

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 669.018.537.312.62

**О СУЩЕСТВОВАНИИ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА ОКСИДОВ  
 $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$  ( $m = 2, 3, 5$ ;  $n = 1, 2$ ) С ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ  
И РОМБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$**

© 2012 г. Л. А. Клинова\*, В. И. Николайчик\*\*, Н. В. Барковский\*,  
А. Ф. Шевчун\*, В. К. Федотов\*

\*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка

\*\*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка

Поступила в редакцию 28.09.2011 г.

Исследован фазовый состав образцов  $Y_xBa_{1-x}CuO_y$  ( $x = 0.29-0.40$ ), отожженных на воздухе (930–990°C) и в атмосфере кислорода (450–800°C,  $p_{O_2} = 101$  кПа), методами рентгенофазового и химического анализа, электронной дифракции и элементного анализа в просвечивающем электронном микроскопе. Обнаружено существенное отклонение катионного состава от стехиометрического у частиц с тетрагональной и ромбической структурой  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ . Диапазон изменения состава частиц включает матричные оксиды ряда  $Ba_mCu_{m+n}O_y$  ( $Ba : Cu$ ) 3 : 5, 5 : 8, 2 : 3 и 5 : 7, которые в присутствии иттрия образуют ряд  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$ . Оксиды  $Y_2Ba_3Cu_5O_y$  (235),  $Y_3Ba_5Cu_8O_y$  (358),  $YBa_2Cu_3O_y$  (123) и  $Y_2Ba_5Cu_7O_y$  (257) с тетрагональной структурой формируются на стадии первичного синтеза на воздухе и сохраняются в ромбической структуре при кратковременном (1 ч) кислородном отжиге. Большинство частиц оксидов 3 : 5 и 5 : 8 недонасыщены иттрием до стехиометрического состава ряда  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$ , 2 : 3 — ему соответствуют, а 5 : 7 — пересыщены иттрием сверх стехиометрии. Наблюдается тенденция к изменению долевого участия этих оксидов в процессе длительного отжига (5–51 ч) в атмосфере кислорода при 450°C и чередованию доминирующей роли одной из четырех фаз с температурой сверхпроводящего перехода  $T_c = 82, 85, 86$  и 91 К. Каждый из ромбических оксидов в процессе кислородного отжига претерпевает структурные превращения с изменением  $T_c$ . Совместное существование этих оксидов в виде доменов размерами в несколько нанометров не позволяет выявить их индивидуальную сверхструктуру.

С момента открытия высокотемпературной сверхпроводимости в оксиде  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  (фаза 123) [1] началось исследование влияния кислородной дефицитности ( $0 \leq \delta < 1$ ) на величину температуры сверхпроводящего перехода ( $T_c$ ) и структурные свойства этого оксида. Изменение величины  $\delta$  сопровождается структурными превращениями с изменением физических свойств. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [2–4] и рентгеновской дифракции (РД) [5] зафиксировано пять ромбических модификаций (орто-I, -II, -III, -V, -VIII) оксида  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ , демонстрирующих (кроме орто-I) характерные сверхструктурные отражения на дифракционных картинах и указывающих на разную величину параметра  $a$  ромбической ячейки: орто-I —  $a$ ; II —  $2a$ ; III —  $3a$ ; V —  $5a$ ; VIII —  $8a$ . Присутствие в образце ромбической модификации определенного типа скоррелировано с величиной  $\delta$  [6]. Была обнаружена параболическая зависимость  $T_c$  от  $\delta$  с наличием максимума ( $T_c = 94.3$  К) при  $\delta \approx 0.9$  [7].

Общепринятым критерием однофазности синтезированного сверхпроводящего продукта считается узость перехода его в сверхпроводящее

состояние. Однако исследования образцов  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ , демонстрирующих очень узкие ширины перехода ( $\Delta T_c \leq 1$  К), высокоразрешающими методами выявили наличие в них структурной и электронной неоднородности. Методом высокоразрешающей рентгеновской съемки в интервале  $\theta = 24.2^\circ-24.6^\circ$  обнаружено [8, 9] несколько пиков вместо единичного рефлекса 006, который наблюдался бы в случае структурно совершенного кристалла  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ . Методом ПЭМ обнаружена неоднородность двойникованной структуры с размером доменов 10–20 нм, отличающихся друг от друга величинами параметров  $a$  и  $b$  ромбической ячейки [10]. Методом сканирующей туннельной микроскопии обнаружена неоднородность структуры поверхности (001) кристаллов  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  в масштабе нескольких нанометров [11].

В настоящее время в литературе превалирует точка зрения о том, что наблюдаемые структурные неоднородности в кристаллах  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  связаны с неоднородным распределением кислорода в анионной подрешетке, при этом катионное упорядочение в подрешетках иттрия, бария и меди считается идеальным.

Вместе с тем в ранних работах при электронно-микроскопическом исследовании образцов оксида *123* были обнаружены отклонения в катионном соотношении этого оксида, а именно, разупорядочение в Y,Ba-плоскостях [12], вакансии в медной [13] и в бариевой подрешетке [14], замещенные барием и медью вакансии иттрия [15]. Последующие исследования подтверждали нестехиометрию катионного состава оксида *123* [16, 17]. Отмечалось отсутствие влияния на структуру образца, отвечающего оксиду  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , дефицита бария:  $YBa_{1.755}Cu_3O_{6+\delta}$  (Ba/Cu = 0.585),  $YBa_{1.801}Cu_3O_{6.5}$  (Ba/Cu = 0.60) и меди:  $YBa_2Cu_{2.78}O_7$  (Ba/Cu = 0.72) [18]. На существование катионной нестехиометрии оксидов со структурой фазы *123* указывалось в работе [19], где рентгенографическим методом область катионной гомогенности фазы  $Y_xBa_yCu_zO_{7-\delta}$  определена в интервалах:  $0.8 \leq x \leq 1.2$ ,  $1.8 \leq y \leq 2.2$ ,  $2.7 \leq z \leq 3.4$ . Однако, эти исследования, по-видимому, не привлекли широкого внимания, так как в литературе не обсуждается возможность связи катионной нестехиометрии оксида *123* с его структурными и физическими свойствами.

Изменение катионного состава частиц со структурой фазы *123* было обнаружено нами методом элементного анализа (ЭА) в ПЭМ при исследовании тетрагональных образцов из субсолидусной области [20] и области первичной кристаллизации фазы *123* [21]. Интервал изменений состава включал матричные оксиды состава (Ba : Cu) 3 : 5, 2 : 3 и 5 : 7, которые в присутствии иттрия формируют оксиды со структурой фазы *123*. В совокупности с оксидом  $Y_3Ba_5Cu_8O_y$  [22] оксиды со структурой фазы *123* могут составлять гомологический ряд  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$ .

Цель настоящей работы заключается в выявлении оксидов ряда  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$ . Для ее достижения мы синтезировали образцы  $Y_xBa_{1-x}CuO_y$  ( $x = 0.29-0.40$ ) с тетрагональной структурой фазы *123*, провели их кислородный отжиг (450–800°C) и исследовали структуру, катионный состав и сверхпроводящие свойства продукта отжига. Мы обнаружили, что отдельные сверхпроводящие характеристики оксида  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ , по всей вероятности, относятся к изоструктурным оксидам иного катионного состава, которые составляют гомологический ряд  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$ , членом которого является и оксид  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы были приготовлены из смеси оксидов  $Y_2O_3$  (ч.д.а.),  $BaO_2$  (ч.д.а.) и  $CuO$  (ос.ч. 9-2) путем гомогенизации, прессования в таблетки и кратковременного отжига в алундовых тиглях на воздухе. На первом этапе образцы отжигали на воздухе при температуре 930 и 990°C в

течение 2 и 1 ч соответственно. На втором этапе полученные образцы отжигали в токе кислорода ( $p_{O_2} = 101$  кПа) при 450, 600 и 800°C в течение 1 ч (кратковременный отжиг) и 450 (5–51 ч), 600°C (5–24 ч) (длительный отжиг). Закалку образцов осуществляли в жидкий азот.

Картины РД снимали при комнатной температуре на установке Siemens D-500 с  $CuK_{\alpha 1}$ -излучением и монохроматором. Параметры элементарных ячеек определяли методом профильного анализа с погрешностью  $\pm 0.005$  Å.

Образцы для ПЭМ готовили раскалыванием синтезированных кристаллов в агатовой ступке и получением с использованием гексана суспензии, содержащей частицы размерами несколько микрон, которую наносили на тонкие углеродные пленки, находящиеся на поддерживающих бериллиевых сетках. Исследования проводили при ускоряющем напряжении 100 кВ в электронном микроскопе JEM-2000FX (JEOL), оборудованном системой элементного энергодисперсионного анализа INCA (Oxford Instruments), с использованием аналитического держателя (Gatan) с бериллиевым гнездом для образца. Для определения катионного состава оксидов получали рентгеновские спектры с нескольких десятков частиц. Относительная точность измерения состава  $\pm 3\%$ .

Среднюю степень окисления меди  $\overline{Cu}$  рассчитывали из результатов химического анализа (ХА). Содержание меди в формальной степени окисления +3 определяли стандартным йодометрическим титрованием [23], ионов  $Cu^+$  – дихроматометрически по методу замещения [24]. Погрешность в определении  $\overline{Cu}$  не превышала  $\pm 0.04$ .

