

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 548.736.442.6:538.945

### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ ОБРАЗЦОВ $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

© 2018 г. Л. А. Клинова<sup>1,\*</sup>, В. И. Николайчик<sup>2</sup>, Н. В. Барковский<sup>1</sup>,  
В. К. Федотов<sup>1</sup>, А. Ф. Шевчун<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела РАН, 142432 Московская обл., Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 2

<sup>2</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432 Московская обл.,  
Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 6

\*e-mail: klinkova@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 03.02.2017 г.  
в окончательном варианте — 12.09.2017 г.

Методами рентгенофазового и химического анализов, электронной дифракции, элементного анализа и высокого разрешения в просвечивающем электронном микроскопе исследованы состав и структура керамических образцов оксида  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (Eu-123), отожженных поэтапно в различных условиях — на воздухе, в атмосфере кислорода и аргона, при температуре 940–960 °С, в течение 1–70 ч с использованием процедуры гомогенизации или без таковой. Продуктом отжига образцов, независимо от условий, является наноструктурированный оксид Eu-123 с тетрагональной или ромбической структурой и размером доменов 1–20 нм. Наноструктурированность объекта, доказанная с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии, обусловлена его химической природой — существованием оксидов гомологического ряда  $\text{Eu}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$ , члены которого благодаря наличию идентичных структурных элементов когерентно срачиваются друг с другом, создавая иллюзию монокристалла. Оксид Eu-123, равно как и другие члены ряда  $\text{Eu}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$ , диспропорционирует в зависимости от условий отжига с образованием других членов этого ряда, расположенных по обе стороны от доминирующего оксида. Температура перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  каждого члена ряда зависит от средней степени окисления меди  $\overline{\text{Cu}}$ . При  $\overline{\text{Cu}} < 2$  все члены ряда характеризуются тетрагональной структурой и не проявляют сверхпроводящих свойств. При  $\overline{\text{Cu}} = 2.28$  пять членов ряда  $\text{Eu}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$  с матрицами (Ba : Cu) 5:8, 3:5, 2:3, 5:7 и 3:4 проявляют сверхпроводящие свойства в интервале  $T_c = 82\text{--}90$  К.

**Ключевые слова:** оксид  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ , гомологический ряд  $\text{Eu}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$ , наноструктурированность, высокотемпературная сверхпроводимость.

**DOI:** 10.7868/S0015323018030038

#### ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературный сверхпроводящий (ВТСП) оксид  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (Eu-123), являющийся кристаллохимическим аналогом оксида  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (Y-123), привлекает внимание, так как позволяет выявить влияние ионного радиуса редкоземельного элемента ( $\text{Y}^{3+} - 0.93$  Å,  $\text{Eu}^{3+} - 1.03$  Å) на структурные и сверхпроводящие свойства. Оксид Y-123 представляет собой наноструктурированный материал, содержащий когерентно встроенные включения размерами в несколько нанометров [1]. Катионный состав этих включений обусловлен существованием гомологического ряда оксидов  $\text{Y}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$  [2,3].

В работе [4] обнаружена катионная нестехиометрия у Eu-123 по всем трем катионам, которая

является следствием существования подобного ряда  $\text{Eu}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$  [5]. Известные литературные данные по условиям синтеза и свойствам оксида Eu-123 [6–13] приведены в табл. 1. Общим для работ [6–11,13] является предположение об однофазной и однородной структуре Eu-123, основанное на результатах рентгенодифракционных исследований. Лишь в работе [12] отмечена возможность вариации катионного состава Eu-123 в виде частичного замещения европия на барий, при этом содержание меди считалось постоянным.

