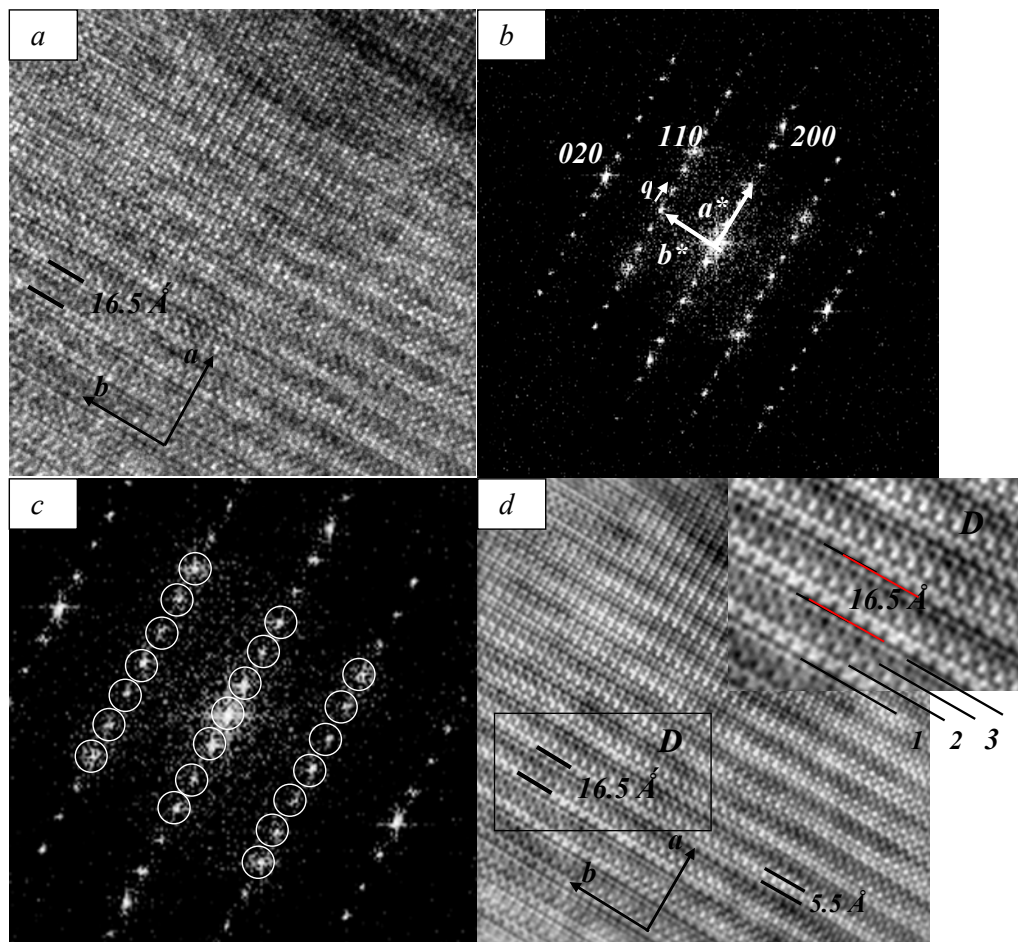


Рис. 6.2.3.3. (а) - Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, полученное при 91 К. Видна сверхструктура с периодичностью $16.5\text{\AA}=3a$. (б) - Электронная дифракция, полученная путем прямого Фурье-преобразования изображения (а). (с) - Увеличенная ED картина (б), демонстрирующая приложение выделяющих все видимые рефлексы масок. (д) - Обратное Фурье-преобразование, полученное из (б) с использованием специальных масок, как показано в (с). Вставка: увеличенная область D, где показано чередование полос-страйпов (1-3), образующих сверхструктурную единицу.

В исходном соединении проведенный нами EDX анализ подтвердил соответствие соотношения La/Ca номинальному, а йодометрическое титрование показало концентрацию кислорода, близкую к номинальному значению 3.0 (таблица 6.2.1.1). Таким образом, можно сделать заключение, что в полностью стехиометрическом соединении $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ сверхструктура при 91 К имеет соразмерный характер. Она

представляет собой утроение кристаллической ячейки вдоль направления a , т.е. элементарная ячейка такой структуры равняется ($3a \times b \times c$), а ее параметр $d_{SS}=3a$.

Чтобы проследить структурный переход по температуре, изучалась селективная электронная дифракция, полученная от базисных плоскостей ($00l$) некоторой выделенной области кристалла (зерна), при сканировании по температуре, при этом подобные исследования были проведены для различных зерен. Температура изменялась от 90 до 300 К ступенями по 10-20 К, при этом ED картины снимались при каждой фиксированной температуре при одних и тех же параметрах настройки электронного пучка и одинаковой выдержке. Рис. 6.2.3.4 представляет эволюцию величины q -вектора с температурой для исходного и легированного составов. Видно, что в исходном образце величина q -вектора при 91 К равняется $1/3a^*$ (где a^* - параметр обратной решетки) и остается неизменной при увеличении температуры до $T_{plat} \sim 170-200$ К. Подобное поведение, наличие плато в величине q -вектора с $T_{plat}=160$ К, наблюдалось в [387] для $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ образцов без какого-либо дефицита кислорода. Авторы связывают эту температуру T_{plat} с температурой Нееля, соответствующей формированию антиферромагнитной структуры СЕ-типа [387]. Однако, в нашем случае (рис. 6.2.3.4) мы не наблюдаем такого резкого уменьшения величины q при некоторой определенной температуре T_{plat} , а можем только отмечать тенденцию слабого уменьшения значения q , начиная с температур 170-200 К. Затем слабое уменьшение величины q сопровождается ее резким падением в узком температурном интервале 260-270 К, при этом интенсивность рефлексов-сателлитов заметно уменьшалась, они становились диффузными и практически исчезали при $T \approx 270$ К. Наблюдаемый структурный переход при $T \approx 270$ К находится в хорошем соответствии с величиной T_{CO} , найденной из температурных зависимостей намагниченности и электросопротивления (см. раздел 6.2.1).

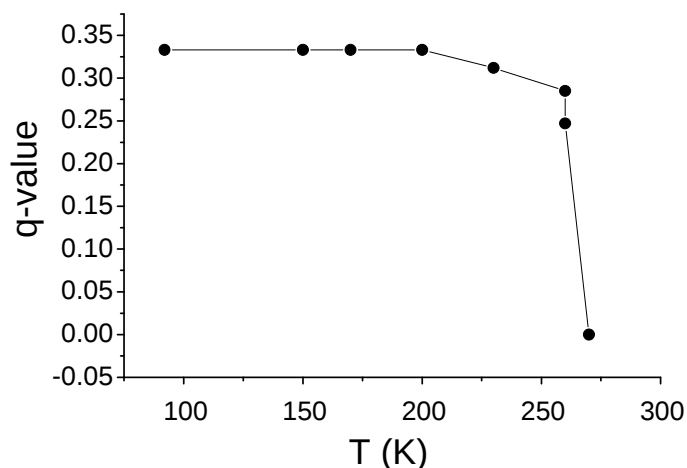


Рис. 6.2.3.4. Температурная зависимость величины q -вектора для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$.

Легирование железом. Подобно исходным образцам, легированные железом соединения показывают при комнатной температуре ED картины, типичные для орторомбической $Pbnm$ структуры (рис. 6.2.3.1), а при 91 К имеется дополнительная система рефлексов в позициях между главными Брэгговскими пиками (рис. 6.2.3.1с), свидетельствующая о наличии сверхструктуры. На рис. 6.2.3.5 показан пример эволюции дифракционных картин с температурой для легированного 5% Fe соединения (далее обозначенного как 0.05Fe). На рис. 6.2.3.6 температурная зависимость величины q -вектора для этого же образца сравнивается с таковой для исходного соединения. Подобно исходному $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$, в легированном соединении величина q также вполне стабильна при повышении температуры, но, начиная примерно с 200 К, спутанные пики приобретают диффузное размытие вдоль a^* направления, при этом выраженные сверхструктурные пики исчезают при температуре около 220 К, что примерно на 50 градусов ниже, чем значение T_{CO} для исходного образца, т.е. структурное поведение $q(T)$ хорошо согласуется с характерной температурой зарядового упорядочения, полученной из магнитных и электрических измерений. В 0.05Fe образцах уже при $T=91-92$ К величина q -вектора варьируется от 0.28 до 0.31 в различных зернах, при этом средняя величина q -вектора в легированном образце примерно на 10-12% меньше, чем в $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ (рис. 6.2.3.1с). Величина q -вектора сверхструктуры в Fe-легированных образцах не соотносится с параметром обратной решетки a^* как первые числа натурального ряда, что означает, что данная сверхструктура имеет несоразмерный характер.

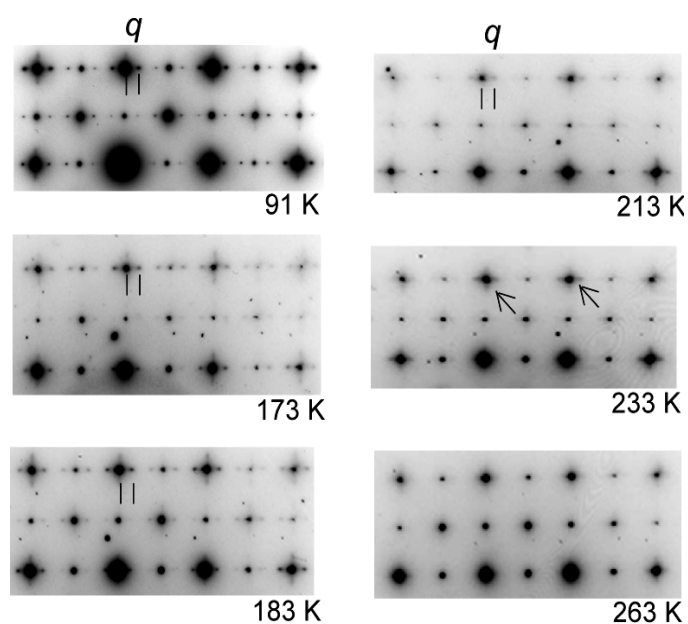


Рис. 6.2.3.5. Эволюция спутанных рефлексов с $q=(1/3-\epsilon)a^*$ на электронных дифрактограммах $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ ($y=0.05$), снятых в режиме шагового увеличения температуры. Стрелками указано остаточное диффузное размытие рефлексов-спутанов.

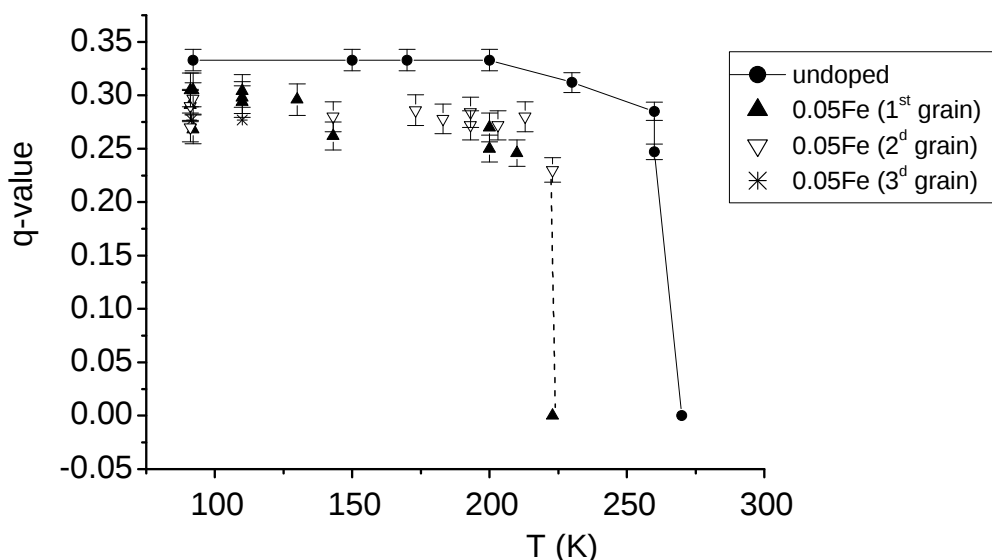


Рис. 6.2.3.6. Температурные зависимости величины q -вектора для нелегированного $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ и легированного $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0.05$) соединений.

Важнейшими параметрами зарядового упорядочения в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ при низких температурах, как обсуждается в [22], являются определяющее пропорцию $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ соотношение La/Ca , а также содержание кислорода для заданного значения x , которое также воздействует на соотношение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Согласно [386], для серии составов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x \geq 0.5$ величина q -вектора пропорциональна $(1-x)$, т.е. концентрации Mn^{3+} ионов. Следует отметить, что проведенный EDX анализ непосредственно на местах, на которых регистрировались ED картины, подтвердил номинальное катионное соотношение, номинальную концентрацию железа и его регулярное распределение. Йодометрические исследования также показали содержание кислорода, близкое к номинальному 3.0 (таблица 6.2.1.1). Следовательно, единственной причиной, вызывающей изменение соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в нашем случае, по-видимому, является замещение ионов Mn^{3+} ионами Fe^{3+} .

Для понимания особенностей возникающей несоразмерной сверхструктуры в легированном соединении, были выполнены HREM исследования исходного и легированного образцов при комнатной и низких температурах ($T=91-92$ K, 140 K). Как и в нелегированном соединении, в Fe-легированных образцах HREM изображения, полученные при комнатной температуре, не показали никаких признаков формирования сверхструктуры. HREM изображение, полученное при 91 K для 0.05Fe соединения, показано на рис. 6.2.3.7a. Подобно исходному образцу, также были выполнены прямое (рис. 6.2.3.7b) и обратное (рис. 6.2.3.7c) Фурье преобразования. Кроме того, дополнительно было взято обратное Фурье преобразование только от сателлитных рефлексов, вырезанных специальной маской на рис. 6.2.3.7b, чтобы выделить

изображение от сверхструктуры (рис. 6.2.3.7d). Этот кристалл с величиной $q=1/3-\varepsilon$ ($\varepsilon \approx 0.04-0.05$) в легированном железом образце также показывает полосовую структуру, однако она заметно менее регулярна по сравнению с таковой в нелегированном образце.

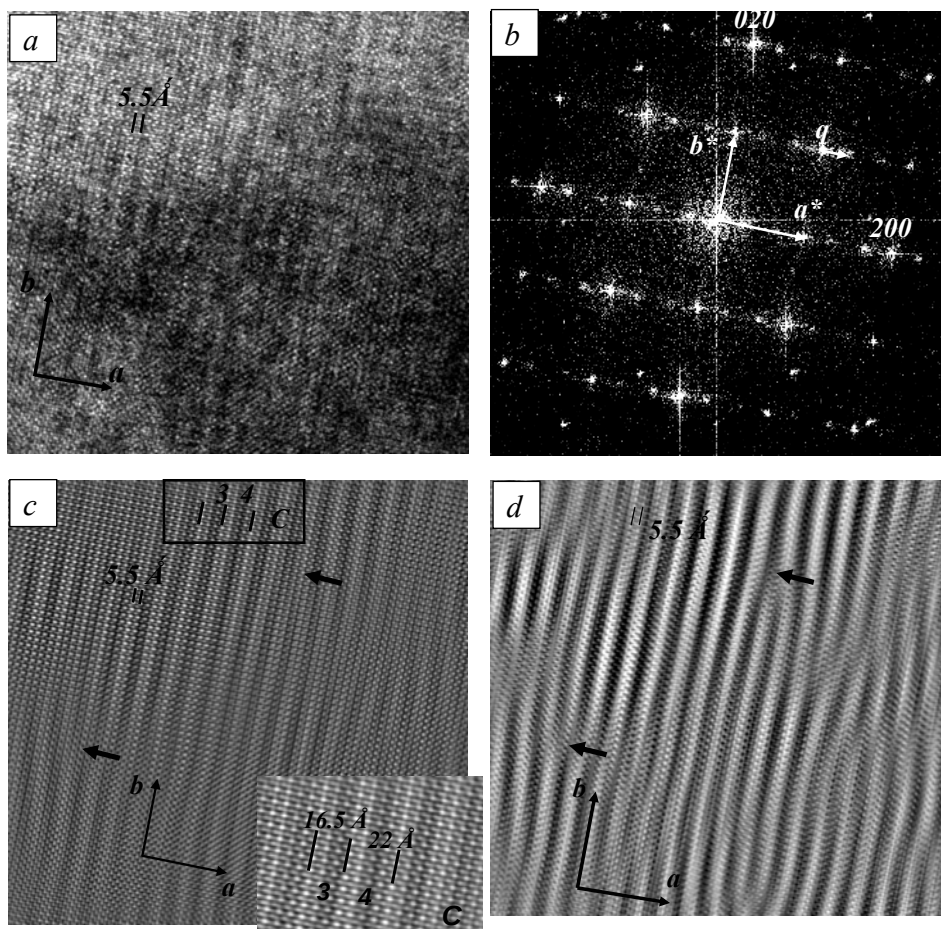


Рис. 6.2.3.7. (a) - Высокоразрешающее решеточное изображение для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0.05$), полученное при 91 К. (b) - Электронная дифракция, полученная путем прямого Фурье-преобразования изображения (a). (c) - Обратное Фурье-преобразование, полученное из (b) в тех же условиях, что и на рис. 6.2.3.3d. На вставке: увеличенная область C, где показаны примеры локальной вариации периодичности сверхструктуры, соответствующие утроению и учетверению элементарной ячейки. (d) - обратное Фурье-преобразование, полученное из (b) на основе только выделенных сателлитных рефлексов.

Анализ HREM изображений позволил выявить главные особенности формирования сверхструктуры в легированных железом образцах, которые заключаются в следующем.

(i) Последовательность светлых и менее светлых полосок гораздо менее регулярна по сравнению с нелегированным исходным составом. Расстояние между светлыми полосками, разделенными двумя менее светлыми (более контрастными), по-прежнему

равняется примерно $16.5 \text{ \AA}$, что соответствует утроению a -параметра кристаллической решетки: $3a$. Подобное выстраивание полос чередуется с формированием некоторых других структурных единиц. Наиболее типичными среди них являются такие, в которых три менее светлые полосы расположены между двух единичных светлых, что соответствует сверхструктурной единице $4a$ (см. рис. 6.2.3.7с). Это вполне однородное смешение разных структурных единиц, по-видимому, и обеспечивает наблюдаемое на электронно-дифракционных картинах уменьшение величины q в легированном железом образце по сравнению с исходным составом.

(ii) Наблюдается также сдвиг полосок в a направлении. Такой сдвиг показан на рис. 6,с черными стрелками, где светлая полоска переходит в более контрастную. Величина такой трансляции равна $a = a_p \sqrt{2}$ ($a_p \sim 3.9 \text{ \AA}$ - параметр решетки простого перовскита). Подобные сдвиги были найдены в некоторых других системах манганитов, например, в $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ [387], однако найденные там сдвиги носят скорее единичный характер, т.е. после указанного сдвига полоска распространяется на большое расстояние без каких-либо следующих сдвигов в ней. В нашем же случае наблюдаются сдвиги в направлении туда и обратно на расстояниях десятка параметров решетки.

(iii) Для наблюдаемой полосовой структуры зарядового упорядочения характерны дефекты дислокационного вида, некоторые из них хорошо видны около черных стрелок на рис. 6.2.3.7с,d.

Таким образом, наблюдаемые (i)-(iii) дефекты в формировании полосовой структуры зарядового упорядочения приводят к ее несоразмерности и, как следствие, к уменьшению величины q в легированном железом соединении. Чтобы лучше увидеть распространение полосовой сверхструктуры вдоль зерна, было получено темнопольное изображение с меньшим увеличением (рис. 6.2.3.8) путем интерференции одного регулярного дифракционного пятна с одним соседним сателлитным рефлексом (вставка к рис. 6.2.3.8). Видно, что хотя дальнедействующий порядок в сверхструктуре сохраняется, многочисленные сдвиги в формировании полос и дислокационного вида дефекты полосовой структуры обеспечивают волнистую форму наблюдаемых полос упорядочения. Электронно-микроскопические изображения сверхструктуры в нелегированном образце показывают строго линейные полосы (рис. 6.2.3.9). Произведенная оценка средней периодичности сверхструктуры в 0.05Fe образцах дает значение $d_{SS} \approx 18 \text{ \AA}$, что находится в хорошем соответствии с полученным 10-12% уменьшением величины q -параметра в результате такого легирования.