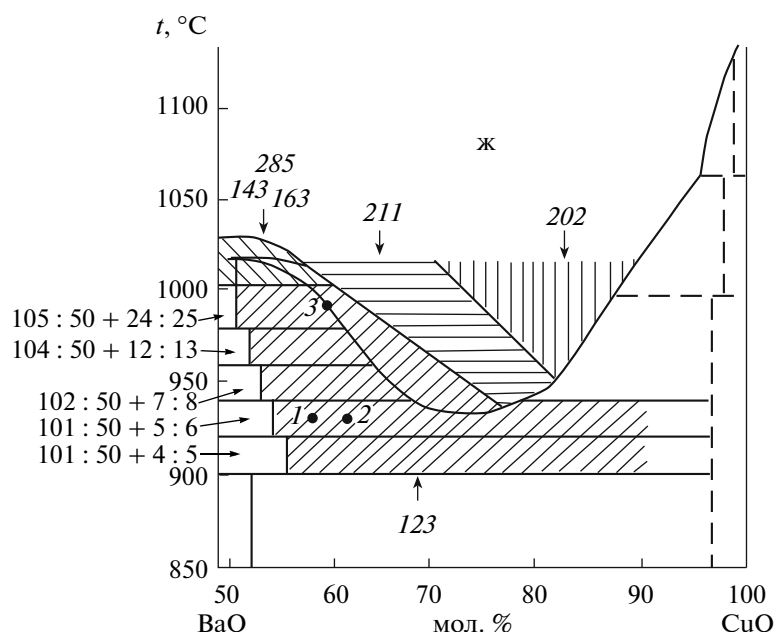
Температуру начала перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c$ ) определяли по температурной зависимости магнитной восприимчивости образцов, измеренной бесконтактным методом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Характеристика исходных образцов*

Использованы три типа образцов, закаленных от первичного поля кристаллизации оксида с тетрагональной структурой  $YBa_2Cu_3O_6$ . Составы приведены на фазовой диаграмме системы  $BaO-CuO_x$  (рис. 1). Первые два состава  $Y_{0.29}Ba_{0.71}CuO_y$  (образец 1) и  $Y_{0.4}Ba_{0.6}CuO_y$  (образец 2) закалены от 930°C, третий –  $Y_{0.33}Ba_{0.67}CuO_y$  (образец 3) – от 990°C после выдержки в течение 2 и 1 ч соответственно. После закалки все три образца сохраняли форму таблетки.

Образцы 1 и 2 различаются по составу матричных оксидов (Ba : Cu = 5 : 7 и 3 : 5), в которых доля меди равна соответственно 58.3 и 62.5 мол. %. Температура отжига (930°C) отвечает температуре



**Рис. 1.** Схема фазовых соотношений в системе  $\text{BaO}-\text{CuO}_x$  в присутствии  $\approx 4$  мол. %  $\text{YO}_{1.5}$  в области 50–90 мол. %  $\text{CuO}$  и температуры 850–1050°C при  $p_{\text{O}_2} = 21$  кПа [21]. Указано первичное поле кристаллизации фазы 123 и области фаз 211, 202, 143, 163 и 285, присутствующих в закаленном расплаве. Нанесенные точки отражают составы образцов: 1 –  $\text{Y}_{0.29}\text{Ba}_{0.71}\text{CuO}_y$ , 2 –  $\text{Y}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CuO}_y$ , 3 –  $\text{Y}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{CuO}_y$ .

поля кристаллизации оксида состава (Ba : Cu) 5 : 6 из ряда кубических оксидов  $\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$  со структурой  $\text{BaCuO}_2$  системы  $\text{BaO}-\text{CuO}_x$  [25] и первичному полю кристаллизации оксида 123 в системе  $\text{Y}_{0.04}\text{Ba}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_y$  [21]. Третий образец занимает промежуточное положение между первыми двумя по составу матричного оксида (Ba : Cu) 2 : 3 с содержанием  $\text{CuO}$  60.0 мол. %, но отличается от предыдущих двух более высокой температурой отжига (990°C), соответствующей линии ликвидуса на границе области кристаллизации кубического оксида (Ba : Cu) 24 : 25 на фазовой диаграмме системы  $\text{BaO}-\text{CuO}_x$  и  $\text{Y}_{0.04}\text{Ba}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_y$  [21]. Выбранные условия отжига образцов максимально приближены к условиям кристаллизации оксида 123 из стехиометрических расплавов [26].

Продолжительность отжига образцов соответствует оптимальным условиям полноты протекания реакции между исходными компонентами во избежание побочных реакций – взаимодействий с материалом тигля и  $\text{CO}_2$  из воздуха.

На рис. 2 приведены рентгенограммы образцов 1–3, закаленных в жидкий азот после кратковременного отжига на воздухе. Отсутствие исходных реагентов указывает на завершенность процесса синтеза. Продуктами последнего являются основная фаза со структурой тетрагонального оксида  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  [27]. В образце 1 присутствует примесная фаза со структурой кубического оксида  $\text{BaCuO}_2$  [28], в образцах 2 и 3 – фазы  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ,

$\text{CuO}$  и  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ , последняя свидетельствует о присутствии расплава.

Формирование многофазного продукта со структурой  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  происходит уже в процессе первоначального отжига на воздухе всех трех образцов (рис. 3). Катионный состав фазы со структурой  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  в образцах различен: по соотношению (Ba : Cu) включает матричные оксиды состава 2 : 3, 9 : 13 и 5 : 7 и по мере увеличения доли  $\text{CuO}$  в образце и температуры синтеза включает оксиды 3 : 5, 5 : 8 и 3 : 4. Оксиды с матрицами 3 : 5 и 5 : 8 недонасыщены иттрием до стехиометрического состава (линия  $\text{Y}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$  на рис. 3). Оксид с матрицей 2 : 3 близок к нему, а оксиды с матрицами 9 : 13 и 5 : 7 пересыщены иттрием сверх стехиометрического состава. Различие в катионном составе фазы со структурой  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  для трех образцов отражается на небольшом изменении параметров усредненной элементарной ячейки (табл. 1).

Средняя степень окисления меди  $\bar{Cu}$  в образцах составляет 1.68–1.86 и соответствует литературным данным для образцов тетрагонального оксида  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  [3].

На картинах электронной дифракции (ЭД) в ПЭМ большинства частиц широкого диапазона составов отсутствуют сверхструктурные отражения. Вид картин ЭД частиц в основных зонах, перпендикулярно и параллельно слоевой упаковке металл-кислородных плоскостей (соответ-

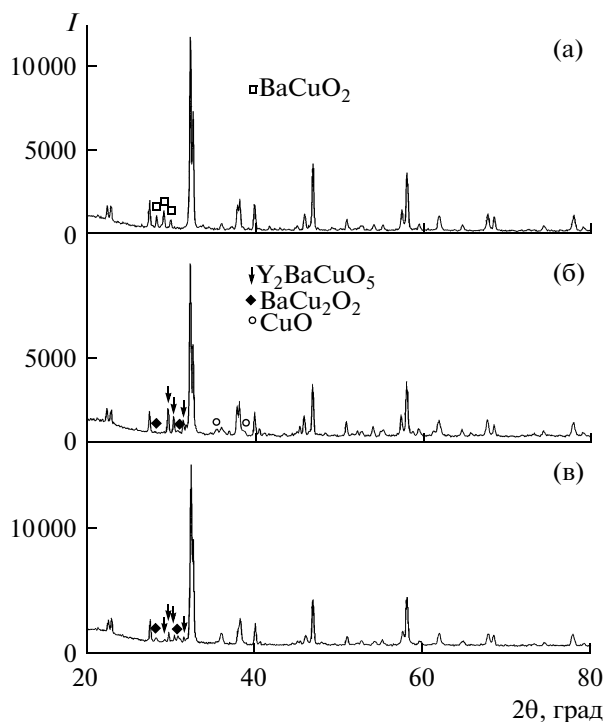


Рис. 2. Рентгенограммы образцов 1 (а), 2 (б) и 3 (в), закаленных от температуры отжига на воздухе при 930 (2 ч) (а, б) и 990°C (1 ч) (в). Основная фаза с тетрагональной структурой 123.

ственно [001] и [100], [110]) показывает наличие только основных отражений ячейки  $YBa_2Cu_3O_6$ , содержащей перовскитовые блоки и 6-слойное чередование металл-кислородных плоскостей. Однако на картинах ЭД нескольких частиц обнаружена сверхструктура: в зоне [001] с вектором  $q \approx 1/5[110]$  (состав частицы (Y : Ba : Cu) 0.32 : 0.75 : 1) с расположением сверхструктурных пятен вблизи основных отражений (рис. 4), в зонах [100] и [110] с  $q \approx 0.4[101]$  (состав частицы 0.36 : 0.81 : 1) и с  $q \approx 0.4[111]$  (состав частицы 0.39 : 0.70 : 1). Их присутствие обусловлено, вероятно, катионным упорядочением в структуре этих частиц.