Хорошо известно, что оксиды Y-123 и Eu-123 с максимальным насыщением по кислороду ( $0.8 < \delta < 1.0$ ) сформированы из двойников размерами 50–100 нм, а недонасыщенные по кислороду ( $\delta \approx 0.4\text{--}0.6$ ) состоят из доменов обедненной

и обогащенной кислородом фаз размерами  $\approx 20$  нм [14–16]. Оксид Y-123 как с максимальным насыщением по кислороду – орто-фаза (имеющая двойниковую структуру), так и кислородоненасыщенный – тетра-фаза, представляет собой материал с существенно меньшим масштабом структурных элементов в несколько нанометров. В связи с этим возникают вопросы: зависит ли структура оксида Eu-123 от условий синтеза образцов и есть ли корреляция между наноструктурой и сверхпроводящими свойствами.

В настоящей работе выполнено комплексное исследование влияния атмосферы, температуры и времени первичного отжига, а также последовательных

отжигов и промежуточной гомогенизации на фазовый состав и структуру образца Eu-123. Контроль фазового состава и структуры образцов осуществляли наряду с методом рентгенофазового анализа дополнительно методами элементного анализа (ЭА) в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) с одновременным контролем картин электронной дифракции (ЭД) и высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ). Методом химического анализа в образцах определяли среднюю степень окисления меди Cu, а температуру перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  – по кривым температурной зависимости магнитной восприимчивости.

**Таблица 1.** Условия синтеза оксида Eu-123 по литературным данным

| Исходные реагенты                                    | Состав образца (Eu : Ba : Cu)                                                                              | Условия синтеза                                             |                                                    |                |                                                          | Характеристики полученного продукта                                                                                                    | Литературная ссылка |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
|                                                      |                                                                                                            | атм.                                                        | $T$ , °C                                           | $\tau$ , ч     | режим охл.                                               |                                                                                                                                        |                     |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaCO <sub>3</sub> CuO | 123                                                                                                        | O <sub>2</sub><br>O <sub>2</sub><br>O <sub>2</sub><br>возд. | 950<br>950→20<br>+ гомоген.** 950<br>350, 450, 600 | 50<br>10       | м/о*<br>закалка N <sub>2</sub><br>закалка N <sub>2</sub> | 20°C $T_c$ = 90 K,<br>350°C $T_c$ = 90 K,<br>450°C $T_c$ = 80 K,<br>600°C $T_c$ = 50 K ( $\rho$ )***                                   | [6]                 |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaCO <sub>3</sub> CuO | 123                                                                                                        | возд.<br>O <sub>2</sub><br>O <sub>2</sub>                   | 950<br>+ гомоген. 900<br>900→20                    | 24<br>12       | 50°/ч                                                    | $T_c$ = 91.5 K ( $\chi$ )                                                                                                              | [7]                 |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaCO <sub>3</sub> CuO | 123                                                                                                        | возд.<br>возд.<br>O <sub>2</sub><br>O <sub>2</sub><br>возд. | 960<br>+ гомоген. 960<br>980<br>980→200<br>200→20  | 10<br>17<br>8  | 100°/ч<br>м/о                                            | $T_c$ = 94.5 K ( $\chi$ ),<br>$T_c$ = 93.7 K ( $\rho$ )                                                                                | [8]                 |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaCO <sub>3</sub> CuO | 123                                                                                                        | O <sub>2</sub>                                              | 950<br>950→50<br>+ гомоген. 950<br>950→20          | 4<br>15        | 75°/ч                                                    | $T_c$ = 92K,<br>$\Delta T_c$ = 1K ( $\rho$ ),<br>$T_c$ = 90 K,<br>$\Delta T_c$ = 6K ( $\chi$ )                                         | [9]                 |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaO <sub>2</sub> CuO  | 123                                                                                                        | 0.1O <sub>2</sub>                                           | 900<br>900→20<br>960<br>960→20<br>(3 гомоген.)     | 50<br>50       | м/о                                                      | $\delta$ = 0.38, $T_c$ = 93 K (от 960°C),<br>$\delta$ = 0.38, $T_c \approx 45$ K (от 900°C) ( $\rho$ )                                 | [10]                |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaO CuO               | 123                                                                                                        | O <sub>2</sub>                                              | 960<br>+ 800<br>с разным P(O <sub>2</sub> )        | 50             |                                                          | $\delta$ = 0.25, $T_c$ = 93 K<br>$\delta$ = 0.38, $T_c$ = 60 K<br>$\delta$ = 0.5, $T_c$ = 60 K ( $\rho$ )                              | [11]                |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaO CuO               | Eu <sub>1+x</sub><br>Ba <sub>2-x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub><br>x = 0.02–0.20 | возд.<br>O <sub>2</sub>                                     | 800<br>950<br>950→500<br>500<br>500→20             | 24<br>25<br>7  | м/о                                                      | x = 0, $T_c$ = 93 K<br>x = 0.05, $T_c$ = 91 K<br>x = 0.10, $T_c$ = 83 K<br>x = 0.15, $T_c$ = 67 K<br>x = 0.20, $T_c$ = 55 K ( $\rho$ ) | [12]                |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaCO <sub>3</sub> CuO | 123                                                                                                        | возд.<br>O <sub>2</sub>                                     | 940<br>+ гомоген. 950<br>400<br>400→20             | 12<br>36<br>24 | м/о                                                      | $T_c$ = 94.5K ( $\rho$ )                                                                                                               | [13]                |