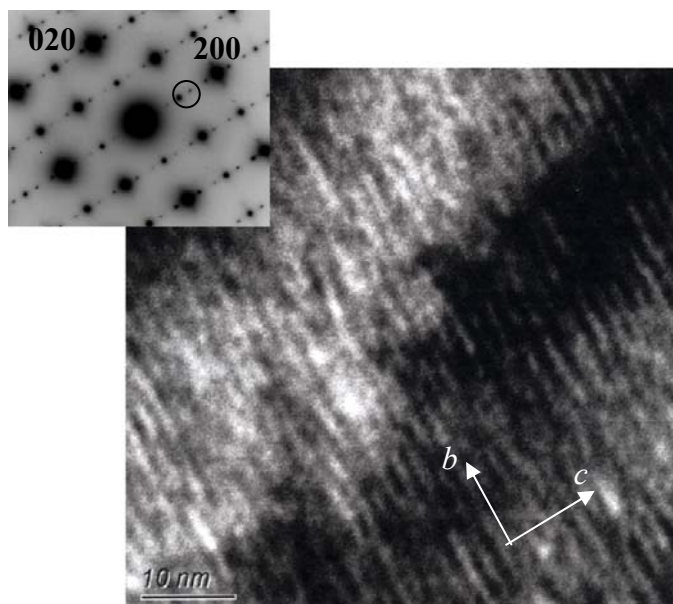


Рис. 6.2.3.8. Высокоразрешающее темнопольное изображение сверхструктуры, полученное интерференцией одного дифрагированного пятна с соседним сателлитным рефлексом для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0.05$). Отбор рефлексов на электронно-дифракционной картине показан на вставке.

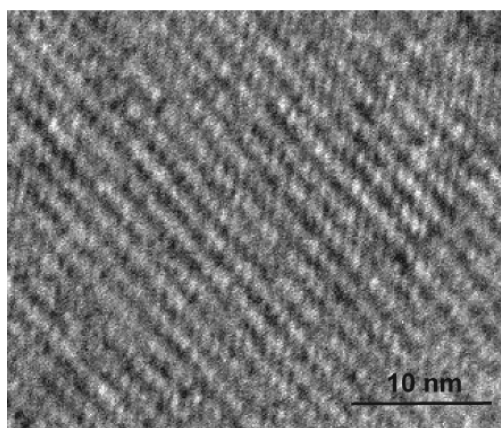


Рис. 6.2.3.9. Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение сверхструктуры для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ при 91 К.

Легирование никелем. Формирование сверхструктуры в легированных никелем образцах изучалось на примере двух соединений, легированных 3% и 7% Ni (далее обозначенных соответственно как 0.03Ni и 0.07Ni). На рис. 6.2.3.10 показано [001] HREM изображение с соответствующей ED картиной, полученные при 91 К для 0.03Ni образца. В этом случае $q=(1/3-\varepsilon)a^*$ с величиной несоизмерности $\varepsilon \approx 0.060 \pm 0.005$, т.е. подобно железу, замещение марганца никелем приводило к формированию несоизмерной структуры. Проведенный EDX анализ *in situ* в ТЕМ непосредственно в области, где была зарегистрированная данная величина q -параметра, подтвердил регулярное распределение Ni и хорошее соответствие содержания никеля номинальному $y=0.03$, а также

номинальное соотношение для основных катионов. Оценки средней величины q -вектора, проведенные на нескольких кристаллических зернах, дали значение $q=0.275\pm0.010$ r.l.u. (reciprocal-lattice units – в единицах обратной решетки), которое на 17-20% меньше, чем величина q в исходном нелегированном соединении. Таким образом, 3% Ni на местах марганца приводит к большему уменьшению параметра сверхструктуры (вектора q), чем 5% Fe. Зависимость параметра q от температуры для образца 0.03Ni показана на рис. 6.2.3.11 в сравнении с таковой для нелегированного $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ соединения. Подобно случаю легирования железом, температура появления экстремальных пиков на электроннограммах образца 0.03Ni соответствовала температуре T_{CO} , определенной из измерений $M(T)$. Интенсивность таких пиков уменьшалась при приближении к T_{CO} и вблизи T_{CO} они приобретали диффузное рассеяние вдоль направления a^* .

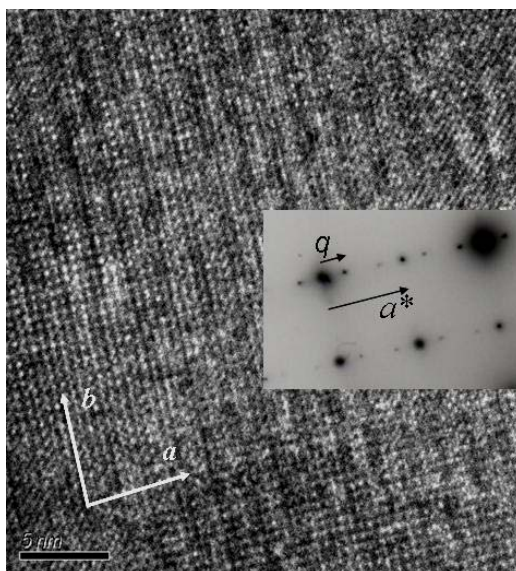


Рис. 6.2.3.10. HREM изображение соединения $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($y=0.03$) с ED картиной от той же самой области, полученные при 91 К (b).

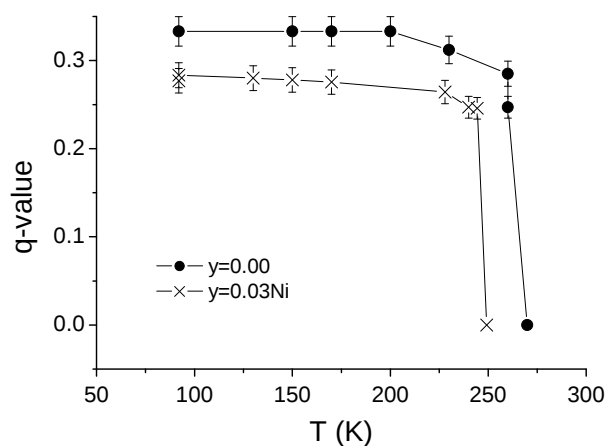


Рис. 6.2.3.11. Температурные зависимости величины q -вектора для нелегированного $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ и легированного $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($y=0.03$) соединений.

HREM изображения (рис. 6.2.3.10) действительно демонстрируют расширенную сверхструктуру с дальним порядком, не обладающую строгой 1:2 периодичностью Mn^{3+}O_6 and Mn^{4+}O_6 страйпов, как это наблюдалось и в Fe-легированных образцах. Оценка средней периодичности сверхструктуры дает $d_{ss} \approx 20 \text{ \AA}$, которая согласуется с величиной q -параметра. Несоразмерность сверхструктуры в соединении 0.03 Ni, по-видимому, возникает из-за дефектов в выстраивании Mn^{3+}O_6 and Mn^{4+}O_6 полос (страйпов), подобных тем, которые наблюдаются в 0.05Fe образцах. Для того чтобы проверить, как увеличение концентрации никеля может изменять CO/OO сверхструктуру, были получены ED картины при 91 К для соединения 0.07Ni. Пример такой ED картины показан на рис. 6.2.3.12. В пределах точности наших измерений оценка среднего значения q -параметра дает $q = 0.270 \pm 0.010 \text{ r.l.u.}$ для 0.07Ni, что сравнимо по величине с значением $q = 0.275 \pm 0.010 \text{ r.l.u.}$ для 0.03Ni. Локальный EDX анализ *in situ* в ТЕМ, проведенный на том же самом месте, где снималась ED, подтвердил соответствие концентрации Ni номинальным значениям в обоих случаях. Однако, при сравнении картин ED можно отметить, что в образце 0.07Ni сверхструктурные пики при той же самой температуре 91 К много слабее по сравнению с таковыми в образце 0.03Ni. Более того, в 0.07Ni уже при 91 К присутствует некоторое диффузное размытие этих пиков, тогда как в образце 0.03Ni такое возникает только вблизи T_{CO} . Таким образом, увеличение концентрации никеля вплоть до $y=0.07$ воздействует на сверхструктуру аналогичным образом как приближение к T_{CO} со стороны низких температур в соединении с $y=0.03$. Это обстоятельство будет обсуждаться ниже в разделе 6.2.4.

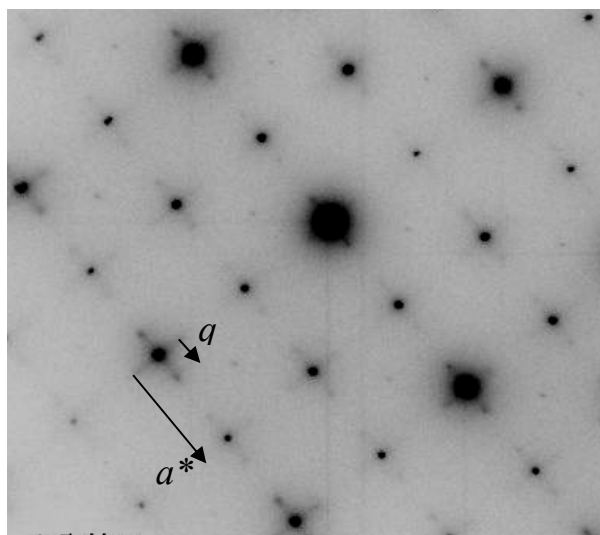


Рис. 6.2.3.12. Электронно-дифракционные картины, полученные при 91 К от зоны с нормалью [001] для образца $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($y=0.07$) (b). Экстра-пики и их размытие видны в позициях q относительно основных брэгговских пиков.

Легирование Ga, Mg, Cu, Cr и Ru. Электронно-микроскопические исследования, проведенные на образцах, легированных диамагнитными примесями галлия и магния (см. таблицу 6.2.1.2) показали отсутствие каких-либо экстремальных пиков, характерных для формирования CO/OO сверхструктур [416,417,419]. Для этих соединений ED картины при 91 К в точности соответствовали ED картинам, полученным при 300 К. Однако, поскольку зависимости $M(T)$ (рис. 6.2.2.6) и $\rho(T)$ (рис. 6.2.2.13) таких образцов не изменяют своего характера по сравнению с нелегированным соединением и остаются типичными для зарядово-упорядоченного состояния, мы можем полагать, что последнее существует, но орбитальное упорядочение нарушается, по крайней мере, не обладает дальним порядком (поскольку электронная дифракция чувствительна главным образом к упорядочению решеточных дисторсий).

Проведенные в ТЕМ исследования также показали, что среди примесей, имеющие только t_{2g} электроны (Cr и Ru - см. таблицу 6.2.1.2), также подавляют формирование страйповой сверхструктуры [416,419]. Сверхструктура не наблюдалась в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ни в случае легирования хромом ($M=\text{Cr}$), ни в случае легирования рутением ($M=\text{Ru}$) при концентрациях $0 < y \leq 0.05$, при которых эти соединения также имеют магнитные и электрические свойства, типичные для зарядово-упорядоченного АФМ состояния, сохраняя при этом очень низкое содержание ФМ компоненты (низкий уровень фазового расслоения).

Особый интерес представляет случай легирования медью (Cu^{2+} с $3d^9$ электронной оболочкой). Нами было обнаружено [418], что при замещении марганца двухвалентная медь в отличие от случая двухвалентного никеля не поддерживает формирование сверхструктуры. Уже малые концентрации Cu ($y=0.01$) полностью подавляют ее формирование (примеры ED картины и соответствующего ей HREM изображения, полученные при 91 К для легированного медью образца, показаны на рис. 6.2.4.1).

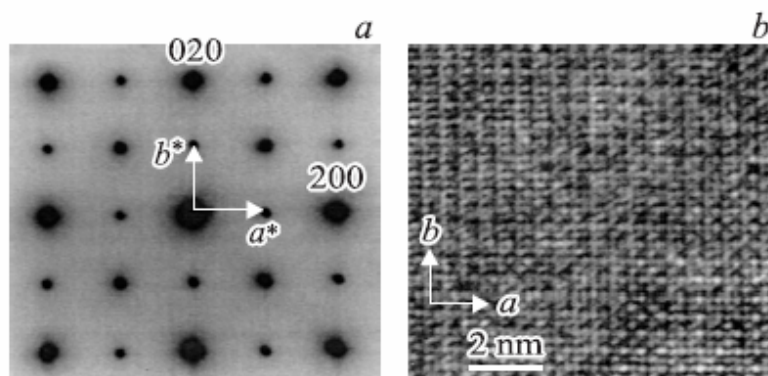


Рис. 6.2.3.13. Электронно-дифракционная картина (a) и соответствующее ей HREM изображение (b), полученные при $T=91$ К от зоны с нормалью $[001]$ в образце $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y=0.02$).

Следует отметить, что при этом значения концентрации Mn^{3+} в легированных медью образцах лежат в области, для которой в случае нелегированной $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ системы характерно зарядовое упорядочение, сопровождаемое формированием сверхструктур дальнего порядка при $T < T_{CO}$.

6.2.4. Критическая роль электронного орбиталь-орбитального взаимодействия в формировании сверхструктуры в легированных $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$.

Как было показано в наших исследованиях, в случае легирования примесями группы M=A: Ni, Fe, Cu, Ga, Mg ($0 \leq y \leq 0.1$) и группы B: Cr, Ru ($0 \leq y \leq 0.5$) характер зависимостей $M(T)$ и $\rho(T)$ не изменяется по сравнению с таковыми для нелегированного образца, т.е. они остаются типичными для CO состояния. Однако протяженная страйповая структура сохраняется только в случае легирования Ni и Fe и подавляется при введении остальных примесей. Fe и Ni не подавляют формирование сверхструктуры, а только модифицирует ее, вводя несоразмерность. В то же время замещение марганца диамагнитными примесями галлия (Ga^{3+}) или магния (Mg^{2+}) в тех же самых концентрациях полностью подавляет орбитальное упорядочение, по крайней мере, дальнедействующее орбитальное упорядочение, т.е. формирование страйповой сверхструктуры. В принципе, чужеродный ион на месте марганца может вызвать некоторую дисторсию связей из-за разницы в ионном размере. Но это не относится к случаям ионов Fe^{3+} (0.645 Å) и Ga^{3+} (0.62 Å), поскольку их ионные радиусы сравнимы и относительно близки к ионному радиусу марганца Mn^{3+} (0.66 Å), а также к радиусу усредненного иона марганца $\langle \text{Mn} \rangle$ (0.58 Å) в исходном соединении $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$. Таким образом, разницу во влиянии Fe и Ga на формирование сверхструктуры нельзя объяснить за счет размерного эффекта. Сравнение ионных радиусов для всех исследуемых в работе примесных ионов приведено в таблице 6.2.1.2, из которой следует, что размерный фактор не является основным параметром, определяющим стабилизацию или дестабилизацию сверхструктуры при легировании. Например, ионный размер Ni^{2+} значительно отличается от размеров ионов марганца, тогда как сверхструктура в Ni-легированной системе сохраняется.

Ни Fe^{3+} , ни Ga^{3+} не являются ян-теллеровскими ионами, следовательно, они оба должны одинаковым образом влиять на коллективное взаимодействие ян-теллеровских дисторсий в кристаллической решетке. Однако их участие в орбиталь-орбитальном сверхобмене будет разным. Ga^{3+} и Fe^{3+} имеют различное заполнение d -оболочки: ион Fe^{3+} обладает активными e_g электронами [$d(z^2)$ и $d(x^2-y^2)$], в то время как Ga^{3+} с полностью заполненной оболочкой d^{10} (или Mg^{2+} с отсутствием d электронов) является

диамагнитным ионом. Fe^{3+} с активным $d(z^2)$ электроном на месте Mn^{3+} в Mn^{3+}O_6 страйпе может поддерживать орбитальное упорядочение посредством электронного орбиталь-орбитального сверх(обмена), в то время как Ga^{3+} со своей полностью заполненной оболочкой (также как и Mg с отсутствием d электронов) не имеет такой возможности. Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты позволили сделать заключение, что в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0.5$) манганитах (по крайней мере, в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ соединениях) электронное орбиталь-орбитальное обменное взаимодействие является критическим для формирования страйповых сверхструктур. Данные, полученные для легированных никелем образцов, также подтверждают это заключение. Ион Ni^{2+} в рассматриваемых манганитах имеет активный $d(z^2)$ электрон, но не является ян-теллеровским ионом (в орторомбической симметрии) и, следовательно, может участвовать в построении страйповой сверхструктуры только через орбиталь-орбитальный сверх(обмен).

При замещении марганца ионами Ni^{2+} уменьшение концентрации ионов Mn^{3+} будет равняться $2y$ при условии сохранения концентрации кислорода, равной номинальной величине 3.0. Тогда концентрация ионов Mn^{3+} в образце 0.03Ni уменьшится на 0.06. Параметр сверхструктуры q определяется относительной концентрацией ионов, участвующих в формировании Mn^{3+}O_6 страйпов, т.е. ионами Mn^{3+} и Ni^{2+} , входящими в такие страйпы. Важно помнить, что в манганитах никакого движения ионов марганца не требуется для формирования страйпов. Действительно, страйпы формируются путем перехода электрона e_g от Mn^{3+} к Mn^{4+} [405]. Конечно же, как отмечалось в обзоре (раздел 6.1), не следует рассматривать обозначение “3+” и “4+” для ионов марганца буквально, поскольку реальная диспропорция зарядов много меньше [405]. По-видимому, и в легированных соединениях формирование ЗУ/ОУ страйпов происходит путем перехода e_g электронов, принадлежащих только ионам марганца. Как обсуждалось выше при анализе зависимостей $T_{CO}(n_{\text{Mn}^{3+}})$ (раздел 6.2.2), ни один из рассмотренных легирующих элементов (Ni , Fe , Ga , Mg) не участвует в переносе заряда в процессе формирования сверхструктур, поскольку, безотносительно от типа легирующего элемента, изменение T_{CO} в результате легирования пропорционально изменению относительной концентрации $n_{\text{Mn}^{3+}} = \text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+})$ ионов Mn^{3+} (рис. 6.2.2.7). Таким образом, формирование зарядово-орбитальных сверхструктур происходит посредством перехода электронов марганца между ионами марганца, а примеси, встречающиеся на пути формирования страйпа Mn^{3+}O_6 будут или не будут присоединяться к этому орбитальному упорядочению в зависимости от структуры их d оболочки. Последнее обстоятельство является, по-

видимому, критическим для формирования орбитального упорядочения с дальним порядком, и, следовательно, для формирования страйповых сверхструктур.

В грубом приближении приблизительно 1/3 от всех ионов Ni может встретить формирующиеся $Mn^{3+}O_6$ страйпы, поскольку легирующие ионы распределены равномерно (регулярно) в кристаллической решетке (что подтверждается данными статистического локального EDX анализа in situ в STEM), а диффузия в рассматриваемом интервале температур 4.2-300 К отсутствует. Согласно работе Chen и Cheong [386], для манганитов $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, величина q -вектора определяется формулой $q \sim (1-x)$. Это означает, что в этой системе величина q пропорциональна концентрации ионов Mn^{3+} , формирующих $Mn^{3+}O_6$ страйпы. Для 0.03Ni образцов такая пропорциональность сохраняется, так как произведенная оценка величины q как $q = (1/3 - 2y + 1/3y) \approx 0.283$ (в единицах параметра обратной решетки a^*) дает хорошее совпадение с экспериментально наблюдаемым значением. Поскольку легирование 3% никеля (ионами Ni^{2+}) приводит даже к слегка большему уменьшению концентрации Mn^{3+} по сравнению с легированием 5% железа (ионы Fe^{3+}) на места Mn^{3+} , становится ясным, почему 3% Ni вызывают большую модуляцию (уменьшение) величины q , чем 5% Fe для одного и того же исходного соединения. Действительно, для 0.05Fe соединения концентрация ионов, участвующих в построении $Mn^{3+}O_6$ страйпов, может быть найдена как $(1/3 - y + 1/3y)$, тогда оценка значения q -параметра $q = (1/3 - y + 1/3y) \approx 0.299$ хорошо совпадает со средней величиной, наблюдаемой экспериментально (рис. 6.2.3.6). Полученные величины несоизмерности q -параметра для 0.03Ni и 0.05Fe соединений являются также хорошим подтверждением того, что Ni входит в La-Ca-Mn-O систему как двухвалентный ион. Таким образом для легированных (Fe, Ni) соединений было найдено, что величина q -вектора пропорциональна концентрации ионов, участвующих в построении $Mn^{3+}O_6$ страйпов, т.е.

$$q \sim \langle Mn^{3+} \rangle + 1/3y, \quad (6.2.4.1)$$

где $\langle Mn^{3+} \rangle$ - эффективная концентрация ионов Mn^{3+} . Полученные значения q -вектора для легированных Ni и Fe соединений хорошо согласуются с зависимостью $q \sim (1-x)$ для нелегированной системы $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [386]. Отклонение соотношения ионов, входящих в $Mn^{3+}O_6$ страйпы, к ионам, формирующим $Mn^{4+}O_6$ страйпы, от 1:2 объясняет формирование ряда дефектов в структуре страйпов, приводящих к наблюдаемой несоизмерности сверхструктуры в образцах, легированных никелем [417] и железом [414,415]. Большой уровень легирования (0.07Ni) уже приводит к некоторому дефициту кислорода (см. таблицу 6.2.1.1), который также вызывает изменение в соотношении $Mn^{3+}:Mn^{4+}$ ионов и формирование кислородных вакансий в решетке перовскита. По-видимому, дальнейшее уменьшение концентрации Mn^{3+} за счет увеличения концентрации

Ni компенсируется увеличением ее за счет уменьшения содержания кислорода. Наиболее вероятно, что этот факт и объясняет, почему 7% Ni практически не приводят к дальнейшему уменьшению величины q по сравнению со случаем легирования 3% Ni, а также объясняет появление несовершенств на ED картинах, таких как диффузное размытие сверхструктурных пиков уже при 91 K.