Следует отметить, что большинство исследованных частиц содержат сверхстехиометричный

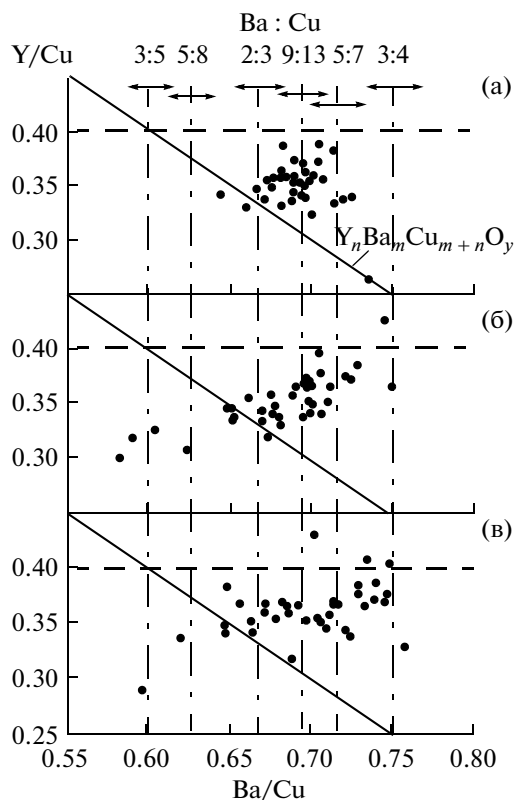


Рис. 3. Катионный состав частиц образцов 1 (а), 2 (б) и 3 (в), закаленных от температуры отжига на воздухе при 930 (2 ч) (а, б) и 990°C (1 ч) (в).

иттрий по сравнению с формульным соотношением  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$ .

#### Кратковременный отжиг в кислороде

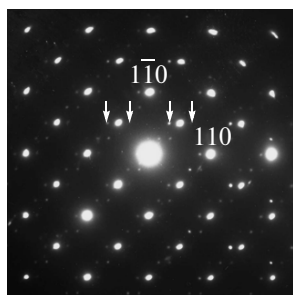
На рис. 5 приведены рентгенограммы образца 1, отожженного в атмосфере кислорода при 800, 600 и 450°C. Продуктами отжига являются основная фаза 123 со структурой ромбического оксида  $YBa_2Cu_3O_7$  [27] и примесная фаза со структурой  $BaCuO_2$ .

В процессе кислородного отжига от 800 до 450°C образец обогащается кислородом. Значе-

Таблица 1. Характеристики тетрагональной фазы со структурой  $YBa_2Cu_3O_6$  образцов 1–3, синтезированных на воздухе при  $t = 930$ – $990^\circ\text{C}$

Обр.	Состав образца	$t, ^\circ\text{C}$	Параметры ( $\text{\AA}$ ) и объем ячейки ( $\text{\AA}^3$ )			$\bar{Cu}$
			$a$	$c$	$V$	
1	$Y_{0.29}Ba_{0.71}CuO_y$	930*	3.856	11.806	175.5	1.80
2	$Y_{0.40}Ba_{0.60}CuO_y$	930*	3.857	11.810	175.7	1.68
3	$Y_{0.33}Ba_{0.67}CuO_y$	990**	3.862	11.780	175.7	1.86

\* Время отжига 2 ч. \*\*Время отжига 1 ч.



**Рис. 4.** Картина ЭД в ПЭМ в зоне [001] частицы состава (Y:Ba:Cu) 0.32:0.75:1 образца 2, отожженного на воздухе при 930°C (1 ч). Сверхструктурные отражения с вектором  $\mathbf{q} \approx 1/5[110]$  отмечены стрелками.

ние средней степени окисления меди  $\bar{Cu}$  увеличивается до 1.96 при 800°C, 2.13 при 600°C и 2.25 при 450°C. Объем ромбической ячейки фазы 123 имеет тенденцию к уменьшению (табл. 2).

По мере насыщения образца кислородом расширяется диапазон катионного состава частиц со структурой фазы 123 (рис. 6) по сравнению с тетрагональным образцом (рис. 3а) и сохраняется ситуация с долевым участием иттрия. Увеличение диапазона катионного состава частиц не сопровождается заметным изменением ширины дифракционных линий на рентгенограммах (рис. 5).

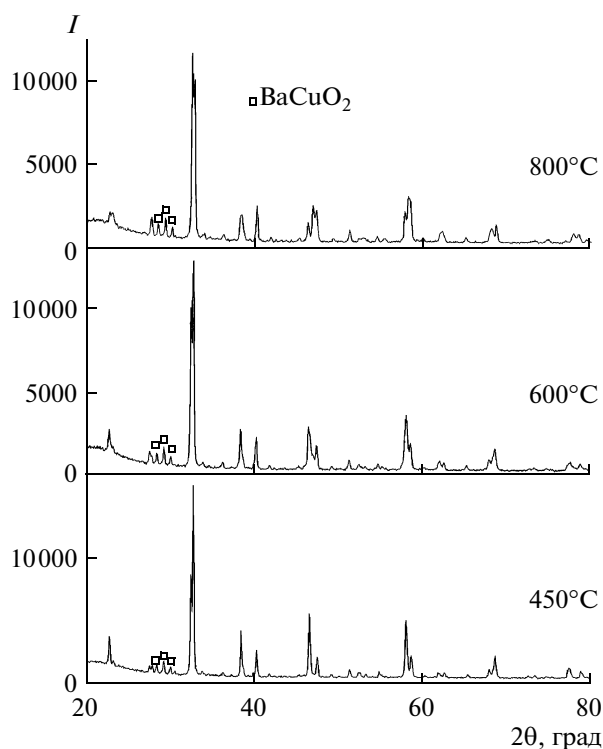
Окислительный отжиг приводит к появлению сверхпроводящих свойств в образцах (рис. 7). После отжига при 800°C начало сверхпроводящего перехода отвечает температуре 42 К, при 600°C – 70 К, при 450°C – 91 К. Ширина сверхпроводящего перехода составляет  $\Delta T \leq 30$  К. В последнем образце на зависимости  $\chi = f(T)$  имеется четыре перегиба при 91, 86, 85 и 82 К.

В образце 2 после отжига при 800°C доминирует ромбическая фаза 123 (рис. 8). В следовых количествах остаются тетрагональная фаза  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  и примесные  $Y_2BaCuO_5$  и  $CuO$ . Последние сохраняются при всех последующих отжигах (600 и 450°C).

Образцы имеют широкий спектр катионного состава исходного тетрагонального образца (рис. 9). При 600 и 450°C значение  $\bar{Cu}$  равно 2.08 и 2.12 со-

**Таблица 2.** Характеристики ромбической фазы со структурой  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  образца 1, отожженного в атмосфере кислорода при  $p_{O_2} = 101$  кПа и  $t = 450\text{--}800^\circ\text{C}$  (1 ч)

$t, ^\circ\text{C}$	Параметры (Å) и объем ячейки (Å <sup>3</sup> )				$\bar{Cu}$
	$a$	$b$	$c$	$V$	
800	3.842	3.870	11.76	174.9	1.96
600	3.825	3.878	11.70	173.6	2.13
450	3.822	3.891	11.69	173.8	2.25



**Рис. 5.** Рентгенограммы образца 1, закаленного после отжига в кислороде (1 ч) при 450–800°C. Основная фаза с ромбической структурой 123.

ответственно (табл. 3) и занижено по сравнению с аналогичными образцами 257 (табл. 2) и 123 (табл. 4).

Температурные зависимости магнитной восприимчивости представлены на рис. 10. По температуре начала сверхпроводящего перехода образцы 1 и 2 идентичны, но образец 2, отожженный при 450°C, отличается отсутствием перегибов на кривой  $\chi = f(T)$ .

В образце 3 в процессе кислородного отжига формируется ромбическая фаза 123, сохраняется примесная фаза  $Y_2BaCuO_5$ , исчезает фаза  $BaCu_2O_2$  и возникает фаза со структурой  $BaCuO_2$  (рис. 11). Обе примесные фазы  $Y_2BaCuO_5$  и  $BaCuO_2$  сохраняются на всех этапах кислородного отжига. Для образца 3 характерно превышение значения  $\bar{Cu}$  от 1.86 при 930°C до 2.32 при 450°C (табл. 4) по сравнению с образцами 1 и 2, изначально отожженными на воздухе при 930°C. В соответствии с возрастающими значениями  $\bar{Cu}$  при понижении температуры отжига последовательно уменьшается объем элементарной ячейки ромбической фазы.

По данным ЭА, ромбический образец (800°C) сохраняет катионный состав тетрагонального (рис. 12). По мере кислородного отжига при 600 и

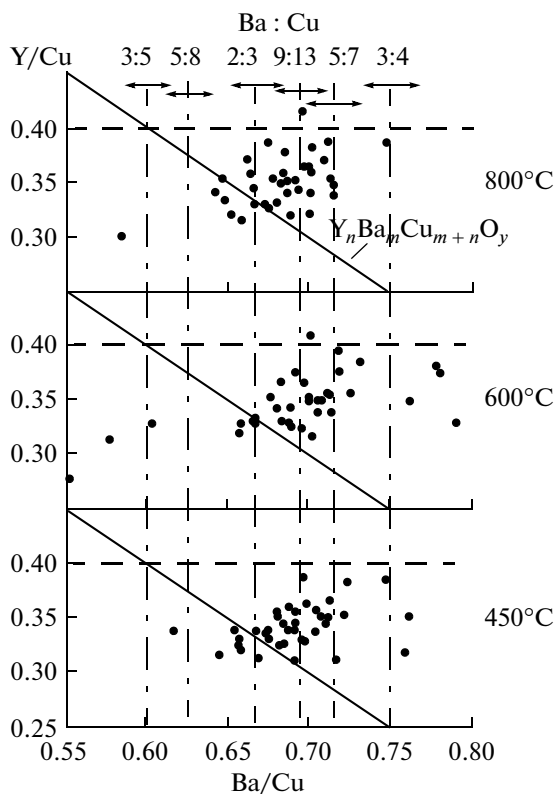


Рис. 6. Катионный состав частиц образца 1, закаленного после отжига в кислороде (1 ч) при 450–800°C.