Оказалось, что наноструктурированность Eu-123 является его характерной особенностью и не зависит от способа получения. Однако состав и размер включений изменяются в зависимости от способа получения и влияют на сверхпроводящие свойства.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных веществ в работе использовали  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (ТУ 48–4–194–72),  $\text{BaO}_2$  (“ч.д.а.”) и  $\text{CuO}$  (“осч. 9–2”). Оксиды термически обрабатывали аналогично [17]. Для синтеза Eu-123 стехиометрические смеси  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}_2$  и  $\text{CuO}$  гомогенизировали и прессовали в таблетки ( $h = 5$  мм,  $d = 8$  мм). Условия отжига приведены в табл. 2, они близки к эмпирически подобранным условиям, описанным в литературе [6–13]. Отжиг таблеток проводили на воздухе, в аргоне или в атмосфере кислорода ( $P(\text{O}_2) = 101$  кПа) в алундовых тиглях. После каждой стадии отжига образцы закаливали жидким азотом, морфология образцов при этом сохраняется.

Картини рентгеновской дифракции (РД) снимали при комнатной температуре на установке Siemens D-500 с излучением  $\text{CuK}\alpha_1$  и монохроматором. Параметры элементарных ячеек определяли методом профильного анализа с погрешностью  $\pm 0.005$  Å.

Образцы для ПЭМ готовили раскалыванием (без перетирания) синтезированных кристаллов в агатовой ступке и получением суспензии, содержащей частицы размерами несколько микрон. Для аналитико-дифракционных исследований суспензию наносили на тонкие углеродные пленки, находящиеся на поддерживающих бериллиевых сетках. Эти 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 спектры с нескольких десятков частиц с одновременным контролем картин ЭД. Относительная точность измерения катионного состава  $\pm 3\%$ .

ВРЭМ проводили в ПЭМ JEM-2100 (JEOL). Образцы для этих исследований готовили нанесением суспензии на дырчатые углеродные пленки (“holey carbon films”). Кристаллическую структуру наблюдали на краях тонких частиц, лежащих внутри дырок. Подложка в этом случае не вносила вклада в контраст электронно-микроскопических изображений.