Ион $Ga^{3+}(3d^{10})$ с полностью заполненной d -оболочкой и ион $Mg^{2+}(d^0)$ без d электронов при замещении Mn не имеют возможности для реализации межатомного электронного обмена или сверхобмена, т.е. такое легирование является диамагнитным. Замещение Mn^{3+} диамагнитным ионом не поддерживает орбитальное упорядочение в страйпе $Mn^{3+}O_6$ и может приводить таким образом к некоторому орбитальному беспорядку, который будет проявляться как фрустрация e_g орбиталей у соседних ионов Mn^{3+} (в $Mn^{3+}O_6$ страйпах). Такой локальный беспорядок в орбитальном упорядочении может привести к полному подавлению страйпового орбитального упорядочения или разбить его на очень маленькие наноразмерные домены. Действительно, уже 3% примеси на местах Mn соответствуют среднему расстоянию между двумя ближайшими примесными центрами, равному приблизительно только лишь ~ 3.2 l.u. (в единицах параметра решетки простого перовскита - $1 \text{ l.u.} \approx 3.9 \text{ \AA}$). Таким образом, мы предполагаем, что в образцах, легированных галлием (или магнием), ЗУ существует, но $d(z^2)$ орбитали Mn^{3+} , расположенных вокруг ионов Ga^{3+} (или Mg^{2+}) фрустрируют, создавая малые вариации (колебания) в длинах Mn-O связей в окружении диамагнитных ионов. Поскольку ED более чувствительна к упорядочению локальных решеточных дисторсий, имеющему место при орбитальном упорядочении, чем к самому зарядовому упорядочению [410], наиболее вероятно, что именно по этой причине мы не можем наблюдать зарядового упорядочения (в отсутствие орбитального упорядочения или же при существовании его только лишь в очень малых наноразмерных доменах) методами электронной микроскопии. Однако мы можем однозначно констатировать, что легирование диамагнитной примесью приводит к подавлению страйповой сверхструктуры. Таким образом, в легированных диамагнитной примесью манганитах $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}M_yO_3$ происходит разделение зарядового и орбитального упорядочений. Разделение ЗУ и ОУ упорядочений было также найдено экспериментально в $Pr_{1/2}Ca_{1/2}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ с $x=0.05$ [410] при изучении структурных переходов методом ТЕМ, которое выражалось в значительном понижении температуры появления сверхструктурных пиков по сравнению с T_{CO} . Исследуя зарядовое и орбитальное упорядочения в $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ с $x=0.4$ методом резонансного рентгеновского рассеяния,

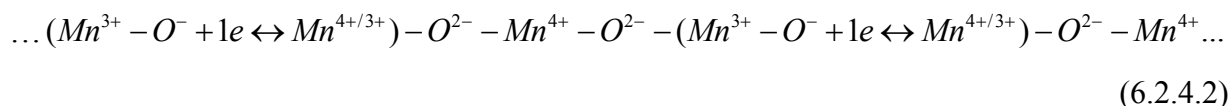
авторы [438] также приходят к заключению, что зарядовое упорядочение первично и ведет за собой орбитальное упорядочение.

Как было показано выше (раздел 6.2.3), легирование примесями, содержащими только активные t_{2g} электроны (Cr^{3+} и Ru^{5+}) или активный e_g электрон с конфигурацией орбитали $d(x^2-y^2)$ (Cu^{2+}) полностью подавляют формирование страйповой сверхструктуры (орбитальное упорядочение, по крайней мере, с дальним порядком). Очевидно, t_{2g} электроны или e_g электрон в конфигурации орбитали $d(x^2-y^2)$ также не могут способствовать выстраиванию $d(z^2)$ -орбиталей у соседствующих ионов Mn^{3+} из-за различия их орбитальных конфигураций.

Следует особо отметить случаи легирования примесями хрома и особенно рутения, вызывающими в системе магнитных ионов Mn^{3+} - Mn^{4+} - М (М: Ru^{5+} или Cr^{3+}) большой ферромагнитный обмен по сравнению с нелегированным соединением. Большие концентрации ($y \geq 0.07$) этих примесей приводят к значительной ФМ компоненте, т.е. возникновению фазового расслоения, которое также будет способствовать подавлению ЗУ состояния. 7% Ru на местах Mn переводит систему в ФМ состояние с магнитным моментом $1.8 \mu_B/\langle f.u \rangle$ и проводимостью, близкой к проводимости 'плохих' металлов. Здесь определяющую роль играет валентность Ru^{5+} , приводящая к большой эффективной концентрации ионов Mn^{3+} .

Сравнение эффектов легирования различными примесями позволяет сделать вывод о том, что именно электронный орбиталь-орбитальный (сверх)обмен является основным (определяющим) фактором для сохранения дальнедействующего орбитального упорядочения - страйповой сверхструктуры. Нами экспериментально было показано, что влияние легирования на формирование сверхструктуры главным образом определяется степенью заполнения d оболочки примеси. Сверхструктура сохраняется только при легировании примесью, содержащей активный e_g электрон с $d(z^2)$ орбиталью (как в случаях Fe- и Ni-легированных систем); она имеет несоразмерный характер, возникающий путем введения ряда дефектов.

Хотя орбиталь-орбитальное взаимодействие является взаимодействием ближнего порядка, тем не менее оно может приводить к формированию страйповой структуры даже в разбавленных манганитах. Качественно это можно представить, например, следующим образом. В исходном нелегированном соединении $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ отношение между концентрацией $n_{\text{Mn}^{3+}}$ ионов Mn^{3+} и концентрацией $n_{\text{Mn}^{4+}}$ ионов Mn^{4+} равно $\frac{n_{\text{Mn}^{3+}}}{n_{\text{Mn}^{4+}}} = \frac{1}{2}$, тогда пространственный порядок в зигзагообразной ключевой цепочке ...- Mn^{4+} - Mn^{4+} - Mn^{3+} - Mn^{4+} - Mn^{4+} - Mn^{3+} - Mn^{4+} - Mn^{4+} - Mn^{3+} - ... можно представить как



При этом для ключевого фрагмента $Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+}$ рассматривается следующая микроскопическая модель. Благодаря электростатическому дипольному взаимодействию электрон от O^{2-} оттягивается ионом Mn^{4+} , приводя к гибридизации состояния $2p^6$ кислорода и $3d(z^2)$ состояния марганца, формируя виртуальное $(Mn^{3+} - O^- + 1e \leftrightarrow Mn^{4+/3+})$ состояние. Присутствие значительного количества O_{2p} - дырок в манганитах экспериментально подтверждено в [399,400]. Из-за перекрытия электронных волновых функций фрагмент $(Mn^{3+} - O^- + 1e \leftrightarrow Mn^{4+/3+})$ цепочки марганцев имеет общее электронное облако, которое делает этот фрагмент электростатически стабильным с практически идентичными ионами марганца с валентностями, близкими к $3+$. Следующий в цепочке ион марганца притягивает электростатически два идентичных иона O^{2-} . Чередование фрагментов $(Mn^{3+} - O^- + 1e \leftrightarrow Mn^{4+/3+})$ и $(O^{2-} - Mn^{4+} - O^{2-})$ является, по-видимому, электростатически благоприятным, но мы не делаем вычислений энергетической выгоды такого упорядочения, а даем лишь качественное представление. Полученные нами результаты предполагают развитие новых теоретических моделей формирования ЗУ/ОУ сверхструктур, которые были бы основаны на упорядочении орбиталей за счет электронного орбиталь-орбитального обменного взаимодействия.

6.2.5. Калориметрические исследования.

Косвенное подтверждение нашему заключению о том, что легирование примесями, не содержащими активную $d(z^2)$ -орбиталь приводит к упорядочению при T_{CO} с гораздо меньшей степенью порядка, дают и полученные в работе данные по дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) [418]. На рис. 6.2.5.1 приведены кривые DSC, измеренные при нагревании кристаллов $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ и $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}Cu_yO_3$ ($y=0.04$). Видно, что легирование медью приводит к сильному подавлению теплового эффекта фазового перехода, обусловленного зарядовым упорядочением [384,433,439], и уменьшению энтальпии перехода (ΔH) от 1.79 J/g до 0.44 J/g и энтропии перехода (ΔS) от 0.007 J/g K до 0.002 J/g K. При пересчете на целочисленное значение атомов в кристалле приведенные выше величины энтропии составят 0.88 cal/mol K и 0.25 cal/mol K.

Значения T_{CO} , полученные из калориметрических кривых, хорошо соответствуют величинам T_{CO} , определенным по кривым $M(T)$ (см. раздел 6.2.2); при легировании T_{CO} уменьшается. Форма пика на кривой DSC нелегированного образца позволяет

предположить наличие по крайней мере двух составляющих. На это же указывают и данные по Брэгговскому рассеянию на образцах такого же состава, приведенные в работе [384]. Фазовый переход при зарядовом упорядочении в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ является двухкомпонентным (см. рис. 6.2.5.1, штриховые линии на кривой 1). Оказалось, что по своей физической природе он близок к фазовому переходу второго рода типа «порядок-беспорядок». Энтропия такого перехода, как известно, составляет величину $\sim 1 \text{ cal/mol K}$ [440], сопоставимую по своему значению с $\Delta S = 0.88 \text{ cal/mol K}$, полученному в настоящей работе. В связи с этим уменьшение энтропии перехода в легированном образце можно однозначно связывать с уменьшением степени порядка в регулярной сверхструктуре, характерной для нелегированного исходного соединения.

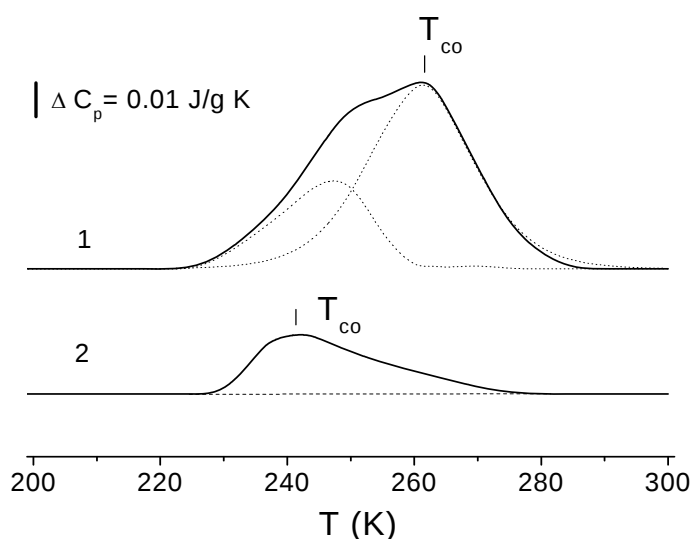


Рис. 6.2.5.1. Кривые DSC (сплошные линии), полученные при нагревании образцов $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ (1) и $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ для $y=0.04$ (2). Разделение пика для образца $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ на две составляющие (см. текст) показано пунктирными линиями. Скорость сканирования $v_{\text{scan}}=1.25 \text{ K/min}$.

Основные выводы к главе 6.

Установлено, что легирование манганитов $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ примесями группы А ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Ga}, \text{Mg}, \text{Cu}$) при $0 \leq y \leq 0.07$ и примесями группы В ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Ru}$) при $0 \leq y \leq 0.05$ приводит к монотонному понижению температуры зарядового упорядочения T_{CO} , при этом система в основном состоянии сохраняет свойства антиферромагнитного изолятора. Впервые экспериментально показано, что независимо от типа легирующей примеси при увеличении ее концентрации T_{CO} изменяется пропорционально изменению относительной концентрации $n_{\text{Mn}^{3+}} = \text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+})$ ионов Mn^{3+} , при этом коэффициент пропорциональности зависит только от валентности примеси и не зависит от ее электронной структуры. Это позволяет сделать вывод о том, что ни одна из

рассмотренных примесей не участвует в переносе заряда при формировании ЗУ состояния.

Показано, что легирование системы $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ элементами группы А ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ga}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe}$) уменьшает температуру Вейсса, а, следовательно, и ФМ обмен в системе магнитных ионов (Mn и примеси M , если M магнитная, или в системе только ионов Mn , если M - диамагнитная примесь). Легирование примесями группы В ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Ru}$) приводит к увеличению температуры Вейсса, т.е. усиливают ФМ обмен в системе магнитных ионов (незначительно в случае Cr - и сильно для Ru -легированной системы). Для всех легирующих примесей температура Вейсса приблизительно пропорциональна их концентрации.

Показано, что ни одна из легирующих примесей группы А, а также Cr , не вызывают переход изолятор-металл. Для соединения $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ обнаружен переход системы в ФМ состояние с проводимостью, близкой к проводимости “плохих” металлов, вызванный легированием Ru на места марганца с концентрацией $y=0.07$. Основным фактором, ответственным за этот переход, является валентность Ru (+5), приводящая к большой эффективной концентрации ионов Mn^{3+} .

Установлено, что реальная картина физических явлений в легированных на места Mn манганитах $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.07$) значительно богаче, чем это следовало из измерений только макроскопических физических характеристик, таких как намагниченность и электросопротивление. Прямыми наблюдениями структурного перехода в ТЕМ было показано следующее.

(i) Доказано экспериментально, что электронное орбиталь-орбитальное обменное взаимодействие является доминирующим (критическим) фактором, ответственным за орбитальное упорядочение дальнего порядка, приводящее к формированию страйповой ЗУ/ОУ сверхструктуры.

(ii) Показано критическое влияние структуры электронной d оболочки легирующей примеси на формирование страйповой ЗУ/ОУ сверхструктуры. Диамагнитные примеси (d^0 или d^{10}) подавляют формирование такой структуры. Примеси Ru^{5+} и Cr^{3+} , имеющие только t_{2g} электроны, и примесь Cu^{2+} с e_g электроном в конфигурации $d(x^2-y^2)$ также не поддерживают формирование сверхструктуры и приводят к ее подавлению.

(iii) Только примеси ($\text{M}=\text{Fe}$ и Ni), имеющие активный $d(z^2)$ электрон, поддерживают орбитальное упорядочение и формирование сверхструктуры, модулируя при этом ее параметр и приводя к ее несоразмерности. Параметр сверхструктуры в легированных такими примесями соединениях $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ определяется соотношением $q \sim \langle \text{Mn}^{3+} \rangle + 1/3y$, где $\langle \text{Mn}^{3+} \rangle$ - концентрация ионов Mn^{3+} и $1/3y$ - концентрация ионов

примеси М, участвующих в формировании Mn_{3+}O_6 страйпов. Выявлены структурные дефекты, приводящие к несоразмерности сверхструктуры при легировании примесями (Fe и Ni), такие как сдвиги в страйповой структуре на величину a -параметра, вариации в периодичности чередования Mn^{3+}O_6 и Mn^{4+}O_6 страйпов и дислокационно-подобные дефекты в страйповой структуре.

Основные результаты и выводы.

Настоящая работа посвящена выявлению взаимосвязи между микроструктурными особенностями и электротранспортными свойствами современных перспективных материалов - перовскитных оксидов переходных металлов в условиях их легирования, а также приложения механических нагрузок, магнитных и электрических полей с целью выявления основных факторов, приводящих к улучшению этих свойств или способствующих управлению ими. Объектами исследования выбраны ВТСП керамики и лантан-кальциевые манганиты, обладающие сильными электронными корреляциями, приводящими к переходу в сверхпроводящее состояние в первом случае и формированию зарядово- и орбитально-упорядоченных сверхструктур во втором.

Несмотря на то, что было известно, что большое количество границ зерен в ВТСП материалах являются слабыми связями, лимитирующими токонесущие характеристики, систематического экспериментального изучения совокупности ГЗ (джозефсоновской среды) в прямом сопоставлении структура - свойства не проводилось. Проведенные в работе исследования в первую очередь были направлены на выявление основных структурных (композиционных и кристаллографических) параметров ГЗ в ВТСП керамиках, позволяющих увеличить критический ток или управлять им при их легировании, а также в условиях приложения силовых (механических нагрузок) и электрических полей. Проведенные исследования показали, что ВТСП керамики обнаруживают новые необычные структурночувствительные свойства, связанные с наличием в них зернограничных слабых связей.

Влияние легирования на ЗУ/ОУ сверхструктуру и результирующие функциональные свойства манганитов изучалось на примере соединения $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, являющегося в основном состоянии антиферромагнетиком со свойствами изолятора. Прямое наблюдение структурного перехода (формирования сверхструктуры) с температурой и особенностей построения сверхструктуры в легированных соединениях проводилось методами ТЕМ. Микроструктурные изменения в легированных манганитах сопоставлялись с их результирующими физическими свойствами. Выбор исходного соединения в глубине фазовой диаграммы, т.е. далеко от границы, разделяющей ФМ состояние с металлической проводимостью от АФМ со свойствами изолятора, и легирование его примесями с разным заполнением электронной d оболочки на места Mn позволили изучить влияние легирования на ЗУ/ОУ состояние в «чистом» виде и выявить основные параметры, способствующие формированию сверхструктуры (или ее подавлению), а также воздействующие на основные функциональные (магнитные и

электротранспортные) свойства манганитов.

Остановимся на наиболее интересных результатах и выводах настоящей работы.

- Установлено, что сжимающие упругие деформации приводят к увеличению I_c до ~15 % и уменьшению сопротивления ($\Delta V/V = \Delta R/R$ при $I = \text{const} > I_c$) ВТСП керамики, в то время как растягивающие уменьшают I_c и увеличивают сопротивление. Эффект нагрузки на критический ток пропорционален деформации в направлении пропускания тока: $\Delta I_c(I)/I_c(I) \approx \nu$. Величины $\Delta I_c/I_c$ и $\Delta R/R$ при $I = \text{const} > I_c$ изменяются с величиной механических напряжений не линейно, а стремятся к насыщению уже при $\sigma > 50$ МПа. Среднее значение коэффициента токовой чувствительности к напряжениям для разных иттриевых (и висмутовых) керамик находится в пределах $k_c = \Delta I_c / I_c \Delta \sigma = 2-5 \text{ GPa}^{-1}$ при увеличении σ от 0 до 20 МПа.

- Показано, что для ВТСП керамик эффект нагрузки связан с изменением под действием упругой деформации свойств слабых межгранульных связей и является структурночувствительной характеристикой. Относительное изменение критического тока $\Delta I_c/I_c$ при одноосном сжатии выше у “плохих” керамик, в которых I_c лимитируется более слабыми зернограничными связями. Легирование серебром приводит к подавлению эффекта нагрузки, что наиболее вероятно связано с металлизацией токонесущих ‘чистых’ границ зерен за счет сегрегации в них Ag. Эффект нагрузки уменьшается с величиной приложенного магнитного поля и практически полностью исчезает в полях $H > 50$ Ое, в которых критический ток становится слабо чувствительным к магнитному полю. Эффекты воздействия нагрузки и магнитного поля ($H > 20$ Ое) не аддитивны, что указывает на то, что как механическое, так и магнитное поле действуют на одни и те же структурные единицы - границы зерен. Впервые исследован эффект одноосной нагрузки для тонких монокристаллических пленок. Эффект нагрузки в тонких ВТСП пленках качественно подобен таковому в ВТСП керамиках, но значительно меньше по величине.

- Для ВТСП керамик получено сильное увеличение транспортного критического тока (приблизительно на порядок уже при $T \approx 0.8 T_c$) и значительная стабилизация его в магнитных полях ($H \leq 80$ Ое) за счет легирования кальцием. Экспериментально доказано, что такое улучшение токонесущих характеристик связано с замещением Са мест Dy(Y) в ГЗ. Замещение Са мест Ва в ГЗ не увеличивает J_c . Полученные результаты свидетельствуют об электронной природе эффекта легирования Са на токонесущие свойства границ зерен. Впервые обнаружена сегрегация Са в границах зерен диспрозиевых (иттриевых) керамик, измерен концентрационный профиль такой сегрегации и показана возможность путем выбора оптимальной температуры отжига (T_{oxg})

достигать большого увеличения J_c , минимизируя при этом уменьшение T_c .