450°C состав частиц группируется вблизи матричных составов (Ba : Cu) 2 : 3, 9 : 13 и 5 : 7.

На зависимостях  $\chi = f(T)$  (рис. 13) сохраняется температура первоначального перегиба при 42 К (отжиг 800°C), 70 К (600°C) и 91 К (450°C) и вместе с тем имеются дополнительный перегиб при 24 К (800°C) и перегибы при 86, 85 и 82 К (450°C) аналогично образцу 257.

#### Картины электронной дифракции

**Известные типы сверхструктур.** На картине ЭД в зоне [001] частиц отожженных в кислороде образцов наблюдается расщепление основных дифракционных отражений в одном из двух направлений  $\langle 110 \rangle$ . Это характерно для образцов с ромбической структурой фазы 123 и связано с существованием в образце периодических двойников с общей границей сопряжения по плоскости (110), относительно которой оси  $a$  и  $b$  структуры соседних двойников зеркально симметричны [12].

На отдельных частицах различного катионного состава всех трех образцов, обнаружены сверхструктурные рефлексы с  $\mathbf{q} = 1/2[100]$ , которые в литературе соотнесены с орто-фазой 123 – орто-II [3–6]. Наиболее часто эта сверхструктура наблюдалась на частицах в образцах, отожженных

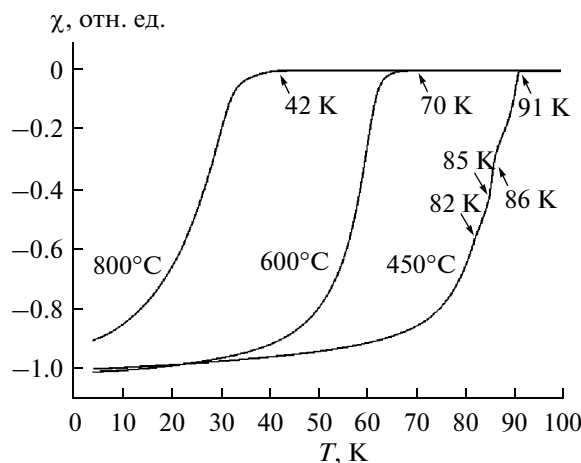


Рис. 7. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образца 1, закаленного после отжига в кислороде (1 ч) при 450–800°C.

при 800°C, а также встречалась в образцах, отожженных при 600°C.

Сверхструктурные рефлексы с  $\mathbf{q} = 1/3[100]$ , характерные для фазы орто-III [3–6], чаще наблюдались в образцах, отожженных при 600°C, на частицах широкого катионного состава с  $\overline{\text{Cu}} = 2.08$ –2.32, в том числе, и обогащенных иттрием сверхстехиометрии (Y : Ba : Cu) 0.35 : 0.66 : 1, 0.41 : 0.69 : 1 и 0.40 : 0.70 : 1.

**Новая сверхструктура.** На картинах ЭД в зоне [001] нескольких частиц, встречавшихся только в образцах 2 и 3, был обнаружен ранее неизвестный тип сверхструктурных отражений с вектором  $\mathbf{q} \approx 1/5[110]$ , расположенных слегка асимметрично вблизи позиций  $1/2\langle 110 \rangle$  (рис. 14). В этих же образцах обнаружены частицы с картинками ЭД в перпендикулярных зонах [100] и [110] с присутствующими слабыми сверхструктурными отражениями с различной ориентацией вектора  $\mathbf{q} \approx 0.45[101]$ ,  $\approx 0.50[111]$ ,  $\approx 0.31[103]$ ,  $\approx 0.31[102]$ , имеющими составляющую вдоль направления [001]. Так как пятна сверхструктурных отражений в зонах [100] и [110] имеют изотропные размеры, то связанный с ними объем материала имеет трех-

Таблица 3. Характеристики ромбической фазы со структурой  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  образца 2, отожженного в атмосфере кислорода при  $p_{\text{O}_2} = 101$  кПа и  $t = 450$ –800°C (1 ч)

$t, ^\circ\text{C}$	Параметры (Å) и объем ячейки (Å <sup>3</sup> )				$\overline{\text{Cu}}$
	$a$	$b$	$c$	$V$	
800	3.863		11.800	176.1	1.98
	3.842	3.874	11.746	174.8	
600	3.832	3.875	11.72	174.0	2.08
450	3.851	3.861	11.79	175.3	2.12

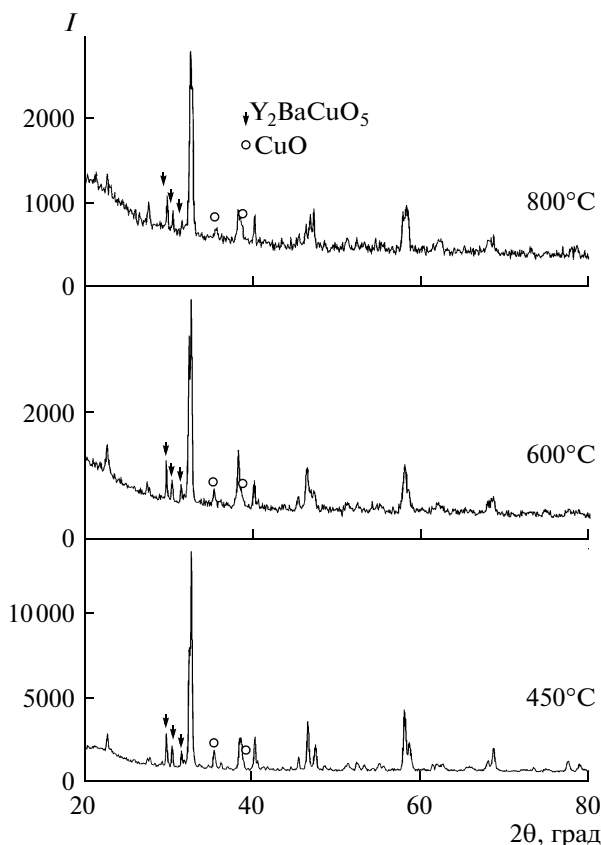


Рис. 8. Рентгенограммы образца 2, закаленного после отжига в кислороде (1 ч) при 450–800°C. Основная фаза со структурой 123.

мерную форму. Наличие различных сверхструктурных отражений в зонах [100] и [110], по-видимому, может отражать наличие в образцах нескольких сверхструктурных модуляций разной природы, связанных с катионным упорядочением и имеющих описанную выше одинаковую проекцию в зоне [001].

#### Длительный отжиг в кислороде при 450°C

Образец 1 отожжен в кислороде в течение 5, 10, 27 и 50 ч. По данным РФА, длительность отжига

Таблица 4. Характеристики ромбической фазы со структурой  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  образца 3 ( $Y_{0.33}Ba_{0.67}CuO_y$ ), отожженного в атмосфере кислорода при  $p_{O_2} = 101$  кПа и  $t = 450$ – $800^\circ\text{C}$  (1 ч)

$t, ^\circ\text{C}$	Параметры (Å) и объем ячейки (Å <sup>3</sup> )				$\bar{Cu}$
	$a$	$b$	$c$	$V$	
800	3.844	3.870	11.740	174.6	1.98
600	3.821	3.878	11.68	173.1	2.19
450	3.816	3.875	11.67	172.6	2.32

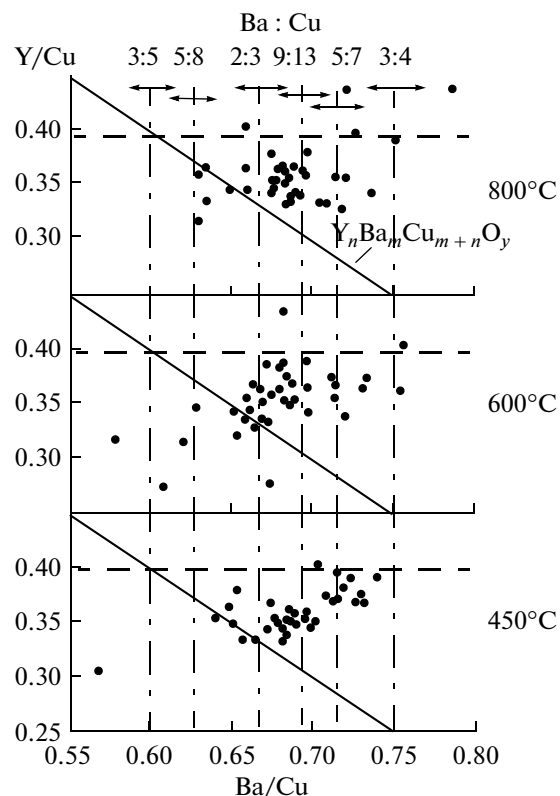


Рис. 9. Катионный состав частиц образца 2, закаленного после отжига в кислороде (1 ч) при 450–800°C.

не влияет на его фазовый состав. Средняя степень окисления меди в образцах изменяется в пределах значений  $\bar{Cu} = 2.25$ – $2.31$ . Параметры ячейки по данным РФА (табл. 5) не демонстрируют закономерного изменения от времени отжига в пределах погрешности расчета ( $\pm 0.005$  Å).

Среди частиц ромбической фазы  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  мала доля фаз с матрицами 3 : 5 и 5 : 8 (рис. 15). Доминируют фазы с матрицами 2 : 3, 9 : 13 и 5 : 7. С увеличением времени отжига процесс диспропорционирования (расширения катионного состава фаз) прогрессирует. Растет доля частиц матричного состава 3 : 4.