В образцах определяли количество меди в формальной степени окисления +3 ( $\text{Cu(III)}/\text{Cu}_{\text{общ}}$ , где  $\text{Cu}_{\text{общ}}$  – общее содержание меди в образце) методом стандартного двойного йодометрического титрования [18]. Среднюю степень окисления меди  $\overline{\text{Cu}}$  рассчитывали по формуле  $\overline{\text{Cu}} = 2 + \text{Cu(III)}/\text{Cu}_{\text{общ}}$ . Содержание ионов  $\text{Cu}^+$  ( $\text{Cu(I)}/\text{Cu}_{\text{общ}}$ ) определяли растворением образца в солянокислом растворе соли  $\text{Fe(III)}$  с последующим титрованием образовавшегося в результате реакции  $\text{Fe(II)}$  дихроматом [19]. В этом случае среднюю степень окисления меди  $\overline{\text{Cu}}$  рассчитывали по формуле  $\overline{\text{Cu}} = 2 - \text{Cu(I)}/\text{Cu}_{\text{общ}}$ . Вскрытие образцов осуществляли при барботировании растворов аргонном. Общее содержание меди  $\text{Cu}_{\text{общ}}$  определяли йодометрически. Погрешность в определении  $\overline{\text{Cu}}$  не превышала  $\pm 0.04$ .

Измерения динамической магнитной восприимчивости образцов  $\chi$  проводили на частоте 100 кГц

**Таблица 2.** Условия многостадийного синтеза образцов оксида Eu-123

| Группа обр. | № обр. | Условия синтеза |                     |                  | Параметры ячейки тетрагональной фазы Eu-123 |               |                 | $\overline{\text{Cu}}$ |
|-------------|--------|-----------------|---------------------|------------------|---------------------------------------------|---------------|-----------------|------------------------|
|             |        | атм.            | $T, ^\circ\text{C}$ | $\tau, \text{ч}$ | $a, \text{Å}$                               | $c, \text{Å}$ | $V, \text{Å}^3$ |                        |
| 1           | 1–1    | возд.           | 940                 | 1                | 3.879                                       | 11.806        | 177.64          | 1.79                   |
|             | 1–2    | возд.           | 940                 | 6                | 3.880                                       | 11.825        | 178.01          | 1.83                   |
|             | 1–3    | Ar              | 940                 | 6г*+3            | 3.878                                       | 11.827        | 177.86          | 1.73                   |
| 2           | 2–1    | возд.           | 940                 | 1г+2             | 3.880                                       | 11.813        | 177.84          | 1.78                   |
|             | 2–2    | возд.           | 940                 | 1г+2г+3          | 3.881                                       | 11.814        | 177.94          | 1.78                   |
| 3           | 3–1    | возд.           | 960                 | 19               | 3.879                                       | 11.815        | 177.78          | 1.79                   |
|             | 3–2    | возд.           | 960                 | 19г+28           | 3.878                                       | 11.814        | 177.67          | 1.80                   |
|             | 3–3    | возд.           | 960                 | 19г+28г+23       | 3.879                                       | 11.825        | 177.93          | 1.79                   |
| 4           | 4–1    | $\text{O}_2$    | 950                 | 3г+3             | 3.883                                       | 11.786        | 177.71          | 1.91                   |
|             | 4–2    | $\text{O}_2$    | 950                 | 3г+3г+4          | 3.884                                       | 11.792        | 177.89          | 1.90                   |

в диапазоне температур от 4 до 300 К. Образец помещали внутрь пары коаксиальных катушек диаметром 6 мм, одна из которых служит для возбуждения переменного магнитного поля, а другая используется для измерения. Расположенная рядом идентичная пара катушек необходима для компенсации сигнала в отсутствие образца. Используя стандартную схему синхронного детектирования, измеряли сигнал дисбаланса. Этот сигнал пропорционален магнитному моменту  $M = \chi V H$ , где  $H \approx 0.1$  Оэ – амплитуда магнитного поля, создаваемого катушкой, а  $V$  – объем образца. Температуру начала перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c$ ) определяли по температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi = f(T)$  образцов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

По условиям отжига образцы (табл. 2) делятся на четыре группы (1–4).

### Образцы 1-й группы

Кратковременный отжиг образцов 1–1 и 1–2 в течение 1 и 6 ч при 940 °С на воздухе не приводит к получению однофазного продукта (рис. 1), хотя и способствует синтезу тетрагональной фазы Eu-123. В качестве примесных присутствуют фазы переменного состава матричной системы Ba–Cu–O ( $Ba_mCu_{m+n}O_y$ ) [20] со структурой  $BaCuO_2$ ,  $Eu_2BaCuO_5$  и оксид CuO. Положительное влияние оказывает гомогенизация и последующий отжиг в атмосфере аргона (3 ч) – образец 1–3 становится рентгенографически однофазным.