- Обнаружен эффект легирования хлором на J_c ВТСП керамики. При легировании хлорсодержащими соединениями диспрозиевых керамик хлор сегрегирует в «чистых» ГЗ, что приводит к изменению характера зернограницной сетки от SIS на SNS и повышению J_c в 3-4 раза при 77 К. Cl практически не входит в 123 зерна, что предотвращает уменьшение T_c .

- Выявлены микроструктурные элементы границ зерен, возникающие при легировании ВТСП керамик и приводящие к увеличению их критического тока и, главным образом, к его стабилизации в слабых магнитных полях. К ним относятся наноразмерные (2-5 nm) преципитаты Ag, расположенные на малом (наноразмерном) расстоянии друг от друга вдоль границ зерен (Ag-легирование), наноразмерные двойники, выходящие на ГЗ (Pt-легирование), а также наноразмерные фасетки на границах зерен (Zr- легирование).

- Для ВТСП керамик обнаружен сильный эффект внешнего электростатического поля $E \sim 100$ MV/m: значительная модуляция полем E критического тока и ВАХ при $T < T_c$ и ее отсутствие при $T > T_c$. E -эффект не зависит от полярности поля при $E > 80$ MV/m и носит обратимый характер. При $E = 120$ MV/m увеличение I_c достигает 15%, а уменьшение сопротивления $\Delta V/V = \Delta R/R$ ($I = \text{const} > I_c$) - 50% при больших значениях V и 100% для малых V . E -эффект в керамиках качественно отличается от известного эффекта в тонких пленках и связан с воздействием поля на слабые зернограницные связи. Установлена корреляция появления E -эффекта с типом зернограницных слабых связей - он имеет место только в керамиках с SIS и отсутствует в керамиках с SNS связями. В гранулированных керамиках внешнее магнитное поле $H \geq 50$ Ое полностью подавляет E -эффект. Полученные в работе экспериментальные результаты послужили основой для создания теории поведения ВТСП материала как джозефсоновской среды в условиях приложения электрического поля.

- Изучены закономерности влияния легирования на места Mn примесями $M = \text{Fe, Ni, Ga, Mg, Cu, Cr, Ru}$ (с концентрацией от 0 до 7%) на формирование страйповых зарядово- и орбитально-упорядоченных сверхструктур и электротранспортные и магнитные свойства для лантан-марганцевых соединений на примере исходного соединения $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$. Установлено универсальное для всех допантов соотношение, описывающее изменение температуры зарядового упорядочения T_{CO} при увеличении степени легирования через изменение эффективной относительной концентрации $n_{Mn^{3+}} = \text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+})$ ионов Mn^{3+} : $T_{CO} \sim C n_{Mn^{3+}}$. При этом для исследованных 2-х и 3-х валентных примесей коэффициент пропорциональности C зависит только от валентности примеси и не зависит от ее электронной структуры. Это позволяет сделать вывод о том, что ни одна из рассмотренных примесей не участвует в переносе заряда при формировании ЗУ

состояния.

- Обнаружен фазовый переход системы $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$ (при $y=0.07$) из антиферромагнитного состояния со свойствами изолятора в ферромагнитное состояние с близкой к металлической проводимостью. Показана определяющая роль валентности легирующего катиона в этом переходе.

- Экспериментально установлено, что электронный (сверх)обмен является доминирующим фактором, ответственным за орбитальное упорядочение дальнего порядка и формирование страйповых ЗУ/ОУ сверхструктур в манганитах, по сравнению с механизмом коллективного ян-теллеровского упорядочения. Выявлено критическое влияние электронной структуры d оболочки легирующей примеси на формирование страйповой сверхструктуры. Сверхструктура сохраняется только при легировании примесями (Fe, Ni) с активным $d(z^2)$ электроном, при этом она является несоразмерной и ее параметр q определяется относительной концентрацией ионов, участвующих в упорядочении $d(z^2)$ -орбиталей: $q \approx (\langle \text{Mn}^{3+} \rangle + 1/3y)a^*$ ($\langle \text{Mn}^{3+} \rangle$ - концентрация ионов Mn^{3+} , a^* - параметр обратной решетки). Диамагнитные примеси (Mg^{2+} с d^0 или Ga^{3+} с d^{10}) подавляют формирование такой структуры. Примеси Ru^{5+} и Cr^{3+} , имеющие только t_{2g} электроны, и примесь Cu^{2+} с активным $d(x^2-y^2)$ электроном также не поддерживают формирование сверхструктуры.

На основании полученных результатов сформулированы следующие общие выводы:

1. Изменение критического тока ВТСП керамики под действием одноосной нагрузки определяется величиной и знаком упругой деформации в направлении пропускания тока. Эффект нагрузки является структурно-чувствительной характеристикой ВТСП керамик.

2. Эффект легирования кальцием на транспортный (межзеренный) ток ВТСП керамики имеет электронную природу, т.е. определяется разницей в валентности замещаемого иона Y (или Dy) и легирующего элемента (Ca).

3. ВТСП керамикам присущ сильный эффект электрического поля на критический ток и вольт-амперную характеристику при $T < T_c$, эффект обусловлен воздействием поля E на зернограничную джозефсоновскую среду с SIS характером.

4. Электронное орбиталь-орбитальное обменное взаимодействие является доминирующим механизмом (по сравнению с коллективным ян-теллеровским взаимодействием), ответственным за формирование страйповых сверхструктур в зарядово-упорядоченных лантан-кальциевых манганитах.

5. Для легированных лантан-кальциевых манганитов $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ изменение температуры зарядового упорядочения с увеличением уровня легирования примесями M: Fe, Ni, Ga, Mg, Cu, Cr, Ru описывается универсальным для всех примесей соотношением -

T_{CO} пропорциональна эффективной относительной концентрации ионов Mn^{3+} . В данной системе валентность легирующей примеси является основным критическим параметром для фазового перехода изолятор-металл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Chaudhari P., Mannhart J., Dimos D., Tsuei C.C., Chi J., Oprysko M.M. and Scheuermann M. Direct measurement of the superconducting properties of single grain boundaries in $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. // Phys. Rev. Lett. 1988, vol.60, p.1653-1656.
- [2] Dimos D., Chaudhari P., Mannhart J. and LeGoues F.K. Orientation dependence of grain-boundary critical currents in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bicrystals. // Phys. Rev. Lett. 1988, vol.61, p.219-222.
- [3] Mannhart J., Chaudhari P., Dimos D., Tsuei C.C. and McGuire T.R. Critical currents in [001] grains and across their tilt boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films. // Phys. Rev. Lett. 1988, vol.61, p.2476-2479.
- [4] Jin S., Tiefel T.H., Sherwood R.C., Davis M.E., van Dover R.S., Kammlott G. W., Fastnacht R. A. and Keith H. D. High critical currents in Y-Ba-Cu-O superconductors. // Appl. Phys. Lett. 1988, vol.52, p.2074-2076.
- [5] Zhao Y., Cheng C.H. Grain boundary doping effect on critical current density in $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ polycrystalline materials. // Physica C. 2003, vol.386, p.286-291.
- [6] Schmehl A., Goetz B., Schulz R.R., Schneider C.W., Bielefeldt H., Hilgenkamp H., Mannhart J. Doping-induced enhancement of the critical currents of grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. // Europhys. Lett. 1999, vol.47, p.110–115.
- [7] Hilgenkamp H., Schneider C.W., Schulz R.R., Goetz B., Schmehl A., Bielefeldt H. and Mannhart J. Modifying electronic properties of interfaces in high- T_c superconductors by doping. // Physica C. 1999, vol.326–327, p.7-11.
- [8] Ovid'ko I.A. Dilatation stresses and transport properties of grain boundaries in high- T_c superconductors. // Mater. Sci. Eng. A. 2001, vol.313, p.207-217.
- [9] Klie R.F., Buban J.P., Varele M., Franceschetti A., Jooss C., Zhu Y., N. Browning N.D., Pantelides S.T., Pennycook S.J. Enhanced current transport at grain boundaries in high- T_c superconductors. // Nature. 2005, vol.435, p.475-478.
- [10] Ambegaokar V., Baratoff A. Tunneling between superconductors. // Phys. Rev. Lett. 1963, vol.10, p.486–489.
- [11] De Gennes P.G. Boundary effects in superconductors. // Rev. Mod. Phys. 1964, vol.36, N1, p.225-237.
- [12] Ahn C.H., Triscone J.-M., Mannhart J. Electric field effect in correlated oxide systems. // Nature. 2003, vol.424, p.1015-1016.
- [13] Griessen R. Pressure dependence of high- T_c superconductors. // Phys. Rev. B. 1987, vol.36, p.5284–5290.

- [14] Takahashi H., Mori N. In: Studies for high temperature superconductors. / Narlikar A.V. (Ed.). 16 Nova Science. New York. 1995, p. 1.
- [15] Mannhart J. Critical currents in high- T_c superconductors. In: Physics of high-temperature superconductors. S. Maekawa, M. Sato (Eds.) / Springer Series in Solid-State Sciences. 1992, vol.106, p.367-393.
- [16] Jonker G.H. and van Santen J.H. Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. // Physica (Utrecht). 1950, vol.16, p.599-600.
- [17] Colossal magnetoresistance, charge ordering and related properties of manganese oxides. / C.N.R. Rao, B. Raveau (Eds.) / World Scientific, Singapore (1998). 356 p.
- [18] Coey J.M.D., Viret M., von Molnár S. Mixed-valence manganites. // Advances in Physics. 1999, vol.48, N.2, p.167-293.
- [19] Salamon M.B., Jaime M. The physics of manganites: structure and transport. // Rev. Mod. Phys. 2001, vol.73, p.583-628.
- [20] Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов. // УФН. 2001, т.171, №2, с.121-148.
- [21] Дунаевский С.М. Магнитные фазовые диаграммы манганитов в области их электронного легирования. // ФТТ. 2004, т.46, с.193-211.
- [22] Van Tendeloo G., Lebedev O.I., Hervieu M., Raveau B. Structure and microstructure of colossal magnetoresistant materials. // Rep. Prog. Phys. 2004, vol.67, p.1315-1365.
- [23] Colossal Magnetoresistance Oxides. Tokura Y. (Ed.) / Gordon and Breach Science Publishers. Australia, Canada, France, Germany, India, Japan, Luxemburg, Malaysia, The Netherlands, Russia, Singapore, Switzerland. 2000. 358 p.
- [24] Мейлихов Е.З. Индуцированная одноосным давлением и(или) магнитным полем анизотропия критического тока в ВТСП керамиках. // СФХТ. 1991, т.4, №12, с.2297-2317.
- [25] Dominguez D., Wiecko C., Jose J.V. Critical Current Enhancement due to an Electric Field in a Granular d -Wave Superconductor. // Phys. Rev. Lett. 1999, vol.83, N20, p.4164-4167.
- [26] Bednorz J.G. and Muller K.A. Possible high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. // Z. Phys. B. 1986, vol.64, N2, p.189-193.
- [27] Bednorz J.G., Muller K.A. Perovskite-type oxides: the new approach to high- T_c superconductivity. // Rev. Mod. Phys. 1988, vol.60, p.585-600.
- [28] Anderson P.W. Theory of Flux Creep in Hard Superconductors. // Phys. Rev. Lett. 1962, vol. 9, p.309-311.
- [29] Dew-Hughes D. Model for flux creep in high T_c superconductors. // Cryogenics. 1988, vol.28, p.674-677.

- [30] Senoussi S. Review of the critical current densities and magnetic irreversibilities in high- T_c superconductors. // J. Phys. France 2. 1992 p.1041-1257.
- [31] Мейлихов Е.З. Структурные особенности ВТСП-керамик и их критический ток и вольтамперная характеристика. // УФН. 1993, т.163, №3, с.27-54.
- [32] Nakahara S., Boone T., Yan M.F., Fisanick G.J. and Johnson D.W. Defect structure in $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$. // J. Appl. Phys. 1988, vol.63. p.451-455.
- [33] Murphy D.W., Sunshine S. A., Gallagher P. K. *et al.* Effects of Oxygen Stoichiometry on Structure and Properties in $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$. In: ACS Symposium Series 351: Chemistry of High-Temperature Superconductors. Nelson D.L., Whittingham M.S., George T.F. (Eds.) / Washington DC: ACS, 1987. Chapter 18, p.181-191.
- [34] Zhu Y., Zhang H., Wang H., Suenaga M. Grain Boundary Studies by the Coincidence Site Lattice Model and Electron Energy Loss Spectroscopy of the Oxygen K-Edge in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Preprint. 1992.
- [35] Babcock S.E., Larbalestier D.C. Observations and implications of grain boundary dislocation networks in high-angle $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ grain boundaries // J. Mater. Res. 1990, vol.5, p.919-928.
- [36] Zandbergen H.W., Gronsky R., Thomas G. The atomic structure at (001) grain boundaries and (001) surfaces in sintered $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. // J. Microsc. and Spectrosc. Electron. 1988, vol.13, p.307-312.
- [37] Zandbergen H.W., Gronsky R., van Tendeloo G. Atomic structure of grain boundaries and surfaces in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$. // J. Superconductivity. 1989, vol.2, p.337-349.
- [38] Jin S., Sherwood R., Gyorgy E., Tiefel T., van Dover R., Nakahara S., Schneemeyer L., Fastnacht R. and Davis M. Large magnetic hysteresis in a melt-textured Y-Ba-Cu-O superconductor. // Appl. Phys. Lett. 1989, vol.54, p.584-586.
- [39] Rosenberg H.M. The solid state. 3rd ed. / Oxford University Press, Oxford, 1990, 326 p.
- [40] Babcock S.E., Vargas J.L. The Nature of Grain Boundaries in the High- T_c Superconductors. // Annu.Rev. Mater. Sci. 1995, vol.25, p.193-222.
- [41] Dimos D., Chaudhari P. and Mannhart J. Superconducting transport properties of grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bicrystals. // Phys. Rev. B. 1990, vol.41, p.4038- 4049.
- [42] Kawasaki M., Sarnelli E., Chaudhari P., Gupta A., Kussmaul A., Lacey J. and Lee W. Weak link behavior of grain boundaries in Nd-, Bi-, and Tl-based cuprate superconductors. // Appl. Phys. Lett. 1993, vol.62, p.417-419.
- [43] Sutton A.P. and Balluffi R.W. Interfaces in Crystalline Materials / Clarendon Press: Oxford, 1995, 703 p.

- [44] Babcock S.E. and Larbalestier D.C. Evidence for local composition variations within $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ grain boundaries. // Appl. Phys. Lett. 1989, vol.55, p.393-395.
- [45] Browning N.D., Buban J.P., Nellist P.D., Norton D.P., Chisholm M.F., Pennycook S.J. The atomic origins of reduced critical currents at [001] tilt grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films. // Physica C. 1998, vol.294, p.183-193.
- [46] Eom C.B., Marshall A.F., Suzuki Y., Boyer B., Pease R.F.W. and Geballe T.H. Absence of weak-link behaviour in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ grains connected by 90° [010] twist boundaries. // Nature. 1991, vol.353, p.544-547.
- [47] Chan S.-W., Hwang D.M., Ramesh R., Sampere S.M. and Nazar L. // AIP Conf. Proc. "High- T_c Superconducting Thin Films". R. Stockbauer (ed). American Institute of Physics, 1990, p.172-189.
- [48] Zhu Y. Structural Defects in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Superconductors. In: High-Temperature Materials Science and Engineering. D. Shi (ed.) / Pergamon Press Ltd. 1995, p. 199-258.
- [49] Marshall A.F. and Eom C.B. Microfaceting of 90° [100] tilt boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films. // Physica C. 1993, vol.207, p.239-246.
- [50] Smith D.A., Chisholm M.F. and Clabes J. Special grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. // Appl. Phys. Lett. 1988, vol.53, p.2344-2345.
- [51] Zhu Y., Zhang H., Wang H. and Suenaga M. Grain boundary in textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor. // J. Mater. Res. 1991, vol.6, p.2507-2518.
- [52] Laval J.Y., Drouet M., Swiatnicki W., Cabanel C. Weak attenuation of the supercurrent by high angle boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ceramics. // Physica C. 1994, vol.235-240, p.2987-2988.
- [53] Field M.B., Larbalestier D.C., Parikh A., Salama K. Critical current properties and the nature of the electromagnetic coupling in melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bicrystals of general misorientation. // Physica C. 1997, vol.280, p.221-233.
- [54] Laval J.Y. and Swiatnicki W. Atomic structure of grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. // Physica C. 1994, vol.221, p.11-19.
- [55] Du G., Mironova M., Sathyamurthy S., Salama K. An investigation on high-angle boundaries in melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ superconductors. // Physica C. 1998, vol.306, p.199-213.
- [56] Field M.B., Miller D.J. The effect of the grain boundary plane on transport properties of grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. // Physica C. 2003, vol.384, p.377-382.
- [57] Browning N.D., James E.M., Kyosuke K., Arslan I., Buban J.P., Zaborac J.A., Pennycook S.J., Xin Y., Duscher G. Scanning Transmission Electron Microscopy: An Experimental Tool for Atomic Scale Interface Science. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2000, vol.1, p.1-26.

- [58] Hilgenkamp H., Mannhart J. Intrinsic weak link originating from tilt in contacts between $d(x^2-y^2)$ wave superconductors. // Appl. Phys. A. 1997, vol.64, p.553-554.
- [59] Hilgenkamp H., Mannhart J. Superconducting and normal-state properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -bicrystal grain boundary junctions in thin films. // Appl. Phys. Lett. 1998, vol.73, p.265-267.
- [60] Meilikhov E.Z. Modified dislocation model of intergrain tilt boundaries in HTSC. // Physica C. 1996, vol.271, p.277-285.
- [61] Chisholm M.F., Pennycook S.J. Structural origin of reduced critical currents at $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ grain boundaries // Nature. 1991, vol.351, p.47-49.
- [62] Agassi D., Pande C.S., Masumura R.A. Superconductor superlattice model for small-angle grain boundaries in Y-Ba-Cu-O // Phys. Rev. B. 1995, vol.52, p.16237-16245.
- [63] Mannhart J., Hilgenkamp H. Possible influence of band bending on the normal state properties of grain boundaries in high- T_c superconductors // Mater. Sci. Eng. B. 1998, vol.56, p.77-85.
- [64] Mannhart J., Hilgenkamp H. Wavefunction symmetry and its influence on superconducting devices // Supercond. Sci. Technol. 1997, vol.10, p.880-883.
- [65] Куприянов М.Ю., Лихарев К.К. Эффекты Джозефсона в высокотемпературных сверхпроводниках и структурах на их основе // УФН. 1990, т.160, №5, с.49-87.
- [66] Бароне А., Патерно Дж. Эффект Джозефсона: физика и применения / М.: Мир, 1984, 640 с.
- [67] Gross R., Chaudhari P., Kawasaki M., and Gupta A. Superconducting transport characteristic of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ grain boundary junctions. // IEEE Trans. Magn. 1991, vol.27, p.3227-3230.
- [68] Peyeral P., Lebeau C., Rosenblatt J., Raboutou A., Perrin C., Peña O. and Sergent M. Scaling in Superconducting Ceramics. // Journal of the Less Common Metals. 1989, vol.151, p.49-54.
- [69] Zhao Y., Sun S.F., Su Z.P., Zhang H., Chen Z.Y. and Zhang Q.R. Grain boundary Josephson effect in ceramic superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. // Z. Phys. B, 1988, vol.71, p.53-56.
- [70] Кикин А.Д., Пресада А.Г., Каримов Ю.С., Нерсесян М.В. Плотность критического тока ВТСП керамик на основе иттрия и таллия, полученных методом СВС. // ЖЭТФ. 1989, т.59, с.29-
- [71] Кикин А.Д., Колесников А.В., Каримов Ю.С. Влияние температуры и магнитного поля на критический ток керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. // ФТТ. 1989, т.31, №3, с.273-277.