После отжига в течение 5–50 ч форма кривых  $\chi = f(T)$  изменяется. После 50 ч отжига исчезает фаза с  $T_c = 91$  К (рис. 16).

Образец 2 отожжен в кислороде в течение 5, 10, 23 и 51 ч. По данным РФА, фазовый состав образца также сохраняется неизменным, включая и количественное соотношение основной ромбической фазы и примесных  $Y_2BaCuO_5$  и  $CuO$ . Значение средней степени окисления меди в образцах  $\bar{Cu} = 2.13$ – $2.16$  (табл. 5). При этом ячейка ромбической фазы имеет меньший объем по сравнению с образцом 1, в котором  $\bar{Cu} = 2.25$ – $2.31$ .

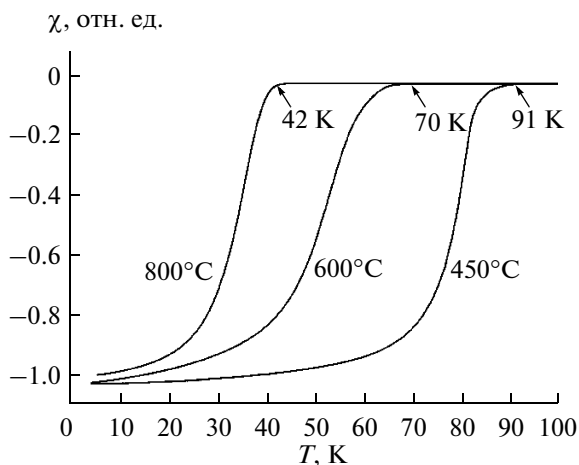


Рис. 10. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образца 2, закаленного после отжига в кислороде (1 ч) при 450–800°C.

Изменение времени отжига не приводит к закономерному изменению катионного состава фаз (рис. 17). В процессе отжига в течение 10 и 23 ч ( $\bar{Cu} = 2.13$  и  $2.15$  соответственно) имеет место расширение катионного состава исследуемых частиц, что указывает на процесс диспропорционирования по крайней мере одной из фаз. Однако процесс тормозится при отжиге в течение 5 и 51 ч ( $\bar{Cu} = 2.16$  и  $2.14$ ).

Изменение катионного состава частиц образца влияет на величину  $T_c$  (рис. 18). На кривых зависимостей  $\chi = f(T)$  присутствует четыре перегиба при 91 (23 и 50 ч), 86 (5 и 10 ч), 85 (5 и 51 ч) и 82 К.

Образец 3 отожжен в кислороде в течение 5, 10, 23 и 50 ч. По данным РФА, фазовый состав образца независимо от длительности отжига сохраняется неизменным. Параметры ромбической ячейки фазы 123 при увеличении времени отжига закономерно не изменяются (табл. 5). Значения средней степени окисления меди для образцов, отожженных в течение 5, 10 и 23 ч отжига, сохраняются ( $\bar{Cu} = 2.26$ – $2.28$ ) в пределах точности ХА. Исключение составляет четвертый образец (50 ч). Для него наблюдается увеличение  $\bar{Cu}$  до 2.31 и уменьшение параметра ячейки  $a$  и, как следствие, ее объема. Образцы многофазны (рис. 19). Присутствуют фазы с матрицами 3 : 5 и 5 : 8, недонасыщенные иттрием до стехиометрического состава  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$ . Наблюдается тенденция к исчезновению фазы 123 по мере увеличения времени кислородного отжига до 50 ч и формированию фазы с матрицей 3 : 4.

Изменение катионного состава анализируемых частиц находит свое отражение на зависимостях  $\chi = f(T)$  (рис. 20). При длительности отжига 50 ч в образце исчезает фаза с матрицей 2 : 3, а на

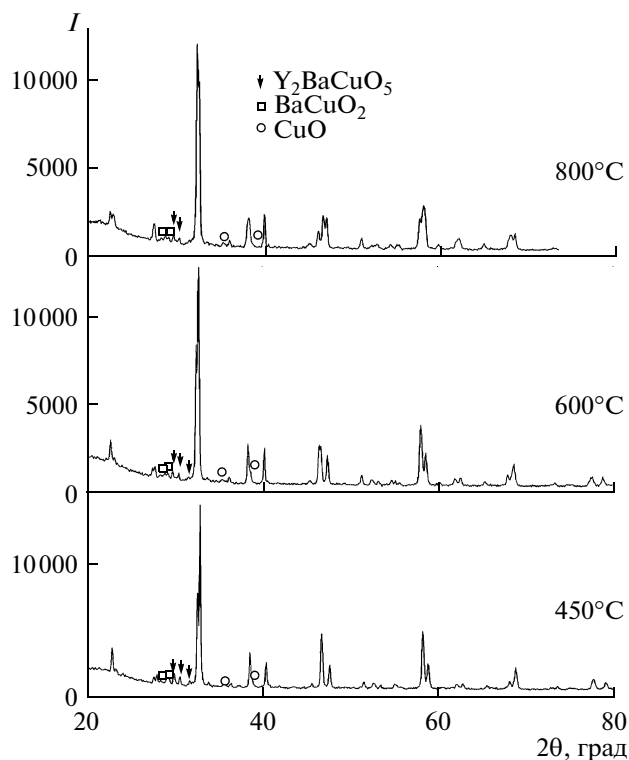


Рис. 11. Рентгенограммы образца 3, закаленного после отжига в кислороде (1 ч) при 450–800°C. Основная фаза со структурой 123.

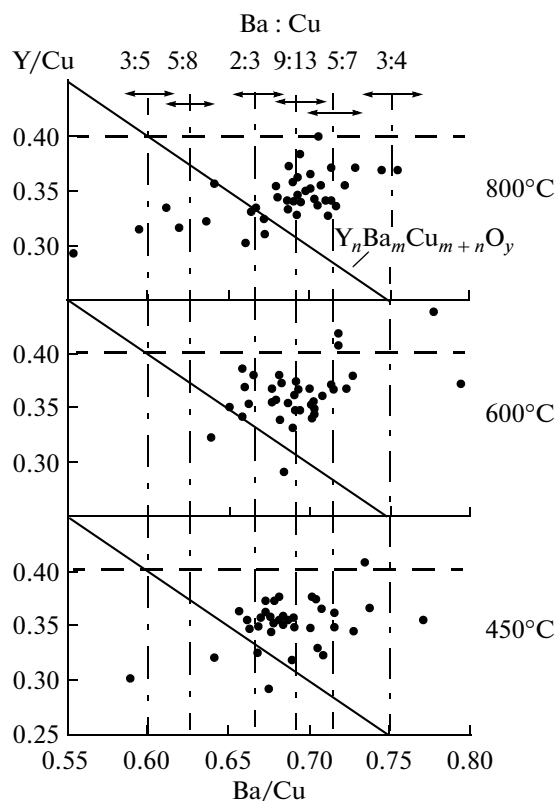
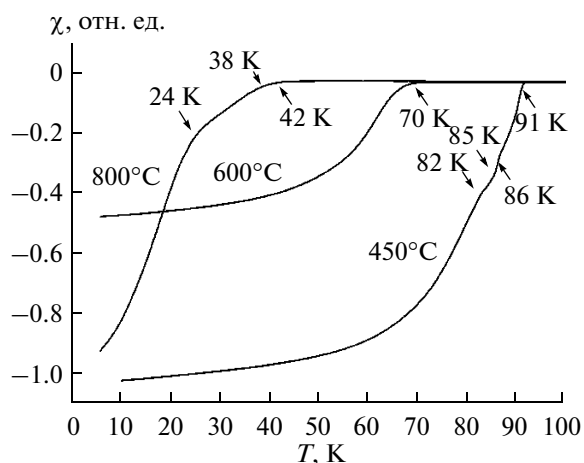


Рис. 12. Катионный состав частиц образца 3, закаленного после отжига в кислороде (1 ч) при 450–800°C.



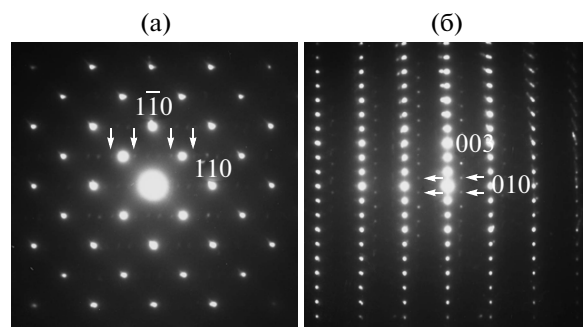


**Рис. 13.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости образца 3, закаленного после отжига в кислороде (1 ч) при 450–800°C.

зависимости  $\chi = f(T)$  отсутствует перегиб при  $T_c = 91$  К. Это означает, что  $T_c = 91$  К относится именно к фазе с матрицей 2 : 3. Данная фаза обеднена кислородом по сравнению с другими и первая разлагается при увеличении его содержания в образце ( $\overline{\text{Cu}} \approx 2.26\text{--}2.28$ ).

#### Картины электронной дифракции

При исследовании дифракционных картин было установлено, что увеличение времени отжи-



**Рис. 14.** Картины ЭД в ПЭМ частиц со сверхструктурными отражениями (отмечены стрелками) с  $\mathbf{q} \approx 1/5[110]$  (зона [001]) (а) и  $\mathbf{q} \approx 0.45[101]$  (зона [010]) (б), обнаруженных в образцах 1 и 2 после отжига в кислороде (1 ч) при 450°C.

га для заданной температуры не изменяет сверхструктурного состояния образцов, т.е. сохраняются выше описанные сверхструктуры с  $\mathbf{q} \approx 1/5[110]$  (450°C),  $\mathbf{q} = 1/3[100]$  (600°C),  $\mathbf{q} = 1/2[100]$  (800°C), формирующиеся при коротком отжиге (1 ч).

На частицах состава (Y : Ba : Cu) 0.50 : 0.60 : 1, 0.39 : 0.71 : 1 и 0.36 : 0.77 : 1, встречавшихся только в образце 1, отожженном при 450°C в течение 10 ч, обнаружена сверхструктура с  $\mathbf{q} = 1/4[110]$ . Этот тип сверхструктурных отражений наблюдали ранее [29]. Следует заметить, что для большинства частиц с вектором сверхструктуры  $\mathbf{q} = 1/4[110]$ , характерно превышение суммарного значения  $(Y + Ba)/Cu$  ( $\text{Cu} = 1$ ), составляющее 1.10–1.13.

**Таблица 5.** Влияние длительности отжига ( $\tau$ , ч) образцов 1–3 в атмосфере кислорода при  $p_{\text{O}_2} = 101$  кПа и  $t = 450^\circ\text{C}$  на параметры ромбической фазы 123

Обр.	Состав образца	$\tau$ , ч	Параметры (Å) и объем ячейки (Å <sup>3</sup> )				$\overline{\text{Cu}}$
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i>	
1	Y <sub>0.29</sub> Ba <sub>0.71</sub> CuO <sub>y</sub>	5	3.817	3.881	11.64	172.4	2.27
		10	3.822	3.886	11.66	173.2	2.25
		27	3.824	3.886	11.63	172.8	2.31
		50	3.825	3.887	11.66	173.4	2.26
2	Y <sub>0.40</sub> Ba <sub>0.60</sub> CuO <sub>y</sub>	5	3.821	3.884	11.65	172.9	2.16
		10	3.817	3.880	11.63	172.3	2.13
		23	3.818	3.882	11.64	172.5	2.15
		51	3.820	3.883	11.65	172.8	2.14
3	Y <sub>0.33</sub> Ba <sub>0.67</sub> CuO <sub>y</sub>	5	3.819	3.881	11.65	172.7	2.28
		10	3.819	3.881	11.64	172.5	2.27
		23	3.820	3.882	11.65	172.8	2.26
		50	3.822	3.880	11.64	172.6	2.30

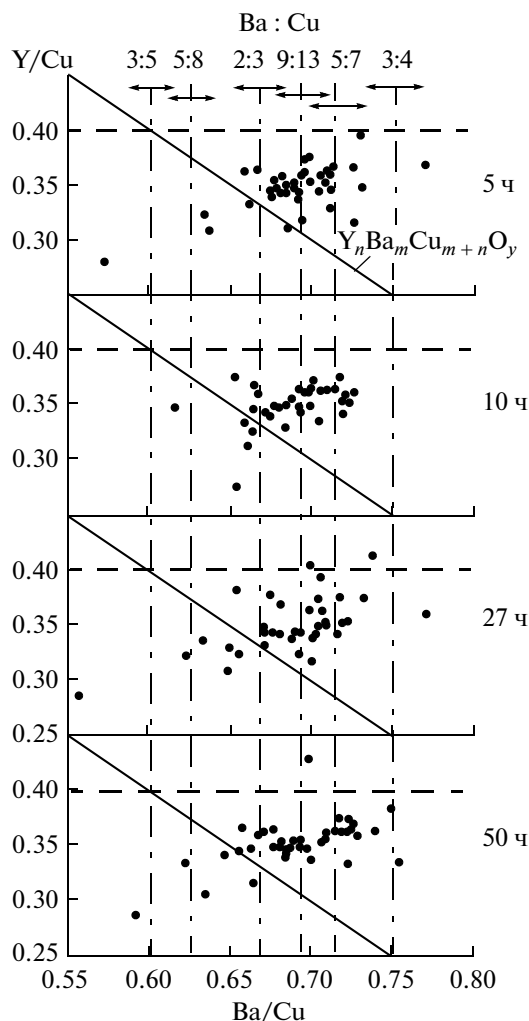


Рис. 15. Катионный состав частиц образца 1, закаленного после отжига в кислороде при 450°C в течение 5–50 ч.

#### Катионная нестехиометрия фазы $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$

Основным результатом настоящей работы является обнаружение катионной нестехиометрии оксида *123* как тетрагональной, так и ромбической структуры. Интервал катионной нестехиометрии охватывает матричные составы (Ba : Cu) 3 : 5, 5 : 8, 2 : 3, 9 : 13, 5 : 7 и 3 : 4 ряда  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$ . Мы вводим понятие об этом ряде исходя из предположения об интеркалированной природе оксида *123* [30]. Нестехиометричная тетрагональная фаза *123* обнаружена нами [20] в образцах с малым содержанием иттрия:  $Y_{0.04}Ba_5Cu_7O_y$ ,  $Y_{0.04}Ba_3Cu_5O_y$ , и  $Y_{0.04}Ba_2Cu_3O_y$ . Эта фаза включала матричные составы 3 : 5, 2 : 3 и 5 : 7. Мы соотнесли наблюдаемое изменение в катионном составе исследуемых частиц с наличием в образцах изоструктурных фаз ряда  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$ . Члены ряда  $Y_2Ba_3Cu_5O_y$ ,  $YBa_2Cu_3O_y$  и  $Y_2Ba_5Cu_7O_y$  в разных соотношениях сосуществуют друг с другом в форме

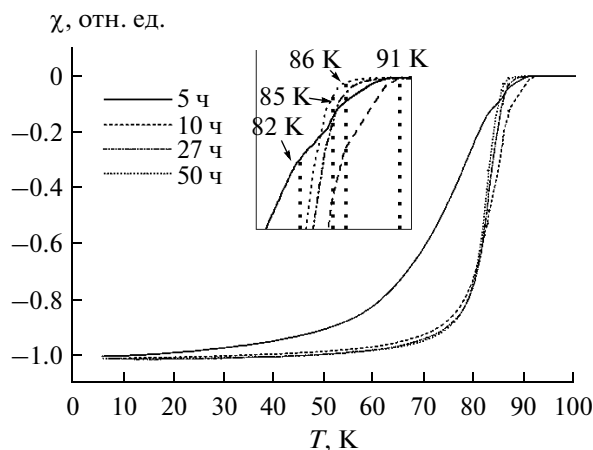


Рис. 16. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образца 1, закаленного после отжига в кислороде при 450°C в течение 5–50 ч.

доменов размером в несколько нанометров. При увеличении содержания иттрия в образцах вплоть до стехиометрического состава формирующиеся тетрагональные матрицы 2 : 3 и 5 : 7 обогащались иттрием в количестве, превышающем стехиометрическое [31].

Настоящее исследование позволяет расширить ряд  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$ , включив оксиды матричного состава 5 : 8, 9 : 13 и 3 : 4.

#### Фазовое превращение оксидов $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$ в атмосфере кислорода

Результаты этой работы показывают, что поэтапное насыщение образца, состоящего из нескольких изоструктурных фаз, кислородом приводит к формированию ромбических фаз, на основе исходных тетрагональных, но с различными значениями  $T_c$ , зависящими от содержания кислорода.

Каждая из ромбических фаз со структурой *123* претерпевает свои фазовые превращения. Число этих превращений у каждой из фаз может различаться.

Значительная ширина сверхпроводящего перехода у образцов после кратковременного (1 ч) кислородного отжига при 800 ( $\Delta T_c = 34$  K), 600 ( $\Delta T_c = 40$  K) и 450°C ( $\Delta T_c = 50$  K) предполагает присутствие других фаз с меньшими значениями  $T_c$ .

Соотнесение величины  $T_c$  при длительном отжиге при 450°C к четырем фазам различного катионного состава при одном и том же или незначительно отличающемся значении  $\bar{Cu}$  в брутто-образце сопоставимы с аналогичными значениями (80–91 K), полученными для образцов *123* [2, 3, 32–34], фазовый состав которых соотнесен с исходным брутто-составом. По величине откло-

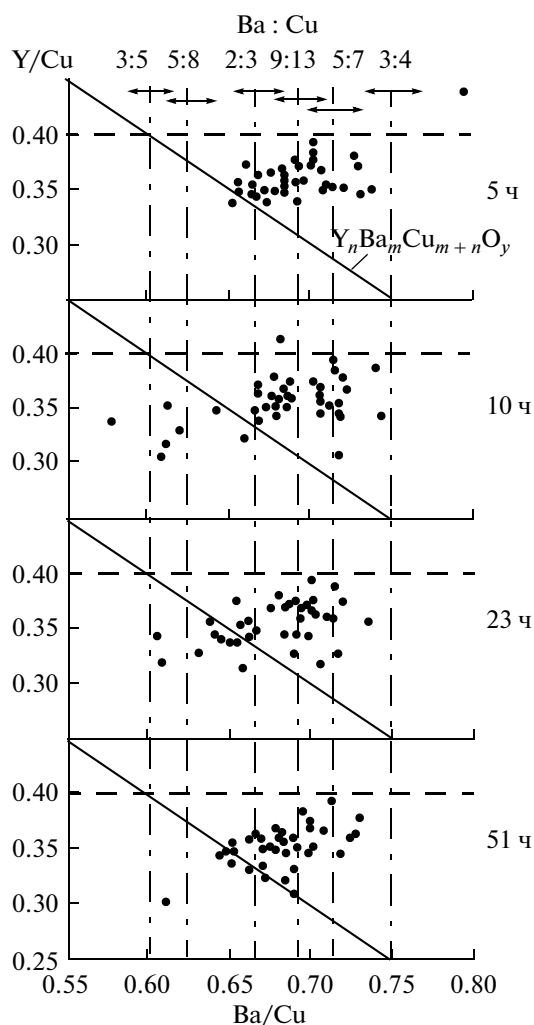


Рис. 17. Катионный состав частиц образца 2, закаленного после отжига в кислороде при 450°C в течение 5–51 ч.