- [72] Aminov B.A., Brandt N.B., Thny N.M. et al. Temperature dependence of the critical current in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Josephson junctions. // *Physica C*. 1989, vol.160, p.505-510.
- [73] Жуков А.А., Мошалков В.В. Критическая плотность тока в высокотемпературных сверхпроводниках. // *СФХТ*. 1991, т.4, №5, с.850-887.
- [74] Hunt B.D., Foote M.C., Bajuk L.J. All high T_c edge-geometry weak links utilizing Y-Ba-Cu-O barrier layers. // *Appl. Phys. Lett.* 1991, vol.59, p.982-984.
- [75] Polturak E., Koren G., Cohen D., Aharoni E. and Deutscher G. Proximity effect in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Y}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ junctions. // *Phys. Rev. Lett.* 1991, vol.67, p.3038–3041.
- [76] Xiao-Jun Yu and Sayer M. Temperature dependence of critical currents in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics. // *Phys. Rev. B*. 1991, vol.44, p.2348–2355.
- [77] Мейлихов Е.З. // Структурная неоднородность межгранульных джозефсоновских переходов и магнитополевая зависимость критического тока ВТСП-керамик. // *СФХТ*. 1990, т.3, с.1422-1430.
- [78] Фистуль М.В. Критический ток джозефсоновских контактов со случайно расположенными абрикосовскими вихрями. // *Письма ЖЭТФ*. 1989, т.49, с.95-98.
- [79] Nikulov A.V., Remisov D.Yu. The critical current of the Josephson junction with boundaries in the mixed state: application to HTSC polycrystalline materials. // *Supercond. Sci. and Technol.* 1991, vol.4, p.312-317.
- [80] Винокур В.М., Кошелев А.Е. Коллективный пиннинг солитонной решетки в джозефсоновских переходах. // *ЖЭТФ*. 1990, т.97, №3, с.976-989.
- [81] Stauffer D. Scaling theory of percolation clusters. // *Phys. Rep.* 1979, vol.54, N1, p.1-74.
- [82] Essam J.W. Percolation theory. // *Rep. Prog. Phys.* 1980, vol.43, p.833- 912.
- [83] Kirkpatrick S. Percolation and Conduction // *Rev. Mod. Phys.* 1973, vol.45, p.570-588.
- [84] Matsushita T., Ni B., Sudo Y., Iwakuma M., Funaki K., Takeo M. and Yamafuji K. Critical Transport Current Density in Sintered Oxide Superconductors with High Critical Temperature. // *Japan J. Appl. Phys.* 1988, vol.27, p.929-936.
- [85] Rosenblatt J., Peyeral P., Raboutou A. Phase ordering and structural disorder in bulk granular superconductors. // *AIP Conf. Proc. "Inhomogeneous Superconductors"*. Eds. by Gubser D.A., Francavilla T.L., Wolf S.A., Leibowitz J.R. New York, AIP, 1980, vol. 58, p.33-41.
- [86] Rhyner J., Blatter G. Limiting-path model of the critical current in a textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ film. // *Phys. Rev. B*. 1989, vol.40, p.829–832.

- [87] Гуревич М.И., Мейлихов Е.З., Тельковская О.В., Яньков В.В. // СФХТ. 1988, т.1, вып.4, с. 80.
- [88] Roux S., Herrmann H. Disorder-Induced Nonlinear Conductivity // Europhys. Lett. 1987, vol.4, p.1227-1231.
- [89] Peterson R.L., Ekin J.W. Josephson-junction model of critical current in granular $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductors. // Phys. Rev. B. 1988, vol.37, N16, p.9848-9851.
- [90] Подлеских Н.А., Фишер Л.М. О критической плотности тока высокотемпературных керамических сверхпроводников. // ФТТ. 1989, т.31, №4, с.201-207.
- [91] Nichols C.S., Cook R.F., Clarke D.R. and Smith D.A. Alternative length scales for polycrystalline materials—I. Cluster morphology. // Acta Metall. Mater. 1991, vol.39, N7, p.1657-1665.
- [92] Cai Z.-X. and Welch D.O. Simulation study of the critical current density of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ceramics. // Phys. Rev. B. 1992, vol.45, p.2385–2390.
- [93] Mannhart J. Gross R., Hipler K., Huebener R.P., Tsuei C.C., Dimos D., Chaudhari P. Spatially resolved observation of supercurrents across grain boundaries in YBaCuO films. // Science. 1989, vol.245, p.839-841.
- [94] Mannhart J. Current transport across grain boundaries in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films. // J. Superconductivity. 1990, vol.3, p.281-285.
- [95] Meilikhov E., Gershanov Yu. Percolation model of ceramic high- T_c superconductors. Critical current and current-voltage characteristic. // Physica C. 1989, vol.157, p.431-438.
- [96] Laval J.Y., Drouet M., Swiatnicki W., Cabanel C., Delamarre C., Monot I. and Desgardin G. Structure and electrical behaviour of grain boundaries allowing large critical currents in ceramic superconductors. // Mater. Sci. Forum. 1993, vol.126-128, p.733-736.
- [97] Laval J.Y., Delamarre C., Berger M.H. and Cabanel C. Orientation relationships, microstructure and electrical behaviour of grain boundaries in ceramic superconductors. // Colloque de Physique. 1990, vol.51, p.C1-991–C1-996.
- [98] Chisholm M.F. and Smith M.A. Low-angle tilt grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductors. // Phil. Mag. 1989, vol.59, p.181-197.
- [99] Essam J.W. Percolation and cluster size. In: Phase transition and critical phenomenon. C. Domb and M.S. Green (Eds) / Academic Press. 1972, vol.2, p.197-270.
- [100] De Gennes P.G. La percolation: un concept unificateur (Percolation a unifying concept). // La Recherche. 1976, vol.72, N7, p.919-927.
- [101] Guyon E. et Roux S. Les Matériaux hétérogènes. // La Recherche. 1987, vol.191, p.1050-1058.

- [102] Shante V.K.S. and Kirpatrick S. An introduction to percolation theory 1. // *Adv. Phys.* 1971, vol.20, N85, p.325-357.
- [103] Grover A.K., Radnakrishnamurty C., Chaddah P., Kumar G.R. and Rao G.V.S. Measurement and understanding of magnetization in AC and DC fields and the determination of intragrain H_{c1} in high- T_c $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductors. // *Pramana - J. Phys.*, 1988, vol.30, p.569-595.
- [104] Singh R. Magnetization and critical current density in Y-Ba-Cu-O in low magnetic fields. // *J. Phys. D.* 1989, vol.22, p.1523-1527.
- [105] Мощалков В.В., Жуков А.А., Кузнецов В.Д. и др. Магнитные свойства монокристалла $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$. // *СФХТ.* 1989, т.2, №12, с.84-103.
- [106] Zhukov A.A., Moshchalkov V.V., Komarkov D.A., Shabatin V.P., Bush A.A., Gordeev S.N., Shelomov D.V. Magnetic field dependence of the critical current density in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ceramics. // *Physica C.* 1989, vol.162-164, p.1623-1624.
- [107] Захарченко С.И., Митюшин В.Б., Подлеских Н.А., Фишер Л.М. О критической плотности тока в керамических ВТСП образцах. // *СФХТ.* 1989, т.2, №10, с.136-141.
- [108] Peterson R.L., Ekin J.W. Airy pattern, weak-link modelling of critical currents in high- T_c superconductors. // *Physica C.* 1989, vol.157, p.325-333.
- [109] Ekin J.W., Larson T.M., Hermann A.M., Sheng Z.Z., Togano K., Kumakura H. Double-step behavior of critical current vs. magnetic field in Y-, Bi- and Tl-based bulk high- T_c superconductors. // *Physica C.* 1989, vol.160, p.489-496.
- [110] Ekin J.W., Hart H.R. Jr., Gaddipati A.R. Transport critical current of aligned polycrystalline $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and evidence for a nonweak-linked component of intergranular current conduction. // *J. Appl. Phys.* 1990, vol.68, p.2285-2295.
- [111] Evetts J.E., Glowacki B.A. Relation of critical current irreversibility to trapped flux and microstructure in polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. // *Cryogenics.* 1988, vol.28, N10, p.641-649.
- [112] Мейлихов Е.З., Шапиро В.Г. Критические поля высокотемпературных сверхпроводников. // *СФХТ.* 1991, т.4, №8, с.1437-1479.
- [113] Dai U., Hess N., Deutscher G. *et al.* Critical Currents of YBaCuO Ceramics Correlated to Magnetic Field Orientation. Preprint. 1990.
- [114] Ekin J.W., Larson T.M. Dependence of the Critical Current on Angle between Magnetic field and Current in Y-, Bi-, and Tl-Based High- T_c Superconductors. // Preprint. 1989.
- [115] Белоедов М.В., Черных С.В. О проникновении магнитного поля в гранулированный сверхпроводник. // *ЖТФ.* 2003, т.73, №2, p.75-80.
- [116] Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников. Под ред. Гинзбург Д.М. Пер. с англ. / М.: Мир, 1990, 543с.

- [117] Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Микрокомпози́ты на основе сверхпроводящих купратов. // Успехи химии. 2003, т.72, №10, с.960-977.
- [118] Senoussi S., Hadjoudj S., Weyl C., Fondere J.P. Flux propagation and distribution in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ hollow cylinders. // Physica C. 1990, vol.165, p.199-204.
- [119] Grader G. S., Gyorgy E.M., Van Uiter L.G, Grodkiewicz W.H., Kyle R.T. and Elsbschutz M. Persistent currents in Tl-Ba-Ca-Cu-O superconductors. // Appl. Phys. Lett. 1988, vol.53, p.319-320.
- [120] Hsiang T.Y. and Finnemore D.K. Superconducting critical currents for thick, clean superconductor-normal-metal-superconductor junctions. // Phys. Rev. B. 1980, vol.22, p.154–163.
- [121] Jones H. and Jenkins R.G. Transport critical currents. In: High-Temperature Materials Science and Engineering. D. Shi (ed.) / Pergamon Press Ltd. 1995, p. 259-304.
- [122] Лихарев К.К., Ульрих Б.Т. Системы с джозефсоновскими контактами / М.: Изд-во МГУ, 1978, 446 с.
- [123] Лихарев К.К. Нелинейные свойства гранулированных сверхпроводящих пленок. // ФТТ. 1973, т.15, с.2524-2527.
- [124] Bernasconi J. Real-space renormalization of bond-disordered conductance lattices. // Phys. Rev. B. 1978, vol.18, p.2185–2191.
- [125] Roux S. Herrmann, Hansen A., Guyon E. Relation bewteen different types of nonlinear behaviour in disordered lattices. // C.R.Ac.Sci., Paris. Serie II. 1987, vol.305, N11, p.943-948.
- [126] Мейлихов Е.З., Аронзон Б.А., Арнольд И.Ю., Воинова С.Е., Гершанов Ю.В., Гвасалия К.К. Исследование высокотемпературных металлических сверхпроводников. // Сверхпроводимость. М.: ИАЭ им. И.В. Курчатова. 1987, вып.1, с.61-77.
- [127] Zhao Y., Sun Sh., Zhang H., Chen Z., Zhang Q. The Current-Carrying Resistive State in Granular Superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. // Sol. State Commun. 1988, vol.66, p.31-34.
- [128] Копелевич Я.В., Леманов В.Г., Макаров В.В. Влияние слабых связей на электрические характеристики керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$. // ФТТ. 1990, т.32, с.3613-3617.
- [129] Fukami T., Kamura T. Nonlinear conduction phenomena in superconducting state of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ films. // Supercond. Sci. and Technol. 1990, vol.3, p.467-471.
- [130] King P.J., Pohl J.E., Kirk A., Lees J.S., Roys W.B. The “hinge” behaviour of the current-voltage characteristics of polycrystalline high temperature superconductors. // Physica C. 1991, vol.181, p.88-94.

- [131] Paul W., Baumann Th. Voltage-Current Characteristic between 10^{-13} V/cm and 10^{-3} V/cm of BSCCO and Time Decay of the Magnetization. Preprint. 1991.
- [132] Griessen R. Pressure dependence of high- T_c superconductors. // Phys. Rev. B. 1987, vol.36, p.5284–5290.
- [133] Schirber J.E., Ginley D.S., Venturini E.L. and Morosin B. Pressure dependence of the superconducting transition temperature in the 94-K superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. // Phys. Rev. B. 1987, vol.35, p.8709–8710.
- [134] Барьяхтар В.Г., Григуть О.В., Василенко А.В., Дьяченко А.И., Свистунов В.М., Таренков В.Ю., Черняк О.И. Увеличение критического тока металлооксидной керамики под давлением. // Письма в ЖЭТФ. 1988, т.47, №9, с.457-459.
- [135] Ревенко Ю.Ф. // Тез. Докл. I Всес. совещ. по высокотемпературной сверхпроводимости. Харьков, 1988, т.2, с.136-137.
- [136] Еремин В.И., Москаленко В.А., Борзяк А.Н. // Тез. Докл. I Всес. совещ. по высокотемпературной сверхпроводимости. Харьков, 1988, т.2, с.138-139.
- [137] Доценко В.И., Кислок И.Ф., Нацик В.Д. Деформационные эффекты в сверхпроводящей керамике при одноосном сжатии. // ФНТ. 1989, т.15, №1, с.82-86.
- [138] Singh B.P., Agarwal S.K., Jayaram B., Nayar R.K., Narlikar A.V. Effect of hydrostatic pressure on superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ compound. // J. Mat. Sci. Lett. 1988, vol.7, N7, p.708-710.
- [139] Svistunov V.M., Dyachenko A.I., Tarenkov V.Yu. Current transfer in HTSC and at high pressures. // Supercond. Sci. Technol. 1992, vol.5, p.101-103.
- [140] Wördenweber R., Heinemann K., Sastry G.V.S., Freyhardt H.C. Flux pinning mechanism in unorientated grains of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Cryogenics. 1990, vol.29, p.458-463.
- [141] Shinde S.L., Shaw T.M. Considerations for Improved Polycrystalline Cuprate Superconductors. In: Superconductivity and Ceramic Superconductors. Nair K.M. and Giess E.A. (Eds.) / The American Ceramic Soc. 1990, p.579-586.
- [142] Shinde S.L., Morrill J., Goland D., Chance D.A., McGuire T. AS susceptibility and grain-boundary pinning strengths in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.985}\text{Ag}_{0.015}\text{O}_{7-\delta}$. // Phys. Rev. B. 1990, vol.41, p.8838–8842.
- [143] Joo J., Singh J.P., Poeppel R.P., Bangopadhyay A.K. and Mason T.O. Effect of silver solubility on microstructure and superconductors. // J. Appl. Phys. 1992, vol.71, N5, p.2351-2355.
- [144] Singh J.P., Leu H.J., Poeppel R.B., Van Voorhees E., Goudey G.T., Winsley K. and Shi D. Effect of silver and silver oxide additions on mechanical and superconducting properties. // J. Appl. Phys. 1992, vol.71, N7, p.3154-3159.

- [145] Jung J., Mohamed M.A.-K., Cheoug S.C. and Frank J.P. Flux motion, proximity effect, and critical current density in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /silver composites. // *Phys. Rev. B.* 1990, vol.42, N10, p.6181-6195.
- [146] Jung J., Isaac I., Mohamed M.A.-K. Effect of intergrain junction and flux pinning on transport critical currents in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ granular superconductors. // *Phys. Rev. B.* 1993, vol.48, N10, p.7526-7536.
- [147] Jung J., Mohamed M.A.-K., Isaac I. and Friedrich L. Josephson flux depinning in granular $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. // *Phys. Rev. B.* 1994, vol.49, 12188-12199.
- [148] Saito Y., Noji T., Endo A., Higuchi N., Fujimoto K., Oikawa T., Hattori A., Furuse K. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987, vol.26, N5, p.L832-L833.
- [149] Nishi Y., Moriya S., Tokunaga Sh. T_c increase with Ag addition in the Y-Ba-Cu-O system. // *J. Mat. Sci. Lett.* 1988, vol.7, N6, p.596-598.
- [150] Галусташвили М.В., Дрияев Д.Г., Политов И.А., Рустамбеков А.В., Саралидзе З.К., Цинцадзе Г.А., Чубабрия М.Я. // Тез. I Всес. совещ. по высокотемпературной сверхпроводимости. Харьков. 1988, т.2, с.140-141.
- [151] Singh P., Shi D., Capone D.W. II, Mechanical and Superconducting Properties of Sintered Composite $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Tape on a Silver Substrate. // *J. Appl. Phys. Lett.* 1988, vol.53, N3, p.237-239.
- [152] Su Z., Zhao T., Sun S., Chen X., Zhang Q. Effects of Ag doping on the critical current density of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. // *Sol. St. Comm.* 1989, vol.69, N11, p.1067-1071.
- [153] Pavuna D., Berger H., Affronte M., Van Der Mass J., Capponi J.J., Guillot M., Lejayand P. and Tholence J.L. Electronic properties and critical current densities of superconducting $(\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9})_{1-x}\text{Ag}_x$ compounds. // *Solid State Commun.* 1988, vol.68, p.535-538.
- [154] Xiao G., Rebello N.S. Electrical transport and superconductivity in the $(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ system with variable oxygen content. // *Physica C.* 1993, vol.211, p.433-439.
- [155] Suard E., Maignan A., Caignaert V., Raveau B. Effect of Y-Ca substitution upon superconductivity in the oxide $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$. // *Physica C.* 1992, vol.200, p.43-49.
- [156] Kucera J.T. and Bravman J.C. Transport characterization of calcium-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films. // *Phys. Rev. B.* 1995, vol.51, p.8582-8590.
- [157] Weller M. Mechanical loss measurements on Y-Ba-Cu-O superconductors. // *Mater. Sci. Forum.* 1993, vol.119-121, p.667-682.
- [158] Feusier G., Mi Y. and Schaller R. Low temperature internal friction spectrum of calcium doped polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. // *Solid State Commun.* 1994, vol.91, p.591-594.
- [159] Manthiram A., Lee S-J. and Goodenough J.B. Influence of Ca on the superconductivity of $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. // *J. Solid State Chemistry.* 1988, vol.73, p.278-282.

- [160] Manthiram A., Goodenough J.B. Factors influencing T_c in 123 copper-oxide superconductors. // *Physica C*. 1989, vol.159, p.760-768.
- [161] Baldha G.J., Jotania R.B., Joshi H.H., Pandya H.N. and Kulkarni R.G. Superconductivity in the system $\text{YBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{7-\delta}$. // *Solid State Commun.* 1989, vol.71, p.839-841.
- [162] Jotania R.B., Joshi S.M., Baldha G.J., Joshi H.H. and Kulkarni R.G. Critical current density of the superconductor $\text{YBa}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. // *Bull. Mater. Sci.* 1991, vol.14, p.903-906.
- [163] Fisher B., Genossar J., Kuper C.G., Patlagan L., Reisner G.M. and Knizhnik A. Effects of substituting calcium for yttrium on the properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. // *Phys. Rev. B*. 1993, vol.47, p.6054–6059.
- [164] Schlachter S.I., Fietz W.H., Grube K., Wolf Th, Obst B. , Schweiss P., Klässer M. The effect of chemical doping and hydrostatic pressure on T_c of $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ single crystals. // *Physica C*. 1999, vol.328, p.1-13.
- [165] Mannhart J., Bielefeldt H., Goetz B., Hilgenkamp H., Schmehl A., Schneider C.W., Schulz R.R. Doping induced enhancement of the critical currents of grain boundaries in high- T_c superconductors. // *Physica C*. 2000, vol.341-348, p.1393-1396.
- [166] Browning N.D., Chisholm M.F., Pennycook S.J., Norton D.P., Lowndes D.H. Correlation between hole depletion and atomic structure at high angle grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. // *Physica C*. 1993, vol.212, p.185-190.
- [167] Babcock S.E., Cai X.Y., Larbalestier D.C., Shin D.H., Zhang N. A TEM-EELS study of hole concentrations near strongly and weakly coupled grain boundaries in electromagnetically characterized $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bicrystals // *Physica C*. 1994, vol.227, N1-2, p.183-196.
- [168] Zhu Y., Zuo J.M., Moodenbaugh A.R. and Suenaga M. Grain boundary constraint and oxygen deficiency in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Phil. Mag. A*. 1994, vol.70, p.969-984.
- [169] Орлова Т.С., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В., Степанов Ю.П., Чернова С.П. Изменение характеристик сверхпроводящего перехода в системе YBaCuO при воздействии механической нагрузки // *ФТТ*. 1990, т.32, №4, с.1031-1037.
- [170] Shpeizman V.V., Orlova T.S., Smirnov B.I., Markov L.K., Engert J., Kaufmann H.-J., Rudolph K., Matz W. Effect of the relative content of Y, Ba, and Cu on the superconducting transition characteristics of the Y-Ba-Cu-O system // *Cryst. Res.Technol.* 1990, vol.25, N7, p.827-831.
- [171] Орлова Т.С., Песчанская Н.Н., Марков Л.К., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В., Енгерт И., Кауфманн Х.Й., Шлефер У., Шнайдер Л. Влияние структуры на свойства сверхпроводящей керамики системы YBaCuO // *ФТТ*. 1991, т.33, №1, с.166-173.
- [172] Stepien-Damm J., Rogacki K., Morawska-Kowal T., Damm Z. Modified synthesis of

- superconducting single-phase and high-density (RE)Ba₂Cu₃O₇ samples // Supercond. Sci. Technol. 1992, vol.5, N2, p.346-348.
- [173] Орлова Т.С., Марков Л.К., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В., Степанов Ю.П. Влияние механических напряжений на свойства висмутовой и иттриевой керамик // ФТТ. 1991, т.33, №12, с.3595-3597.
- [174] Orlova T.S., Laval J.Y., Dupon A., Nguyen-van-Huong C., Smirnov B.I., Stepanov Yu.P. Correlation between superconducting properties and microstructure of YBa₂Cu_{3-x}O_y and YBa₂Cu_{3-x}O_y/Ag_x ceramics fabricated by the citrate gel process // Supercond. Sci. Technol. 1998, vol.11, p.467-473.
- [175] Liu R.S., Wang W.N., Chang C.T., Wu P.T. Synthesis and Characterization of High-*T_c* Superconducting Oxides by the Modified Citrate Gel Process // Jpn. J. Appl. Phys. 1989, vol. 28, N12, p.L2155- L2157.
- [176] Смирнов Б.И., Орлова Т.С. Влияние электрического поля на гистерезис вольт-амперной характеристики YBa₂Cu₃O_{7-x}/Ag (10 вес.%) // ФТТ. 1994, т.36, №12, с.3542-3549.
- [177] Orlova T.S., Laval J.Y., Smirnov B.I. Correlation between superconducting transport properties and grain boundary microstructure in high-*T_c* superconducting ceramics // Materials Physics and Mechanics. 2000, vol.1, N1, p.39-44.
- [178] Orlova T.S., Laval J.Y., Nguyen-van-Huong C. and Dubon A. Microstructure and superconducting properties of sintered DyBa₂Cu_{3-x}O_y /1 wt% Pt ceramics // Supercond. Sci. Technol. 1999, vol.12, p.1156–1162.
- [179] Orlova T.S., Laval J.Y., Ngnuen-van-Huong C., Dubon A. Effect of ZrO₂ doping on structure and superconducting properties of sintered DyBaCuO ceramics // Supercond. Sci. Technol. 2001, vol.14, p.59-65.
- [180] Laval J.Y., Orlova T.S. Effect of Ca doping on microstructural and superconducting properties of DyBa₂Cu₃O_{7-δ}/Ca_z (0≤z≤0.2) ceramics // Supercond. Sci. Technol. 2003, vol.16, p.1139-1146.
- [181] Орлова Т.С., Laval J.Y. Микроструктура и сверхпроводящие свойства керамики DyBaCuO, легированной Na₂CO₃, NaCl и KClO₃ // ФТТ. 2007, т.49, №11, с.1964-1970.
- [182] Laval J.Y., Orlova T.S. Microstructure and superconducting properties of sintered DyBaCuO ceramics doped by Ca. // Supercond. Sci. Technol. 2002, vol.15, p.1244-1251.
- [183] Смирнов Б.И., Байков Ю.М., Марков Л.К., Орлова Т.С. Влияние механических напряжений и магнитного поля на вольт-амперные кривые ВТСП-керамики YBa₂Cu₃O_y с дефектом кислорода после водородной обработки // Письма ЖТФ. 1995, т.21, №12, с.64-69.