нения катионного состава фаз от фазы 123 наши данные согласуются с известными [18, 19].

#### Процесс формирования оксидов $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$

Матрицы  $Ba_mCu_{m+n}O_y$  предположительно имеют тетрагональную структуру на основе структуры оксида  $BaCu_2O_2$ , содержащего сдвоенные медные плоскости и, по всей вероятности, являются продуктом его диссоциации. Процесс диссоциации зависит от температуры и доли  $CuO$  в расплаве. Мы установили [21], что синтез 123 идет в присутствии расплава, содержащего  $BaCu_2O_2$  и продукты его диссоциации. Присутствующие в расплаве ионы  $YO^+$  или  $YO_2^-$  могут занять межплоскостное расстояние между сдвоенными медными ( $Cu^+$ ) плоскостями в структуре  $Ba_mCu_{m+n}O_y$  только в кластерах размером в несколько элементарных ячеек (4–20 Å). Можно

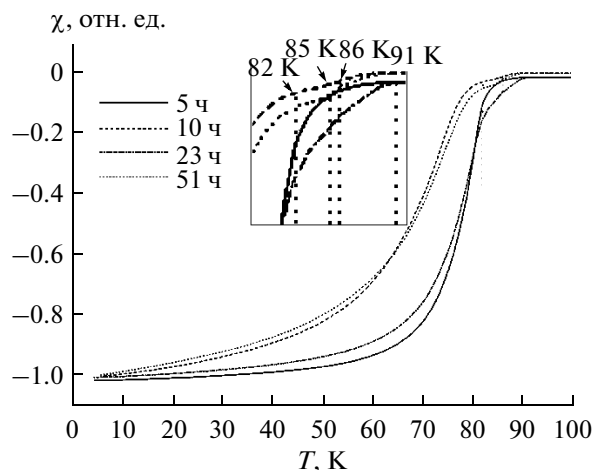


Рис. 18. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образца 2, закаленного после отжига в кислороде при 450°C в течение 5–51 ч.

предположить, что после процесса интеркаляции образовавшиеся ячейки оксидов  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$  будут иметь родственную структуру с наличием одинаковых базисных структурных элементов (в виде трансформированных сдвоенных медных плоскостей с внедренными ионами иттрия), но отличаться разной сверхструктурой. Так как матричные кластеры имеют различный катионный состав и сосуществуют совместно, то в формирующихся на их основе Y-содержащих оксидах сохраняется многофазность.

#### Структура образца 123

В процессе закалки расплава кристаллизуются зародыши оксидов бария-иттрия-меди нанометровых размеров, создавая конгломерат из разориентированных доменов разных оксидов. Разупорядоченная “твидовая” структура образца [35] не позволяет формироваться протяженным доменам с индивидуальной сверхструктурой. Из-за малого размера доменов и их разориентированности становится неинформативным метод ЭД в ПЭМ. Ранее сделанные нами расчеты [36] для оксидов родственной системы  $K-Ba-Bi-O$  оценивают размер доменов в 4–5 элементарных ячеек, ниже которого происходит погасание сверхструктурных отражений из-за нарушения законов дифракции. При увеличении размера упорядоченных доменов свыше критического на картинах ЭД начинают наблюдаться сначала наиболее сильные сверхструктурные отражения, а затем более слабые. При размере доменов >10 нм на картинах ЭД должен проявляться весь спектр сверхструктурных отражений, характерных для каждой фазы. Обнаруженные в настоящей работе слабые сверхструктурные отражения на картинах

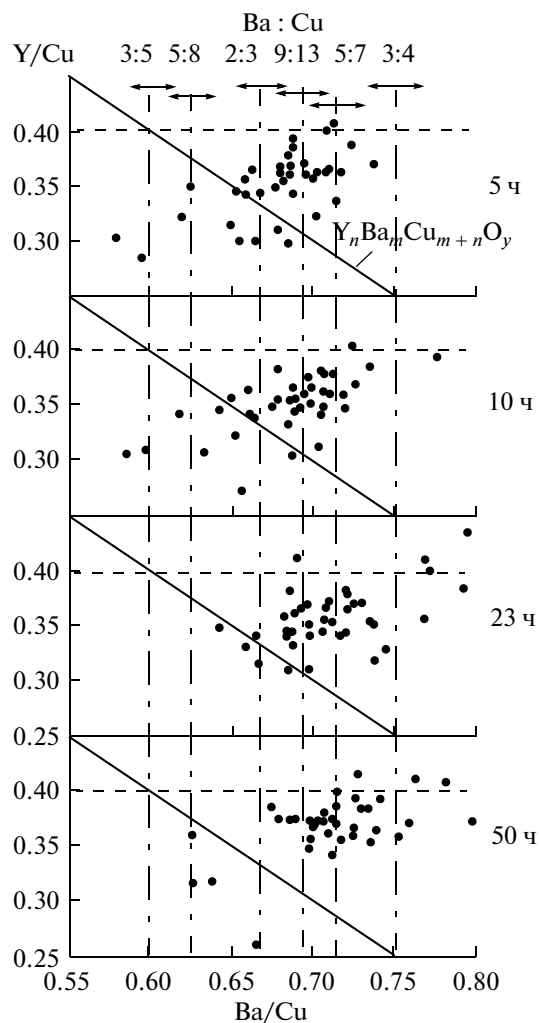


Рис. 19. Катионный состав частиц образца 3, закаленного после отжига в кислороде при 450°C в течение 5–50 ч.

ЭД отдельных частиц, вероятно, связаны с тем, что в этих частицах размер упорядоченных доменов фаз  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$  превысил критический.

Мы предполагаем, что прототипом оксида 123 является оксид  $KBa_2Bi_3O_y$  системы  $K-Ba-Bi-O$ . Тщательно исследуя матричные структуры ее родительской системы  $BaO-BiO_{1.5+x}$ , мы обнаружили существование гомологического ряда  $Ba_mBi_{m+n}O_y$  [37], члены которого имеют индивидуальные сверхструктуры [38]. Эти матричные оксиды в присутствии калия создают 11 сверхпроводящих оксидов  $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$  с различными значениями  $T_c$  в интервале 4.2–32 К [39]. По причине близких ионных радиусов  $K^+$  и  $Ba^{2+}$  (1.33 и 1.38 Å соответственно) оксиды  $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$  и родственные им несверхпроводящие оксиды создают изотропную структуру перовскита [40], интерпретируемую как кубическая. Выделить члены гомологическо-

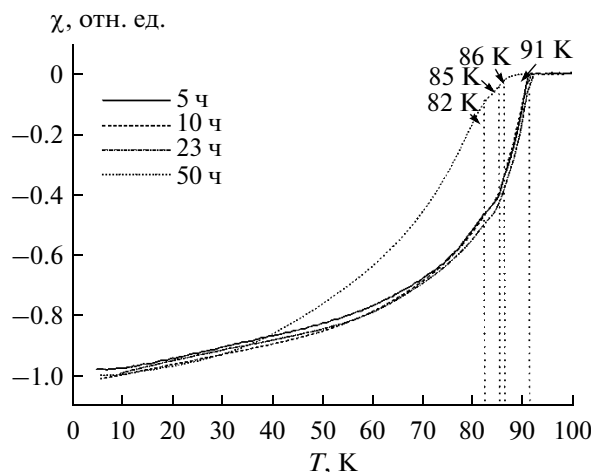


Рис. 20. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образца 3, закаленного после отжига в кислороде при 450°C в течение 5–50 ч.

го ряда оксидов  $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$  удалось только с использованием электрохимического метода [39]. При исследовании методом высокоразрешающей электронной микроскопии образца с разращенными большими доменами оксида  $KBa_2Bi_3O_y$  [41] оказалось, что его структура является тетрагональной. По всей вероятности, в случае с оксидом 123 имеет место аналогичная ситуация, осложненная экспериментальным затруднением в применении методики электрохимического осаждения для системы  $Y-Ba-Cu-O$ .

Наличие изоструктурных доменов различных по катионному составу фаз в объеме кристалла, по всей вероятности, является причиной неоднородного распределения контраста на расщепленной плоскости монокристалла оксида 123 при ее исследовании методом туннельной микроскопии [11].

*Природа сверхструктурных отражений с вектором  $q = 1/2[100]$  (800°C) и  $q = 1/3[100]$  (600°C)*

Согласно проведенным исследованиям сверхструктурные отражения с вектором  $q = 1/2[100]$  наблюдаются на частицах различного катионного состава, охватывающего диапазон фаз  $Y_2Ba_3Cu_5O_y - Y_2Ba_5Cu_7O_y$ , с  $Cu = 1.96-2.08$  и  $T_c = 24-42$  К. Частицы с  $q = 1/2[100]$  присутствуют в основном в образцах, отожженных при 800°C. Сверхструктурные рефлексы с  $q = 1/3[100]$  обнаружены на частицах разного катионного состава, преобладающих в образцах, отожженных при 600°C с  $Cu = 2.08-2.19$  и  $T_c = 56-70$  К. Это означает, что обе сверхструктуры характеризуют не катионное упорядочение, а имеют кислорододефицитную природу и отражают упорядочение кислородных вакансий в блоках, общих для всех фаз

ромбической структуры ряда  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$ , где  $m = 2, 3, 5$ ,  $n = 1, 2$ . Наши данные удовлетворительно согласуются с известными для ромбической фазы орто-II со сверхструктурой  $q = 1/2[100]$  и орто-III с  $q = 1/3[100]$  [2, 3, 32–34].

*Избыточное содержание иттрия по отношению к стехиометрическим составам оксидов ряда  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$*

Избыточное по отношению к стехиометрии  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$  содержание иттрия в фазах представляет самостоятельный интерес. Обнаруженный избыток не является ошибкой измерения, так как сохраняется материальный баланс продуктов синтеза во всех трех образцах, по данным РФА, в расчете на усредненный состав тетрагональной фазы 123 и с учетом избыточного в ней иттрия и присутствия фаз  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCuO_2$  и  $CuO$ .

Доля примесных фаз ( $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCuO_2$  и  $CuO$ ) в образцах не изменяется в процессе кислородного отжига, следовательно, происходит перераспределение находящегося иттрия в доменах оксидов ряда  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$  или на границах доменов. Если бы было верным первое предположение, то потеря доменами иттрия приводила бы к увеличению доли недонасыщенных по иттрию и стехиометрических по составу фаз. В тетрагональном образце частицы с избыточным иттрием сохраняются и после его превращения в ромбической. Если принять во внимание неизменность сверхпроводящих свойств в образцах с доминированием частиц с избыточным иттрием, то более вероятным является предположение о нахождении иттрия на границах доменов. По всей вероятности, прослойки иттрия в виде плоскостей Y–O служат связующим звеном между доменами и способствуют формированию твидовой структуры в образцах. Расчет показывает, что если бы оксид  $BaCuO_2$  служил прослойкой к оксидам ряда  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$ , то, во-первых, доля его уменьшалась бы со временем отжига, а, во-вторых, наблюдалось бы последовательное изменение стехиометрического состава оксида ряда  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$  (в эксперименте не наблюдается).

При добавлении слоя оксида  $Y_2BaCuO_5$  формировались бы оксиды, обогащенные иттрием, с незначительным изменением их матричного состава. Однако исследование влияния доли меди на фазовый состав первичного поля кристаллизации оксида 123 [21] показало, что при 990°C фаза  $Y_2BaCuO_5$  формируется только после исчезновения фаз  $BaCu_2O_2$  (составляющей расплава) и 123. А это означает, что когерентное сращивание фаз 123 и  $Y_2BaCuO_5$  проблематично. Наличие четкой границы у включений фазы  $Y_2BaCuO_5$  и промежуточных, обогащенных иттрием, составов по на-

правлению к оксиду 123 [42], может найти объяснение на основе существования ряда  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$ .

С учетом изложенного остается наиболее вероятная версия, а именно, о встраивании Y–O плоскости на границах доменов. При этом не нарушается когерентное сращивание доменов и не формируются сверхструктуры, так как домены разориентированы. В процессе последовательного отжига может изменяться состав доменов за счет диффузии иттрия из междоменных границ. Следствием процесса диффузии иттрия является изменение долевого участия каждой из четырех сверхпроводящих фаз с  $T_c = 82, 85, 86$  и 91 К, обуславливающее минимальное присутствие или исчезновение характерной для нее температуры перелома на зависимости  $\chi = f(T)$ .

Полученные в работе результаты об изменении катионного состава во время кислородного отжига (450–800°C) указывают на движение катионов в структуре образцов. Это в принципиальной степени меняет широко распространенную точку зрения о том, что при кислородном отжиге (или вакуумном отжиге) осуществляется движение только ионов кислорода, который заполняет (или освобождает) кислородные вакансии в кристаллической ячейке фазы 123. Движение ионов вызывает суммарный эффект изменения катионного состава в масштабе как минимум нескольких микрон, так как мы обнаружили эти изменения при анализе в ПЭМ частиц оксидов таких размеров. Движение катионов даже в микронном масштабе вызывает существенные изменения в сверхпроводящих свойствах образцов.

Таким образом, оксид с тетрагональной и ромбической структурой  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  (фаза 123) является наноструктурированным объектом и представляет собой смесь изоструктурных оксидов различного катионного состава (Y : Ba : Cu) 235, 358, 123, 4 : 9 : 13 и 257, которые являются представителями гомологического ряда  $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$ .

В процессе кислородного отжига одна часть оксидов этого ряда приобретает сверхпроводящие свойства, а другая теряет, формируя несверхпроводящие включения в объеме образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 10-08-00475 и 12-02-01009 и программы ОФН РАН “Квантовые мезоскопические и неупорядоченные системы”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 908.
2. Werder D.J., Chen C.H., Cava R.J. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 2317.
3. Beyers R., Ahn B.T., Gorman G. et al. // Nature. 1989. V. 340. P. 619.

4. Reyes-Gasga J., Krekels T., Van Tendeloo G. et al. // *Physica C*. 1989. V. 159. P. 831.
5. Andersen N.H., von Zimmerman M., Frello T. et al. // *Physica C*. 1999. V. 317–318. P. 259.
6. von Zimmerman M., Schneider J.R., Frello T. et al. // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. P. 104515.
7. Liang R., Bonn D.A., Hardy W.H. // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. P. 180505.
8. Qadri S.B., Osofsky M.S., Browning V.M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68. P. 2729.
9. Browning V.M., Skelton E.F., Osofsky M.S. et al. // *Phys. Rev. B*. 1997. V. 56. P. 2860.
10. Derro D.J., Hudson E.W., Lang K.M. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 87. P. 097002.
11. Maki M., Nishizaki T., Shibata K. // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 72. P. 024536.
12. Zandbergen H.W., Van Tendeloo G., Okabe T. et al. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1987. V. 103. P. 45.
13. Roth G., Heger G., Schweiss P. et al. // *Physica C*. 1988. V. 152. P. 329.
14. Amelinckx S., Van Tendeloo G., Van Landuyt J. // *Solid State Ionics*. 1990. V. 39. P. 37.
15. Mulla S., Sinha A.P.B., Chandrachud M.R. et al. // *Solid State Commun.* 1989. V. 70. № 6. P. 651.
16. Bordet P., Chaillout C., Fournier T. et al. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. P. 3465.
17. Odier P., Gotor F.J., Pellerin N. // *Mater. Sci. Eng. B*. 1998. V. 52. P. 117.
18. Zeiske T., Hohlwein D., Sonntag R. et al. // *Physica C*. 1993. V. 207. P. 333.
19. Nipan G.D., Kol'tsova T.N., Tishchenko E.A. et al. // *J. Low Temp. Phys.* 1996. V. 105. P. 1427.
20. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В. и др. // Тр. 12-го Междунар. симп. “Порядок, беспорядок и свойства оксидов” ОДРО-12. 17–22.09.2009. Ростов-на-Дону, Лоо. 2009. Т. 1. С. 253.
21. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2011. Т. 75. № 8. С. 1161.
22. Alliabadi A., Farshchi A., Akhavan M. // *Physica C*. 2010. V. 469. P. 2012.
23. Harris D.C., Terrell A.H. // *J. Solid State Chem.* 1987. V. 69. P. 182.
24. Oku M., Kimura J., Hosoya M. et al. // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1988. V. 332. P. 237.
25. Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V. et al. // *Physica C*. 2010. V. 470. P. 2067.
26. Chen B.J., Rodriguez M.A., Misture S.T. et al. // *Physica C*. 1993. V. 217. P. 367.
27. Jorgensen J.D., Beno M.A., Hinks D.G. et al. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 36. P. 3608.
28. Paulus E.F., Miede G., Fuess H. et al. // *J. Solid. State Chem.* 1991. V. 90. № 1. P. 17.
29. Tang K., Hu M., Wang Y. // *J. Phys. : Condens. Matter*. 1989. V. 1. P. 1049.
30. Клинкова Л.А. // *Журн. неорган. химии*. 1991. Т. 36. С. 1102.
31. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В. // Тр. 13-го Междунар. симп. “Порядок, беспорядок и свойства оксидов” ОДРО-13. 16–21.09.2010. Ростов-на-Дону, Лоо. 2010. Т. 1. С. 181.
32. Casalta H., Schleger P., Harris P. et al. // *Physica C*. 1996. V. 258. P. 321.
33. Straube E., Hohlwein D., Kubanek F. // *Physica C*. 1998. V. 295. P. 1.
34. Chen C.H., Werder D.J., Schneemeyer L.F. et al. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. P. 2888.
35. Van Tendeloo G., Broddin D., Zandbergen H.W., Amelinckx S. // *Physica C*. 1990. V. 167. P. 627.
36. Nikolaichik V.I., Klinkova L.A. // *Praktische Metallographie*. 2008. V. 9. P. 456.
37. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В. и др. // *Журн. неорган. химии*. 1999. Т. 44. С. 2081.
38. Nikolaichik V.I., Amelinckx S., Klinkova L.A. et al. // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 163. P.44.
39. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // *Журн. неорган. химии*. 2001. Т. 46. С. 715.
40. Schneemeyer L.F., Thomas J.K., Siegrist T. et al. // *Nature*. 1988. V. 335. P. 421.
41. Klinkova L.A., Uchida M., Matsui Y. et al. // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 67. P. 140501.
42. Wang Z.L., Goyal A., Kroeger D.M. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. P. 5373.