- [184] Todt V.R., Sengupta S., Millar D.J. Processing of single- and multi-domain $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bulk materials for levitation applications by $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ seeding // *Appl. Supercond.* 1995, vol.3, p.175-185.
- [185] Sengupta S., Corpus J., Agarwal M. and Gaines J. R. Jr., Feasibility of manufacturing large domain YBCO levitators by using melt processing techniques // *Mater. Sci. Eng.* 1998, vol. B53, p.62-65.
- [186] Diko P., Todt V.R., Miller D.J., Goretta K.C. Subgrain formation, 211 particle segregation and high-angle 90° boundaries in melt-grown YBaCuO // *Physica C.* 1997, vol.278, p.192-200.
- [187] Goretta K.C., Lanagan M.T., Brent T.J., Donis S.E., Joo J., Picciolo J.J., Shearer R.A., Singh J.P., Wasylenko S., Winandy P.M., Wang X.W., Youngdahl C.A., Poeppel R.B., Miller D.J., Holesinger T.G., Kostic P. and Chen N. Processing and properties of bulk BiSrCaCuO superconductors // *Appl. Supercond.* 1994, vol.2, p.411-415.
- [188] Holesinger T.G., Miller D.J., Viswanathan H.K., Dennis K.W., Chumbley L.S., Winandy P.M. and Youngdahl C.A. Directional isothermal growth of highly textured $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ // *Appl. Phys. Lett.* 1994, vol.63, p.982-984.
- [189] Chen N., Biondo A.C., Dorris S.E., Goretta K.C., Lanagan M.T., Youngdahl C.A., Poeppel R.B. Sinter-forged $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Superconductors // *Supercond. Sci. Technol.* 1993, vol.6, N10, p.674-677.
- [190] Adrian G., Wilkens W., Adrian H., Maul M. Superconductive and normal state transport properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films on sapphire in high magnetic fields // *Supercond. Sci. Technol.* 1991, vol.4, N2, p.169-171.
- [191] Tomé-Rosa C., Jakob G., Walkenhorst A., Maul M., Schmitt M., Paulson M., Adrian H. Critical current density and upper critical field of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films // *Z. Phys. B. Condens. Matter.* 1991, vol.83, N2, p.221-226.density and upper
- [192] Laiho R., Lisunov K.G., Lahderanta E., Petrenko P.A., Salminen J., Stamov V.N., Zakhvalinskii V.S. Coexistence of ferromagnetic and spin-glass phenomena in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) // *J. Phys.: Cond. Matter.* 2000, vol.12, p.5751–5764.
- [193] Wu M.C., Chen J. and Jin X. A modified function of the formula of double iodometric titration // *Physica C.* 1997, vol.276, p.132-138.
- [194] Захвалинский В.С., Laiho R., Лисунов К.Г., Lahderanta E., Петренко П.А., Степанов Ю.П., Salminen J., Стамов В.Н. Получение и магнитные свойства $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.154$) // *ФТТ.* 2006, т.48, с.2175-2182.
- [195] Набарро Ф.Р.Н., Базинский З.С., Холт Д.В. Пластичность чистых монокристаллов / М.: Металлургия. 1967, 216с.

- [196] Песчанская Н.Н., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В., Якушев П.Н. Неупругая деформация керамики YBaCuO в сверхпроводящем и нормальном состояниях // ФТТ. 1988, т.30, №11, с.3503-3506.
- [197] Песчанская Н.Н., Якушев П.Н., Шпейзман В.В., Синани А.Б., Берштейн В.А. Спектры скоростей малых деформаций твердых тел // ФТТ. 1999, т.41, №5, с.848-850.
- [198] Марков Л.К., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В. Влияние одноосного сжатия на вольт-амперные характеристики керамики в слабых магнитных полях // ФТТ. 1990, т.32, №9, с.2818-2820.
- [199] Лубенец С.В., Нацик В.Д., Фоменко Л.С. Пластичность и прочность металлоксидных высокотемпературных сверхпроводников // ФНТ. 2004, т.30, № 5, с.467-508.
- [200] Орлова Т.С., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В. Микротвердость монокристаллов различных высокотемпературных сверхпроводников // ФТТ. 1990, т.32, №10, с.3163-3165.
- [201] Fomenko L.S., Kaufmann H.-J., Lubenets S.V., Natsik V.D., Orlova T.S., Peschanskaya N.N., Shpeizman V.V., Smirnov B.I. Microplasticity of high- T_c superconductors in the temperature range 77-300 K // Acta Universitatis Carolinae - Mathematica et Physica. 1991, vol. 31, N1, p.131-137.
- [202] Орлова Т.С., Адриан Г., Адриан Х., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В. Некоторые физико-механические свойства монокристаллических ВТСП-пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // ФТТ. 1996, т.38, №1, с.237-242.
- [203] Александров В.И., Бадалян А.Г., Баранов П.Г., Вихнин В.С., Осико В.В., Удовенчик В.Т. Микроволновая спектроскопия высокотемпературных сверхпроводников // ФТТ. 1987, т.29, №12, с.3710-3713.
- [204] Fujimoto H., Murakami M., Oyama T., Shiohara Y., Koshizuka N., Tanaka S. Fracture Toughness of YBaCuO Prepared by MPMG Process // Jap. J. Appl. Phys. 1990, vol.29, N10, p.L1793-L1795.
- [205] Фарбер Б.Я., Сидоров Н.С., Кулаков В.И., Иунин Ю.А., Изотов А.Н., Емельченко Г.А., Бобров В.С., Фоменко Л.С., Нацик В.Д., Лубенец С.В. Микротвердость монокристаллов и керамики YBCO в интервале температур 77-300 К // СФХТ. 1991, т.4, с.2394-2403.
- [206] Песчанская Н.Н., Смирнов Б.И., Степанов Ю.П., Шпейзман В.В., Якушев П.Н. Температурный спектр скоростей неупругой деформации высокотемпературных сверхпроводников системы YBaCuO // ФТТ. 1989, т.31, №4, с.271-273.
- [207] Песчанская Н.Н., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В. Электро-механические эффекты в ВТСП // ФТТ. 1989, т.31, №8, с.292-294.

- [208] Солдатов В.П., Нацик В.Д., Чайковская Н.М. Влияние сверхпроводящего перехода на микроползучесть ВТСП керамики // ФТТ. 1991, т.32, №6, с.1777-1783.
- [209] Шпейзман В.В., Смирнов Б.И., Песчанская Н.Н., Марков Л.К. Влияние слабых магнитных полей и транспортного тока на микропластичность ВТСП керамики в области S-N перехода // ФТТ. 1991, т.33, №7, с.2198-2204.
- [210] Migliori A., Chen T., Alavi B., Gruner G. Ultrasound anomaly at T_c in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ // Sol. State Com. 1987, vol.63, N9, p.827-829.
- [211] Аншукова Н.В., Воробьев Г.П., Головашкин А.И., Иваненко О.М., Казей З.А., Крынецкий И.Б., Левитин Р.З., Миль Б.В., Мицен К.В., Снегирев В.В. Тепловое расширение и упругие свойства высокотемпературных сверхпроводников $(\text{Y, Ho})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // Письма в ЖЭТФ. 1987, т.46, №9, с.373-375.
- [212] Гайдук А.Л., Жерлицин С.В., Приходько О.Р., Филь В.Д., Семиножко В.П., Нестеренко В.Ф., Першин С.А. Высокочастотные акустические свойства иттриевой керамики // ФНТ. 1988, т.14, №7, с.718-725.
- [213] Горин Ю.Ф., Нугаева Л.Л., Кобелев Л.Я., Кузнецов Ю.С., Лобанов Ю.А. Аномалии температурной зависимости скорости звука в $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // ФММ. 1988, т.66, №1, с.202-204.
- [214] Пущин В.Г., Сагарадзе В.В., Фризен Э.Н., Гощицкий Б.Н., Завалишин В.А., Зельдович В.И., Юрченко Л.И., Мальцев С.М. Микроструктура и упругие свойства сверхпроводящих соединений $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // ФММ. 1988, т.66, №1, с.195-199.
- [215] Буренков Ю.А., Иванов В.И., Лебедев А.Б., Баскин Б.Л., Кардашев Б.К., Никаноров С.П., Степанов Ю.П., Флейшер В.Г., Варюхин В.Н., Дацко О.И., Резников А.В. Температурные зависимости поглощения ультразвука и модуля Юнга в сверхпроводящей керамике // ФТТ. 1988, т.30, №10, с.3188-3192.
- [216] Головашкин А.И. Высокотемпературные сверхпроводящие керамики (обзор экспериментальных данных) // УФН. 1987, т.152, №4, с.553-573.
- [217] Natsik V.D. and Pal-Val P.P. Statistical analysis of temperature-frequency internal friction spectra of high- T_c ceramics $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // ФНТ. 1990, т.16, №6, с.806-808.
- [218] Паль-Валь П.П., Нацик В.Д., Доценко В.И., Кауфман Х.Й. Акустические свойства сверхпроводящей керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ в интервале температур 6-300 К // ФНТ. 1988, т.14, №12, с.1296-1301.
- [219] Беламестных В.И., Хасанов О.Л., Кон-Сю Ю. Анализ акустических свойств системы Y-Ba-Cu-O // СФХТ. 1989, т.2, №9, с.119-127.

- [220] Cannell G., Cordero F., Cantelli R., Costa G.A., Ferretti M., Olcese G.L. Anelastic relaxation in high- T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // Phys. Rev. B. 1988, vol.36, N16, p.8907-8909.
- [221] Kobelev N.V., Nikolaev R.K., Sidorov N.S., Soifer, Ya. M. Elastic and dissipative properties of high- T_c superconductors // Phys. Status Solidi A. 1991, vol.127, p.355-362.
- [222] Макаров В.И., Заварицкий Н.В., Ключко В.С., Воронов А.П., Ткаченко В.Ф. Акустические характеристики и особенности спектра колебаний решетки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0$ и 0.2) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y=6$ и 7) // Письма в ЖЭТФ. 1988, т.48, №6, с.326-329.
- [223] Цымбал Л.Т., Иванов А.Г., Волкова Л.П., Черкасов А.Н., Ревенко Ю.Ф., Осыко Е.И. Акустические свойства керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // СФХТ. 1989, т.2, №2, с.9-12.
- [224] Кайбышев О.А., Имаев Р.М., Имаев М.Ф. Сверхпластичность керамического соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // ДАН СССР. 1989, т.305, №5, с.1120-1123.
- [226] Rabier J., Denanot M.F. Dislocations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics plastically deformed at room temperature // J. Less-Common Metals. 1990, vol.164-165, p.223-230.
- [227] Shi X.D., Yu R.C., Wang Z.Z., Ong N.P., Chaikin P.M. Sound velocity and attenuation in single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Phys. Rev. B. 1989, vol.39, N1, p.827-830.
- [228] Yoshida T., Kuroda K., Saka H. Transmission electron microscopy of dislocations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ deformed plastically at high temperatures // Phil. Mag. A. 1990, vol.62, p.573-582.
- [229] Бобров В.С., Зверькова И.И., Иванов А.П. и др. Деформация и структура керамики Y-Ba-Cu-O в диапазоне 300-1200 К // ФТТ. 1990, т.32, №3, с.826-828.
- [230] Бобров В.С., Власко-Власов В.К., Емельченко Г.А. и др. Микропластичность монокристаллов Y-Ba-Cu-O // ФТТ. 1989, т.31, №4, с.93-97.
- [231] Доросинский Л.А., Инденбом М.В., Никитенко В.И., Фарбер Б.Я. Кинетика изменения двойниковой структуры в монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // Письма в ЖЭТФ. 1989, т.49, №3, с.156-159.
- [232] Власко-Власов В.К., Доросинский Л.А., Инденбом М.В., Никитенко В.И., Полянский А.А., Антонов А.В., Гусев Ю.М., Емельченко Г.А. Влияние дефектов кристаллической решетки на сверхпроводящие свойства кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // СФХТ. 1991, т.4, №6, с.1100-1109.
- [233] Марков Л.К., Орлова Т.С., Песчанская Н.Н., Смирнов Б.И., Степанов Ю.П., Шпейзман В.В. Влияние содержания серебра на механические и электрические свойства ВТСП-керамики YBaCuO/Ag // ФТТ. 2003, т.45, №9, с.1551-1555.

- [234] Старцев В.И., Ильичев В.Я., Пустовалов В.В. Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах / Металлургия, М. 1975, 328 с.
- [235] Saint-Paul M., Tholence J.L., Monceau P., Noel H., Levet J.C., Potel M., Goegeon P., Capponi J.J. Ultrasound study of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals // Solid State Commun. 1988, vol.66, N6, p.641-643.
- [236] Almond D.P., Lambson E., Sounders G.A., Wang Hong. Ultrasonic attenuation in the high- T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // J. Phys. F. : Met. Phys. 1987, vol.17, N9, p. L261-L266.
- [237] Smirnov B.I., Orlova T.S., Shpeizman V.V. Defect Structure and Physico-Mechanical Properties of Ceramic High Temperature Superconductors // J. of Mech.Behav. of Materials. 1992, vol.3, N4, p.245-255.
- [238] Ильясов А.З., Михайлин А.В., Орлова Т.С., Смирнов Б.И., Садыков Р.А. Аннигиляция позитронов в высокотемпературных сверхпроводниках на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // ФТТ. 1991, т.33, №10, с.3016-3020.
- [239] Babic E., Prester M., Babic D., Nozar P., Stastny P.P. and Maticotta F.C. Percolation effects in the $V-I$ characteristics of granular $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Solid State Commun. 1991, vol.80, p.855-858.
- [240] Дамм З., Орлова Т.С., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В. Влияние механических напряжений на критический ток и вольт-амперные характеристики керамик $\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ // ФТТ. 1994, т.36, №8, с.2465-2471.
- [241] Степанов В.А., Песчанская Н.Н., Шпейзман В.В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах / Л. 1984, 286 с.
- [242] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости / М.: Наука. 1990, 246с.
- [243] Мейлихов Е.З. О механизме влияния давления на критический ток сверхпроводящих керамик // СФХТ. 1989, т.2, №4, с.91-93.
- [244] Бреховских Л.М., Гончаров В.В. Введение в механику сплошных сред / М.: Наука, 1982, 339с.
- [245] May Z.H., Chen L., Chu X., Day D.Y., Ni Y., Huang Y., Xiao Z., Ge P., Zhao Z. The microregion compositional variation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ materials. // Phys. Lett. A. 1988, vol.127, p.297-301.
- [246] High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering. New Concepts and Technology. Shi D. (Ed) / Oxford: Pergamon. 1995, 498p.

- [247] Xu Yu., Li Z., Li Ch., Lin X., Lin W., Lao W., Wang H., Chen G.. The internal strain effect on T_c in the Y—Ba—Al—Cu oxide superconductor // Phys. St. Sol. (a) 1988, vol.109, N1, p.301-306.
- [248] Imanaka N., Saito F., Imai H. and Adachi G.. Critical Current Characteristics of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Ag Composite // Jpn. J. Appl. Phys. 1989, vol.28, L580-L582.
- [249] Wolf E.L. Principles of electron tunneling spectroscopy / New York: Oxford University Press. 1985. 576p.
- [250] Шалкова Е.К., Байков Ю.М., Ушакова Т.А. Воздействие водорода на керамики с высокотемпературной сверхпроводимостью // СФХТ. 1992, т.5, №1, с.24-45.
- [251] Reilly J.J., Johnson J.R., Thompson P., Moodenbaugh A.R. Superconductivity in $\text{H}_x\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // Phys. Rev. B. 1987, vol.36, N10, p.5694-5697.
- [252] Гинзбург С.Л. // Тезисы докл. II Всес. конференции по высокотемпературной сверхпроводимости. Киев, II, 3-4 (1989).
- [253] Орлова Т.С., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В. Влияние одноосного сжатия на вольтамперные характеристики ВТСП пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // ФТТ. 1992, т.34, №3, с.879-881.
- [254] Lan J.H., Moresco L.L. Mechanical behavior of microstrip structures made from $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting ceramics // IEEE Trans. on Component, Hybrids, and Manufacturing Technology. 1988, vol.11, N4, p.419-426.
- [255] Братухин П.В., Захарченко И.В., Шавкин С.В., Жилин П.В., Евстигнеев В.С. Изменение параметров напряженного состояния сверхпроводящих поликристаллических пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при ионном облучении и охлаждении до рабочих температур // СФХТ. 1990, т.3, №11, с.2553-2559.
- [256] Вороновский А.Н., Дижур Е.М., Ицкевич Е.С. Влияние давления на критическую температуру пленок YBaCuO , нанесенных на подложки MgO и SrTiO_3 . // СФХТ. 1990, т.3, №1, с.35-37.
- [257] Joshida H., Morita H., Noto K., Kaneko T., Fujimori H. Effect on the Superconducting Transition Temperature for $(\text{Y}_x\text{Ba}_{1-x})\text{CuO}_{2.3}$ Compound System. // Japan J. Appl. Phys. 1987, vol. 26, N5, p.L867-L868.
- [258] Ochiai S., Hayashi K., Osamura K. Fracture behaviour and its relation to critical current of silver-sheathed $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting composite wires and tapes. // J. Mater. Science. 1990, vol.25, N8, p.3467-3474.
- [259] Koch U., Lotter N., Witting J., Assmus W., Gegenheimer B., Winzer K. Pressure dependence of T_c for single crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ up to 10 GPa // Sol. State Commun. 1988, vol.67, N10, p.959-963.

- [260] Dominec J. Ultrasonic and related experiments in high- T_c superconductors // *Supercond. Sci. Technol.* 1993, vol.6, N2, p.153-169.
- [261] Акустические кристаллы. Справочник. Под ред. М.П. Шаскольской / М. 1982, 632с.
- [262] Ivanov Z. G., Fogel N., Nilsson P. A., Stepantsov E. A., Tzalenchuk A. Ya. Transport properties of submicron YBaCuO low angle grain boundary weak links // *Physica C*, 1994, vol. 235, p.3253-3254.
- [263] Orlova T.S., Laval J.Y., Dubon A., Nguyen-van-Huong C., Smirnov B.I. Correlation between Superconducting Transport Properties and Grain Boundary Microstructure in YBa₂Cu_{3-x}O_y and YBa₂Cu_{3-x}O_y/Ag Ceramics // *Mater. Sci. Forum.* 1999, vol.294-296, p.723-726.
- [264] Nguyen-van-Huong C., Crampin E., Laval J.Y. and Dubon A. Incorporation of silver in DyBa₂Cu₃O_{7-δ} ceramics. Correlation between superconducting properties and microstructure // *Supercond. Sci. Technol.* 1997, vol.10, p.85-94.
- [265]. Orlova T.S., Laval J.Y. and Stepanov Yu.P. Effect of oxygenation temperature on distribution of Ca in Dy₁₂₃/0.2Ca ceramics and superconducting properties // *Supercond. Sci. Technol.* 2005, vol.18, p.51-57.
- [266] Orlova T.S. and Laval J.Y. Effect of Ca-doping on Grain Boundary Microstructure and Intergranular Transport Properties of DyBaCuO Ceramics // 5th International Workshop on Surface and Interface Segregation (19-23 September 2005, Nove Grady, Czech Republic), p.30-31.
- [267] Wu X.S., Wang F.Z., Nie S., Liu J.S., Yang L. and Jiang S.S. Structure and superconductivity in YBa₂Cu₃O_y with additives of NaNO₃ and NaCl // *Physica C*. 2000, vol.339, p.129-136.
- [268] Clarke D.R. Grain boundaries in polyphase ceramics // *J. de Physique C4*. 1985, vol.46, p.51-60.
- [269] Fietz W.H., Grube K., Schlachter S.I., Ludwig H.A., Tutsch U., Wuhl H., Weiss K.-P., Leibrock H., Hauff R., Wolf Th., Obst B., Schweiss P., Kläser M. Joint features of pressure effect and specific heat of RBa₂Cu₃O_x at distinct n_h values // *Physica C*. 2000, vol.341-348, p.347-350.
- [270] Legros-Gledel C., Marucco J.-F., Vincent E., Favrot D., Poumellec B., Touzelin B., Gupta M. and Alloul H. Influence of the oxygen content on the critical temperature T_c and the thermopower of Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_z // *Physica C*. 1991, vol. 175, p.279-284.

- [271] Tokura Y., Torrance J.B., Huang T.C. and Nazzari A.I. Broader perspective on the high-temperature superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ system: the real role of the oxygen content // *Phys. Rev. B.* 1988, vol.38, p.7156-7159.
- [272] *Chimie physique du frittage*. Forceram Editions / Paris: Hermès.1993, 348p.
- [273] Hejtmanek J., Jirak Z. and Knizek K. Oxygen content and Superconductivity in $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y=6.03-6.89$) // *Phys. Rev. B.* 1996, vol.54, p.16226-16233.
- [274] Brown I.D. The influence of internal strain on the charge distribution and superconducting transition temperature in $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ // *J. Solid State Chem.* 1991, vol.90, p.155-167.
- [275] Tokiwa A., Syono Y., Kikuchi M., Suzuki R., Kajitani T., Kobayashi N., Sasaki T., Nakatsu O. and Muto Y. Crystal Structure and Superconductivity Controlled by Cation Substitution and Oxygen Annealing in $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{YBa}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ // *Japan. J. Appl. Phys.* 1988, vol.27, p.L1009-L1012.
- [276] Bottger G., Mangelschots I., Kaldis E., Fisher P., Kroger Ch., Fauth F. The influence of Ca doping on the crystal structure and superconductivity of orthorhombic? // *J. Phys Condens. Matter.* 1996, vol.8, p.8889-8905.
- [277] Hammerl G., Schmehl A., Schulz R.R., Goetz B., Bielefeldt H., Schneider C.W., Hilgenkamp H., Mannhart J. Enhanced supercurrent density in polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ at 77 K from calcium doping of grain boundaries // *Nature.* 2000, vol.407, p.162-164.
- [278] Dalichaouch Y., Torikachvili M.S., Early E.A., Lee B.W., Seaman S.L., Yang K.N., Zhou H., Maple M.B. // *Solid State Commun.* 1988, vol.65, p.1001-1006.
- [279] Beales T.P., Thorp J.S., Al-Hawery A.S. A 124 K transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ measured by an inductance-probe method // *J. Mater. Sci.* 1992, vol.11, p.192-193.
- [280] Ausloos M., Laurent Ch., Vanderschueren H.W., Rulmont A., Tarte P. Effects of alkali cation (Li, Na, K, Cs) substitution on the magneto-electrical properties of $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ granular superconductors // *Solid State Commun.* 1988, vol.68, N6, p.539-549.
- [281] Fartash A., Oeterreicher H. Superconductivity in $\text{Y}_{1-y}\text{Na}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // *Solid State Commun.* 1988, vol.66, p.39-41.
- [282] Veneva A., Iordanov I., Toshev L., Stoyanova-Ivanova A., Gogova D. A study of the effect of KClO_3 addition on the AC susceptibility and microstructure of high-temperature (T_c^{onset} at 105 K) YBCO ceramic superconductors // *Physica C.* 1998, vol.308, p.175-184.
- [283] Koblishka-Veneva A., Koblishka M.R., Murakami M. Magneto-optical and microstructural investigations on KClO_3 -doped YBCO HTSC // *Physica C.* 2001, vol.357-360, p.201-204.

- [284] Koblishka-Veneva A., Koblishka M.R., Simon P., Mücklish F., Murakami M. Electron backscatter diffraction study of polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics // *Physica C*. 2002, vol.382, p.311-322.
- [285] Zhao Y., Cheong C.H. Grain boundary doping effect on critical current density in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ polycrystalline materials // *Physica C*. 2003, vol.386, p.286-391.
- [286] Murakami M., Gotoh S., Koshizuka N., Tanaka S., Matsushita T., Kanube S. and Kitazama K. Critical currents and flux creep in melt processed high- T_c oxide superconductors // *Cryogenics*. 1990, vol.30, p.390-396.
- [287] Murakami M., Fujimoto H., Gotoh S., Yamagushi K., Koshizuka N. and Tanaka S. Flux pinning due to nonsuperconducting particles in melt processed YBaCuO superconductors // *Physica C*. 1991, vol.185–189, p.321-326.
- [288] Ogawa N., Hirabayashi I. and Tanaka S. Preparation of a high- J_c YBCO bulk superconductor by the platinum doped melt growth method // 1991 *Physica C*. 1991, vol.177, p.101-105.
- [289] Koblishka M.R., van Dalen A.J.J., Higuchi T., Sawada K., Yoo S.I., Murakami M. Observation of multiple peaks in the magnetization curves of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ single crystals // *Phys. Rev. B*. 1996, vol.54, p.R6893- R6896.
- [290] Shibata S., Pradhan A.K., Koshizuka N. Disappearance of Peak Effect in Critical Current Density of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Single Crystals Grown under Very Low Oxygen Partial Pressures // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999, vol.38, p.L1169-L1171.
- [291] Kupfer H., Wolf Th., Lessing C., Zhukov A.A., Lancom X., Meier-Hirmer R., Schauer W., Wuhl H. Peak effect and its evolution from oxygen deficiency in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals // *Phys. Rev. B*. 1998, vol.58, p.2886-2894.
- [292] Ullrich M., Muller D., Heinemann K., Niel L., Freyhardt H.C. Possible origin of the anomalous magnetization behavior in melt-textured $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crystallites // *Appl. Phys. Lett.* 1993, vol.63, p.406-408.
- [293] Xu Y., Suenaga M., Tafto J., Sabatini R.L. and Moodenbaugh A.R. Microstructure, lattice parameters, and superconductivity of $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ for $0 \leq x \leq 0.33$ // *Phys. Rev. B*. 1989, vol.39, p.6667-6680.
- [294] Maeno Y., Tomita T., Kyogku M., Awaji S., Aoki Y., Hoshino K., Minami A. and Fujita T. Substitution for copper in a high- T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Nature*. 1987, vol.328, p.512-514.
- [295] Monot I., Verbist K., Hervieu M., Laffez P., Dalamare M.P., Wang J., Desgardin G. and Tendeloo G.V. Microstructure and flux pinning properties of melt textured grown doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Physica C*. 1997, vol.274, p.253-266.

- [296] Delamare M.P., Hervieu M., Wang J., Provost J., Monot I., Verbist K. and Tendeloo G.V. Combination of CeO₂ and PtO₂ doping for strong enhancement of J_c under magnetic field in melt-textured superconductor YBaCuO // *Physica C*. 1996, vol.262, p.220-226.
- [297] King A.H. and Zhu Y. Twin-corner disclinations in YBa₂Cu₃O_{7-δ} // *Phil. Mag. A*. 1993, vol.67, p.1037-1044.
- [298] Oka T., Itoh Y., Yanagi Y., Tanaka H., Takashima S. and Mizutani U. Metallurgical reactions and their relationships to enhanced mechanical strength in Zr-bearing YBCO composite superconductors // *J. Appl. Phys.* 1992, vol.31, p.1760-1764.
- [299] Oka T., Itoh Y., Yanagi Y., Tanaka H., Takashima S., Yamada Y. and Mizutani U. Critical current density and mechanical strength of YBa₂Cu₃O_{7-δ} superconducting composites containing Zr, Ag and Y₂BaCuO₅ dispersions by melt-processing // *Physica C*. 1992, vol.200, p.55-64.
- [300] Chakrapani V., Balkin D. and McGinn P. The effects of second phase additions (SiC, BaZrO₃, BaSnO₃) on the microstructure and superconducting properties of zone melt textured YBa₂Cu₃O_{7-x} // *Appl. Supercond.* 1993, vol.1, p.71-80.
- [301] Osamura K., Kizu T. and Oku T. Critical current density in YBa₂Cu₃O_{6+x} added with perovskite type impurity // *Physica C*. 1994, vol.226, p.113-120.
- [302] Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов / М.: Мир. 1984, т.2, 456 с.
- [303] Леманов В.В., Холкин А.Л. Эффект электрического поля в сверхпроводниках (обзор) // *ФТТ*. 1994, т.36, №6, с.1537-1587.
- [304] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of Superconductivity // *Phys. Rev.* 1957, vol.108, p.1175–1204.
- [305] Glover R.E., Sherrill M.D. Changes in Superconducting Critical Temperature Produced by Electrostatic Charging // *Phys. Rev. Lett.* 1960, vol.5, N6, p.248-250.
- [306] Сандомирский В.Б. О переходе полупроводников в сверхпроводящее состояние под влиянием эффекта поля // *Письма ЖЭТФ*. 1965, т.2, №8, с.396-398.
- [307] Meissner H. Search for Surface Superconductivity Induced by an Electric Field // *Phys. Rev.* 1967, vol.154, N2, p.422-424.
- [308] Богатко В.В., Веневцев Ю.Н. Влияние внешнего электрического поля на сверхпроводимость твердых растворов Ba(Pb,Bi)O₃ // *ФТТ*. 1987, т.29, №9, с.2872-2874.
- [309] Mannhart J., Bednorz J.G., Muller K.A., Schlom D.G. Electric field effect on superconducting YBa₂Cu₃O_{7-δ} films // *Z. Phys. B*. 1991, vol.83, N15, p.307-311.
- [310] Xi X.X., Doughty C., Walkenhorst A., Kwon C., Li Q., Venkatesan T. Effects of field-induced hole-density modulation on normal-state and superconducting transport

- in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // Phys. Rev. Lett. 1992, vol.68, N8, p.1240-1243.
- [311] Testardi L.R., Moulton W.G., Mathias H., Ng H.K., Rey C.M. Large static dielectric constant in the high-temperature phase of polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Phys. Rev. B. 1988, vol. 37, N4, p.2324-2325.
- [312] Mannhart J., Bednorz J.G., Muller R.F., Schlom D.G., Strobel J. Electric field effect in high- T_c superconductors // J. Alloys and Compounds. 1993, vol.195, p.519-526.
- [313] Mannhart J., Schlom D.G., Bednorz J.G., Muller R.F. Influence of electric fields on pinning in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films // Phys. Rev. Lett. 1991, vol.67, N 15, p.2099-2101.
- [314] Mannhart J. Changes in the superconducting properties of high- T_c cuprates produced by applied electric fields // Modern Phys. Lett. B. 1992, vol.6, N10, p.555-571.
- [315] Xi X.X., Venkatesan T. Electric-Field Effects in High- T_c Thin Films. In: Phys. News in 1992, Schewe P.F. (Ed.) / American Inst. of Phys. 1993, p.44-46.
- [316] Xi X.X., Li Q., Doughty C., Kwon C., Bhattacharaya S., Findikoglu A.T., Venkatesan T. Electric field effect in high T_c superconducting ultrathin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films // Appl. Phys. Lett. 1991, vol.59, N26, p.3470-3472.
- [317] Xi X.X., Doughty C., Walkenhorst A., Kwon C., Mao S.N., Li Q., Venkatesan T. Voltage-current characteristics of a high T_c superconducting field effect device // Appl. Phys. Lett. 1992, vol.61, N19, p.2353-2355.
- [318] Walkenhorst A., Doughty C., Xi X.X., Li Q., Lobb C.J., Mao S.N., Venkatesan T. Electric field effects on vortex dynamics in ultrathin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films // Phys. Lett. 1992, vol.69, N18, p.2703-2712.
- [319] Mannhart J., Strobel J., Bednorz J.G., Gerber Ch. Large electric field effects in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films containing weak links // Appl. Phys. Lett. 1993, vol.62, N6, p.630-632.
- [320] Nakajima K., Yokota K., Myoren H., Chen J., Yamashita T. Electric field effect on the artificial grain boundary of bicrystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films // Appl. Phys. Lett. 1993. vol. 63, N5, p.684-686.
- [321] Mannhart J., Bednorz J.G., Catana A., Gerber Ch., Schlom D.G. // Proc. of NATO ASI Course on Materials and Crystallographic Aspects of High- T_c Superconductivity. May Erice, Italy, 1993.
- [322] Леманов В.В., Холкин А.Л., Шерман А.Б. Влияние спонтанной поляризации сегнетоэлектрической подложки на электрические свойства пленок // Письма в ЖЭТФ. 1992, т.56, №11, с.580-583.
- [323] Гоменюк Ю.В., Лозовский В.З., Лысенко В.С., Походня К.Н., Снитко О.В., Сытенко Т.Н., Тягульский И.П. // ДАН УССР. Сер. А. 1989, №11, с.49.

- [324] Смирнов Б.И., Криштопов С.В., Орлова Т.С. Влияние сильного электрического поля на проводимость керамики системы YBaCuO // ФТТ. 1992, т.34, №8, с.2482-2486.
- [325] Смирнов Б.И., Орлова Т.С., Криштопов С.В. Обратимый эффект электрического поля в иттриевой и висмутовой ВТСП керамиках // ФТТ. 1993, т.35, №8, с.2250-2255.
- [326] Смирнов Б.И., Орлова Т.С., Кауфманн Х.-Й. Особенности эффекта электрического поля в ВТСП керамиках // ФТТ. 1994, т.36, №2, с.460-464.
- [327] Смирнов Б.И., Орлова Т.С., Кудымов А.Н. Влияние магнитного поля на обратимый эффект электрического поля в ВТСП керамиках // ФТТ. 1994, т.36, №5, с.1529-1531.
- [328] Orlova T.S., Smirnov B.I. Influence of Electric Field on the Conductivity of Pure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ Ceramics and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{Ag}$ Composites // Supercond.Sci.Technol. 1994, vol.6, N12, p.899-902.
- [329] Smirnov B.I., Orlova T.S., Kaufmann H.-J. Changes in the Superconducting Properties of High- T_c Ceramics Produced by Applied Electric Fields // Proc. of the 4th International Conference and Exhibition: World Congress on Superconductivity (Orlando, USA, 1994), NASA Conference Publication 3290, 1994, vol.1, p.232-240.
- [330] Orlova T.S., Kudymov A.N., Smirnov B.I., Miller D.J., Lanagan M.T., Goretta K.C. Electric Field Effects on Conductivity of Highly Textured $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ Superconductors // Physica C. 1995, vol.253, p.194-198.
- [331] Смирнов Б.И., Байков Ю.М., Кудымов А.Н., Орлова Т.С., Степанов Ю.П. Влияние электрического поля на вольт-амперные характеристики ВТСП-керамики YBCO с дефектом кислорода после обработки водородом // ФТТ. 1995, т.37, №6, с.1794-1801.
- [332] Смирнов Б.И., Орлова Т.С., Кудымов А.Н., Ланаган М.Т., Чен Н., Горетта К.Ч. Влияние электрического поля на вольт-амперные кривые монокристаллических $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ сверхпроводников // ФТТ. 1996, т.38, №10, с.2931-2936.
- [333] Smirnov B.I., Orlova T.S., Kaufmann H.-J. Hysteresis of the Current-Voltage Characteristics and Electric Field Effects in Bulk YBCO Superconductors // J. of Low Temp. Phys. 1996, vol.105, N3/4, p.969-974.
- [334] Смирнов Б.И., Орлова Т.С., Кудымов А.Н., Ланаган М.Т., Чен Н., Горетта К.Ч. Влияние условий эксперимента на эффект электрического поля в $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ керамике // ФТТ. 1997, т.39, №11, с.1967-1970.

- [335] Smirnov B.I., Orlova T.S., Kudymov A.N., Lanagan M.T., Chudzik M.P., Chen N., Goretta K.C. Electric Field Effect in $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Superconductor Bars // *Physica C*. 1997, vol.273, N1, p.253-260.
- [336] Орлова Т.С., Смирнов Б.И., Лаваль Ж-И. Корреляция между эффектом электрического поля и типом слабых связей в ВТСП-керамиках $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y/\text{Ag}_x$ // *ФТТ*. 1998, т.40, №7, с.1195-1198.
- [337] Orlova T.S., Smirnov B.I., Laval J.Y., Stepanov Yu.P. Correlation of electric field effect with the weak link behaviour in granular YBCO superconductors // *Supercond. Sci. Technol.* 1999, vol.12, p.356-359.
- [338] Смирнов Б.И., Орлова Т.С., Sengupta S., Goretta K.C. Вольт-амперные характеристики и эффект электрического поля в выращенных из расплава ВТСП кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x/\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ // *ФТТ*. 2000, т.42, №7, с.1172-1175.
- [339] Орлова Т.С., Смирнов Б.И., Laval J.Y. Влияние электрического поля на вольт-амперные характеристики ВТСП керамик $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y/1\text{wt}\%\text{Pt}$ // *ФТТ*. 2001, т.43, №6, с.974-978.
- [340] Марков Л.К., Шпейзман В.В. Гистерезис вольт-амперной характеристики ВТСП керамики, обусловленный захватом магнитного потока // *ФТТ*. 1991, т.33, №11, с.3308-3314.
- [341] Марков Л.К., Шпейзман В.В. Неустойчивость вольт-амперной характеристики сверхпроводящей керамики с захваченным магнитным потоком // *ФТТ*. 1993, т.35, №11, с.3008-3013.
- [342] Wu K.H., Fu C.M., Chen M.F., Jeng W.J., Juang J.I., Uen T.M., Gou Y.S. Effects of Oxygen Stoichiometry on the Scaling Behaviors of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Grain Boundary Weak-Links // *Proc. of the 4th International Conference and Exhibition: World Congress on Superconductivity (Orlando, USA, 1994)*, NASA Conference Publication 3290, 1994, vol.2, p.703-711.
- [343] Ivanov, Z. G., Stepantsov, E. A., Tzalenchuk, A., Ya, Shekhter, R. I. & Claeson, T. Field effect transistor based on a bi-crystal grain boundary Josephson junction // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 1993, 3, 2925–2927.
- [344] Holesinger T.G., Miller D.J., Viswanathan H.K., Dennis K.W., Chumbley L.S., Winandy P.M. and Youngdahl C.A. Directional isothermal growth of highly textured $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ // *Appl. Phys. Lett.* 1993, vol.63, p.982-984.
- [345] Petersen K., Takeuchi I., Talynasky V., Doughty S., Xi X.X., Venkatesan T. Electric field effect on ultrathin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ grain boundary Josephson junctions // *Appl. Phys. Lett.* 1995, vol.67, N10, p.1477-1479.

- [346] Windt V., Haensel H., Koelle D., Gross R. On the nature of the electric-field effect on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ grain boundary junctions employing epitaxial SrTiO_3 gate insulators // Appl. Phys. Lett. 1999, vol.74, p.1027-1029.
- [347] Ebner C. and Stroud D. Diamagnetic susceptibility of superconducting clusters: Spin-glass behavior // Phys. Rev. B. 1985, vol.31, p.165-171.
- [348] Choi J. and José J.V. Theoretical Study of a Superconducting-Glass Model // Phys. Rev. Lett. 1989, vol.62, p.320-323.
- [349] Van Harlingen D.J. Phase-sensitive tests of the symmetry of the pairing state in the high-temperature superconductors—Evidence for $d(x^2-y^2)$ symmetry // Rev. Mod. Phys. 1995, vol.67, p.515- 535.
- [350] Tsuei C.C., Kirtley J.R., Chi C.C., Yu-Jahnes L.S., Gupta A., Shaw T., Sun J.Z. and Ketchen M.B. Pairing Symmetry and Flux Quantization in a Tricrystal Superconducting Ring of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Phys. Rev. Lett. 1994, vol.73, p.593-596.
- [351] Sigrist M., Rice T.M. Unusual paramagnetic phenomena in granular high-temperature superconductors—A consequence of d - wave pairing? // Rev. Mod. Phys. 1995, vol.67, p.503-513.
- [352] Barash Yu.S., Galaktionov A.V. and Zaikin A.D. Charge transport in junctions between d -wave superconductors // Phys. Rev. B. 1995, vol.52, p. 665-682.
- [353] Mannhart J., Hilgenkamp H., Gerber Ch. Symmetry of the Order Parameter: Implications for the Transport Properties of Grain Boundaries // Physica C. 1997, vol.282-287, p.132-135.
- [354] Alarco J.A., Olsson E. Analysis and prediction of the critical current density across [001]-tilt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ grain boundaries of arbitrary misorientation angles // Phys. Rev. B. 1995, vol.52, p.13625-13630.
- [355] Kroeger D.M., Choudhury A., Brynstad J., Williams R.K., Padgett R.A., Coghlan W.A. Grain-boundary compositions in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ from Auger electron spectroscopy of fracture surfaces // J. Appl. Phys. 1988, vol.64, p.331-335.
- [356] Rakhmanov A.L. and Rozhkov A.V. Electric field effect on the critical current of SNS contact // Physica C. 1996, vol.267, p.233-242.
- [357] Dominguez D. and José J.V. Magnetic and transport dc properties of inductive Josephson-junction arrays // Phys. Rev. B. 1996, vol.53, p.11692-11713.
- [358] Dominguez D., Jagla E.A. and Balseiro C.A. Phenomenological theory of the paramagnetic Meissner effect // Phys. Rev. Lett. 1994, vol.72, p.2773-2776.
- [359] Kawamura H. Numerical studies of chiral ordering in three-dimensional XY spin glasses // Phys. Rev. B. 1995, vol.51, p.12398-12409.

- [360] Barone A., Lombardi F., Monaco A., Sarnelli E., Tafuri F., Testa G. Effects of d -wave symmetry in high- T_c grain boundary Josephson junctions // Phys. Stat. Sol. (b). 2004, vol. 241, N6, p.1192-1198.
- [361] Sergeenkov S.A. and José J.V. Analog of magnetoelectric effect in high- T_c granular superconductors // Europhys. Lett. 1998, vol.43, p.469-475.
- [362] Sergeenkov S.A. Electric Field Dependence of the Thermal Conductivity of a Granular Superconductor: Giant Field-Induced Effects Predicted // ЖЭТФ. 2002, т.76, №3, с.204-208.
- [363] Zener C. Interaction Between the d Shells in the Transition Metals // Phys. Rev. 1951, vol.81, p.440-444. Zener C. Interaction between the d -Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure // Phys. Rev. 1951, vol.82, p.403-405.
- [364] Van Santen J.H. and Jonker G.H. Electrical Conductivity of Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure // Physica (Utrecht). 1950, vol.16, p.599-600.
- [365] Volger J. Further experimental investigations on some ferromagnetic oxidic compounds of manganese with perovskite structure // Physica. 1954, vol.20, p.49-53.
- [366] Wollan E.O. and Koehler W.C. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $[(1-x)\text{La}(x)\text{Ca}]\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. 1955, vol.100, p.545-563.
- [367] Goodenough J.B. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites $[\text{La}, \text{M(II)}]\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. 1955, vol.100, p.564-573.
- [368] Radaelli P.G., Cox D.E., Marezio M., Cheong S.-W. Charge, orbital, and magnetic ordering in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. B. 1997, vol.55, N5, p.3015-3023.
- [369] Radaelli P.G., Cox D.E., Capogna L., Cheong S.-W. and Marezio M. Wigner-crystal and bi-stripe models for the magnetic and crystallographic superstructures of $\text{La}_{0.333}\text{Ca}_{0.667}\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. B. 1999, vol.59, p.14440-14450.
- [370] Mori S., Chen C.H., Cheong S.-W. Pairing of charge-ordered stripes in $\text{La}(\text{Ca})\text{MnO}_3$ // Nature. 1998, vol. 392, p.473-476.
- [371] Tomioka Y., Asamitsu A., Moritomo Y., Kuwahara H. and Tokura Y. Collapse of a charge-ordered state under a magnetic field in $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. Lett. 1995, vol.74, p.5108-5111.
- [372] Dagotto Elbio. Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance / Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, NewYork, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest. 2002, 452p.

- [373] Локтев В.М., Погорелов Ю.Г. Особенности физических свойств и колоссальное магнитосопротивление манганитов // ФНТ. 2000. т.26, №3, с.231-261.
- [374] Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. / Наука. Москва.1972, 672с.
- [375] Goodenough J.B. Magnetism and Chemical Bond / Krieger, Huntington.1976, 393p.
- [376] Struge M.D. The Jahn–Teller Effect in Solids. In: Solid State Physics, Seitz F., Turn-Bell D., and Ehrenreich H. (Eds.). / Academic Press, New York. 1967, vol.20, p. 91-201.
- [377] Sathpathy S., Popovic Z.S., Vukajlovic F.R. Electronic Structure of the Perovskite Oxides: $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. Lett. 1996, vol.76, p.960–963.
- [378] Bocquet A.E., Mizokawa T., Saitoh T., Namatame H. and Fujimori A. Electronic structure of 3d-transition-metal compounds by analysis of the 2p core-level photoemission spectra // Phys. Rev. B. 1992, vol.46, p.3771-3784.
- [379] Chainani A., Matthew M. and Sarma D.D. Electron spectroscopic investigation of the semiconductor-metal transition in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. B. 1993, vol.47, p.15397-15403.
- [380] Cheong S.-W. and Hwang H.Y. Ferromagnetism vs Charge/Orbital Ordering in Mixed-Valent Manganites. In: Colossal Magnetoresistance Oxides. Y. Tokura (Ed.) / Gordon & Breach, Monographs in Condensed Matter Science, London. 2000, p.237
- [381] Anderson P.W., Hasegawa H. Considerations on Double Exchange // Phys. Rev. 1955, vol.100, p.675-681.
- [382] Nagaev E.L. Colossal Magnetoresistance and Phase Separation in Magnetic Semiconductors / Imperial College Press, London. 2002. 458p.
- [383] Schiffer P., Ramirez A., Bao W., Cheong S.W. Low temperature magnetoresistance and the magnetic phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. Lett. 1995, vol.75, p.3336-3339.
- [384] Ramirez A.P., Schiffer P., Cheong C.-W., Chen C.H., Bao W., Palastra T.T.H., Gammel P.L., Bishop D.J., Zegarski B. Thermodynamic and Electron Diffraction Signatures of Charge and Spin Ordering in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. Lett. 1996, vol.76, p.3188–3191.
- [385] Chen C.H. and Cheong S.-W. Commensurate to Incommensurate Charge Ordering and Its Real-Space Image in $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. Lett. 1996, vol.76, N21, p.4042-4045.
- [386] Chen C.H., Cheong S.-W. and Hwang H.Y. Charge-ordered stripes in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ with $x>0.5$ // J. Appl. Phys. 1997, vol.81, N8, p.4326-4330.

- [387] Schuddinck W., Van Tendeloo G., Martin C., Hervieu M., Raveau B. Influence of oxygen content on the charge ordering process in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-x}$. // J. of Alloys and Compounds. 2002, vol.333, p.13-20.
- [388] Barnabe A., Maignan A., Hervieu M., Dainay F., Martin C., Raveau B. Extension of colossal magnetoresistance properties to small A site cations by chromium doping in $\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganites // Appl. Phys. Lett. 1997, vol.71-73, p.26-29.
- [389] Raveau B., Maignan A., Martin C. Insulator–Metal Transition Induced by Cr and Co Doping in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ // J. Solid State Chem. 1997, vol.130, p.162-166.
- [390] Sudyoadsuk T., Suryanarayanan R., Winotai P., Wenger L.E. Suppression of charge-ordering and appearance of magnetoresistance in a spin-cluster glass manganite $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$ // J. Magn. Magn. Mater. 2004, vol.278, p.96-106.
- [391] Jo Y., Park J.-G., Hong C.S., Hur N.H., Ri H.C. Ferromagnetic suppression of the charge-ordering temperature in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. B. 2001, vol.63, p.172413-1 - 172413-4.
- [392] Roy M., Mitchell J.F., Ramirez A.P., Schiffer P. A study of the magnetic and electrical crossover region of $\text{La}_{0.5\pm\delta}\text{Ca}_{0.5\pm\delta}\text{MnO}_3$ // J. Phys.: Condens. Matter. 1999, vol.11, p.4843-4859.
- [393] Milward G.C., Calderon M.J. and Littlewood P.B. Electronically soft phases in manganites // Nature. 2005, vol.433, p.607-610.
- [394] Coey M. Charge-ordering in oxides. Condensed-matter physics // Nature, London. 2004, vol.430, p.155-157.
- [395] Herrero-Martin J., Garcia J., Subias G., Blasco J. and Concepción Sánchez M. Structural origin of dipole x-ray resonant scattering in the low-temperature phase of $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. B. 2004, vol.70, p.024408-1 - 024408-10.
- [396] Garcia J., Concepcion Sánchez M., Blasco J., Subias G. and Grazia Proietti M. Analysis of the x-ray resonant scattering at the Mn K edge in half-doped mixed valence manganites // J. Phys.: Condens. Matter 2001, vol.13, p.3243–3256.
- [397] Staub U., Scagnoli V., Mulders A.M., Janousch M., Honda Z. and Tonnerre J.M. What drives the charge/orbital ordering in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$: Jahn-Teller distortion versus orbital ordering. Shortened title: JTD versus OO in LSMO // Europhys. Lett. 2006, vol.76, p.926.
- [398] Mishra S.K., Rahul Pandit S. and Satpathy S. Mean-field theory of charge ordering and phase transitions in the colossal-magnetoresistive manganites // J. Phys.: Condens. Matter. 1999, vol.11, p.8561-8578.
- [399] Tokunaga M., Miura N., Tomioka Y. and Tokura Y. High-magnetic-field study of the phase transitions of $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (R=Pr, Nd) // Phys. Rev. B. 1998, vol.57, p.5259–5264.

- [400] Jirak Z., Krupicka S., Simsa Z., Dlouham M. and Vratilav S. Neutron diffraction study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ perovskites // J. Magn. Magn. Mater. 1985, vol.53, p.153 -166.
- [401] Kaplan M.D. and Vekhter B.G. Cooperative Phenomena in Jahn-Teller Crystals / Plenum, New York.1995, 444p.
- [402] Englman R. The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals / Wiley-Interscience, New York. 1972, 350p.
- [403] Khomskii D.I. and Kugel K.I. Why stripes? Spontaneous formation of inhomogeneous structures due to elastic interactions // Europhys. Lett. 2001, vol.55, p.208-213.
- [404] Khomskii D.I. Orbital effects in manganites. // Int. J. Mod. Phys. B. 2001, vol.15, p.2665-2681.
- [405] Khomskii D.I. and Kugel K.I. Elastic interactions and superstructures in manganites and other Jahn-Teller systems // Phys. Rev. B. 2003, vol.67, p.134401-1 -134401- 9.
- [406] К. И. Кугель, Д. И. Хомский. Эффект Яна-Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов // УФН, 1982, т.136, №4, с.621-664.
- [407] Кугель К.И., Хомский Д.И. Кристаллическая структура и магнитные свойства веществ с орбитальным вырождением // ЖЭТФ. 1973, т.64, с.1429-1439.
- [408] Raveau B., Martin C., Maignan A., Hervieu M. and Mahendiran R. Mn-site doping in colossal magnetoresistance manganites // Physica C. 2000, vol.341-348, p.711-714.
- [409] Herbert S., Maignan A., Hardy V., Martin C., Hervieu M., Raveau B. Avalanche like field dependent magnetization of Mn-site doped charge-ordered manganites // Solid State Commun. 2002, vol.122, p.335-340.
- [410] Mahendiran R., Hervieu M., Maignan A., Martin C. and Raveau B. Coexistence of ferromagnetism and charge ordering in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ // Solid State Commun. 2000, vol.114, p.429-433.
- [411] Schuudnick W., Van Tendeloo G., Barnabe A., Hervieu M. and Raveau B. Structural Determination of the Charge Ordering Process in $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ Manganites // J. Solid State Chem. 1999, vol.148, p.333-341.
- [412] Martin C., Maignan A., Damay F., Hervieu M., Raveau B., Jirak Z., Andre G., Bouree F. Influence of Mn-site doping upon orbital and charge ordering in the $\text{Pr}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ manganites (A=Sr, Ca and M=Cr, Al) // J. of Magn. and Magn. Mater. 1999, vol. 202, p.11-21.
- [413] Tokura Y., Kuwahara H., Moritomo Y., Tomioka Y., Asamitsu A. Competing Instabilities and Metastable States in $(\text{Nd,Sm})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. Lett. 1996, vol.76, p.3184-3187.

- [414] Orlova T.S., Laval J.Y., Monod P., Noudem J.G., Zahvalinskii V.S., Vikhnin V.S. and Stepanov Yu.P. Effect of Fe doping on structure, charge ordering, magnetic and transport properties of $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.06$) // J. of Physics: Condens. Matter. 2006, vol.18, p.6729-6748.
- [415] Орлова Т.С., Laval J-Y., Захвалинский В.С., Степанов Ю.П. Влияние легирования железом на зарядовое упорядочение в $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0; 0.05$) манганитах // ФТТ. 2006, т.48, №11, с.1994-2004.
- [416] Orlova T.S., Laval J.Y., Monod Ph., Bassoul P., Noudem J. Influence of Mn-site doping on charge and orbital ordering in manganites ($M=\text{Ni, Ga, Fe, Ti, Mg}$) /Book of Abstracts. Moscow International Symposium on Magnetism, June 20-25, 2008. Moscow. 2008, p.617.
- [417] Orlova T.S., Laval J.Y., Monod Ph., Bassoul P., Noudem J.G. and Orlenko E.V. Influence of Mn-site doping on charge and orbital ordering in $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ manganites ($M=\text{Ni,Ga}$) // Phys. Rev. B. 2009, vol.79, p.134407-1 - 134407-8.
- [418] Орлова Т.С., Laval J.Y., Monod Ph., Захвалинский В.С., Егоров В.М., Степанов Ю.П. Влияние легирования медью на зарядовое упорядочение в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.07$) // ФТТ. 2009, т.51, №1, с.91-97.
- [419] Orlova T.S., Laval J.Y., Monod Ph., Noudem J. Universal scale for effects of Mn-site doping in $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ on charge ordering temperature and superstructure parameter / Book of Abstracts. Moscow International Symposium on Magnetism, June 21-25, 2011. Moscow. 2011, p185-186.
- [420] Ogale S.B., Shreekala R., Bathe Ravi, Date S.K., Patil S.I., Hannoyer B., Petit F., Marest G. Transport properties, magnetic ordering, and hyperfine interactions in Fe-doped $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$: Localization-delocalization transition // Phys. Rev. B. 1998, vol.57, p.7841-7845.
- [421] Ahn K.H., Wu X.W., Liu K., Chien C.L. Magnetic properties and colossal magnetoresistance of $\text{La}(\text{Ca})\text{MnO}_3$ materials doped with Fe // Phys. Rev. B. 1996, vol.54, p.15299–15302.
- [422] Laiho R., Lisunov K.G., Lahderanta E., Salminen J., Shakhov M.A., Stamov V.S., Petrenko P.A., Zakhvalinskii V.S. Non-universal low-field magnetic scaling and variable-range hopping conductivity as a consequence of disorder in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ // J. Phys. Chem. Solid. 2003, vol.64, p.1573-1577.
- [423] Troyanchuk O., Bushinsky M.V., Eremenko V.V., Sirenko V.A. Magnetic phase diagram of the system of manganites $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ // Low Temp.Physics. 2002, vol.28, N1, p.45-48.

- [424] Бушинский М.В., Троянчук И.О., Пушкарев Н.В., Гамари-Силе Е. Магнитная структура и свойства манганита $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ // ФТТ. 2006, т.48, №7, с.1244-1248.
- [425] Kimura T., Tomioka Y., Kumai R., Okimoto Y. and Tokura Y. Diffuse Phase Transition and Phase Separation in Cr-Doped $\text{Nd}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$: A Relaxor Ferromagnet // Phys. Rev. Lett. 1999, vol. 83, N19, p.3940-3943.
- [426] Chen X., Wang Z.H., Cai J.W., Shen B.G. and Zhan W.S. Comparison of the magnetic and transport properties of Ga-, Ni-, and Fe-doped perovskite manganese oxides // J. Appl. Phys. 1999, vol.86, p.4534-4538.
- [427] Rubinstein M., Gillespie D.J., Snyder J.E., Tritt T.M. Effects of Gd, Co, and Ni doping in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$: Resistivity, thermopower, and paramagnetic resonance // Phys. Rev. B. 1997, vol.56, p.5412–5423.
- [428] Sanchez M.C., Garcia J., Blasco J., Subias G. and Perez-Cacho J. Local electronic geometrical structure of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3+\delta}$ perovskites determined by x-ray-absorption spectroscopy // Phys. Rev. B. 2002, vol.65, p.144409-144417.
- [429] Sikora M., Oates C.J., Szczerba W., Kapusta Cz., Zukrowski J., Zajac D., Borowiec M., Ruiz-Bustos R., Battle P.D., Rosseinsky M.J. XAS study of Ru doped $n = 1, 2$ Ruddlesden–Popper manganites // Journal of Alloys and Compounds. 2007, vol.442, p.265–267.
- [430] Martin C., Maignan A., Hervieu M., Raveau B., Hejtmanek J. Extension of ferromagnetism and metallicity to electron-rich manganites by Ru-doping: Generation of new CMR oxides $\text{Sm}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ // Eur. Phys. J. B. 2000, vol.16, p.469-474.
- [431] Ibarra M.R., De Teresa J.M., Blasco J., Algarabel P.A., Marquina C., Garcia J., Stankiewicz J. and Ritter C. Lattice effects, stability under a high magnetic field, and magnetotransport properties of the charge-ordered mixed-valence $\text{La}_{0.35}\text{Ca}_{0.65}\text{MnO}_3$ perovskite // Phys. Rev. B. 1997, vol.56, p.8252–8256.
- [432] Laiho R., Lisunov K.G., Lahderanta E., Petrenko P.A., Salminen J., Shakhov M.A., Safontchik M.O., Stamov V.N., Shubnikov M.L., Zakhvalinskii V.S. Variable-range hopping conductivity in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$: evidence of a complex gap in density of states near the Fermi level // J. Phys.: Cond. Matter. 2002, vol.14, p.8043–8055.
- [433] Fernandez-Diaz M.T., Martinez J.L., Alonso J.M., Herrero E. Structural, thermal, transport, and magnetic properties of the charge-ordered $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ oxide // Phys. Rev. B. 1999, vol. 59, p.1277-1284.

- [434] Jaime M., Salomon M.B., Rubinstein M., Treece R.E., Horwitz J.S. and Chrisey D.B. High-temperature thermopower in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ films: Evidence for polaronic transport // Phys. Rev. B. 1996, vol.54, p.11914–11917.
- [435] Захвалинский В.С., Laiho R., Орлова Т.С., Хохулин А.В. Магнитные свойства и электропроводность $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0, 0.05$) // Сборник трудов ODPO – 2007: 10-ый Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». 2007, т. III, с.176-180.
- [436] Захвалинский В.С., Laiho R., Орлова Т.С., Хохулин А.В. Электропроводность и магнитные свойства керамических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x=0.67, y=0, 0.05$) // ФТТ. 2008, т.50, №1, с.61-68.
- [437] Martin C., Maignan A., Hervieu M., Autret C., Raveau B., Khomskii D.I. Magnetic phase diagram of Ru-doped $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ manganites: Expansion of ferromagnetism and metallicity // Phys. Rev. B. 2001, vol.63, p.174402-1 - 174402-7.
- [438] Zimmermann M.V., Hill J.P., Gibbs Doon, Blume M., Casa D., Keimer B., Murakami Y., Tomioka Y. and Tokura Y. Interplay between Charge, Orbital, and Magnetic Order in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. Lett. 1999, vol.83, N23, p.4872-4875.
- [439] Ramirez A.P., Cheong S.-W., Schiffer P. Colossal magnetoresistance and charge order in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (invited) // J.Appl.Phys. 1997, vol.81, p.5337-5342.
- [440] Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Наука, М. 1983, 240с.