На оси абсцисс на рис. 1б нанесены значения Ba/Cu, вертикальные линии соответствуют оксидам  $Ba_mCu_{m+n}O_y$ , на оси ординат нанесены значения Eu/Cu. Наклонная прямая линия соответствует стехиометрическим составам членов гомологического ряда  $Eu_nBa_mCu_{m+n}O_y$  [5]. Согласно данным ЭА, образцы 1-й группы характеризуются неоднородным катионным составом в диапазоне матричных оксидов (Ba : Cu) 3:5–3:4.

### Образцы 2-й группы

Образец 2–1 отличается от 1–1 наличием процесса гомогенизации после отжига в течение 1 ч при 940 °С (рис. 2а). На этой стадии его рентгенограмма соответствует однофазному тетрагональному оксиду Eu-123. Таковым он остается после дополнительной гомогенизации и последующего отжига в течение 3 ч в тех же условиях (образец 2–2). Параметры тетрагональной фазы образцов 2–1 и 2–2 (табл. 2), равно как и значения Cu, близки между собой. Это означает, что для получения рентгенографически однофазного образца достаточно использовать условия приготовления оксида Eu-123 в процессе кратковременного отжига

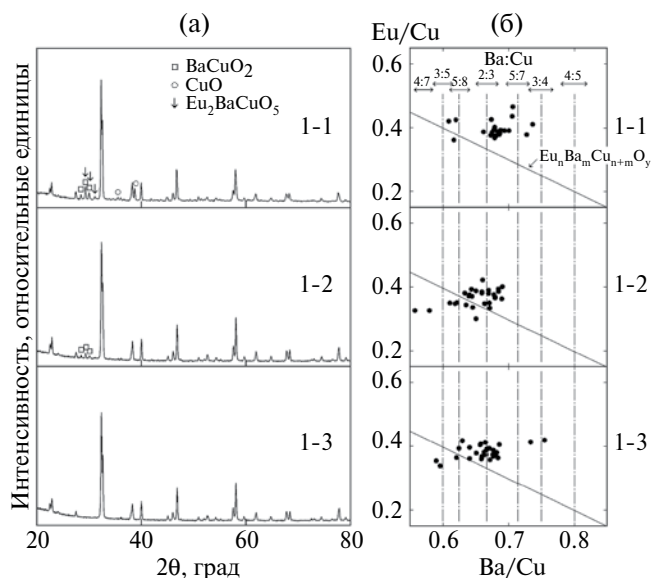


Рис. 1. Рентгенограммы образцов Eu-123 1-й группы. Необозначенные пики принадлежат тетрагональному оксиду Eu-123 – а; катионный состав по данным ЭА частиц тетрагональной фазы – б.

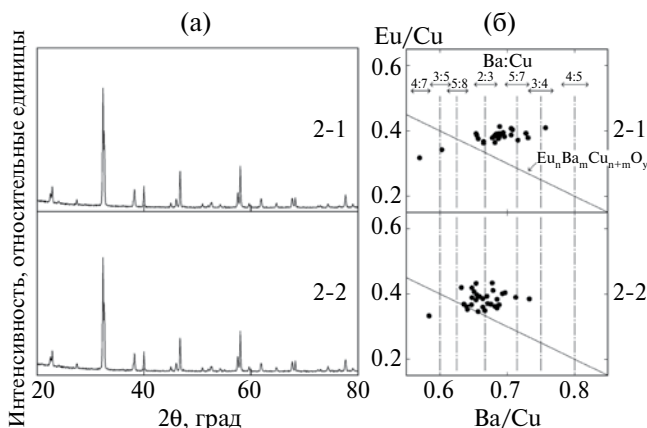
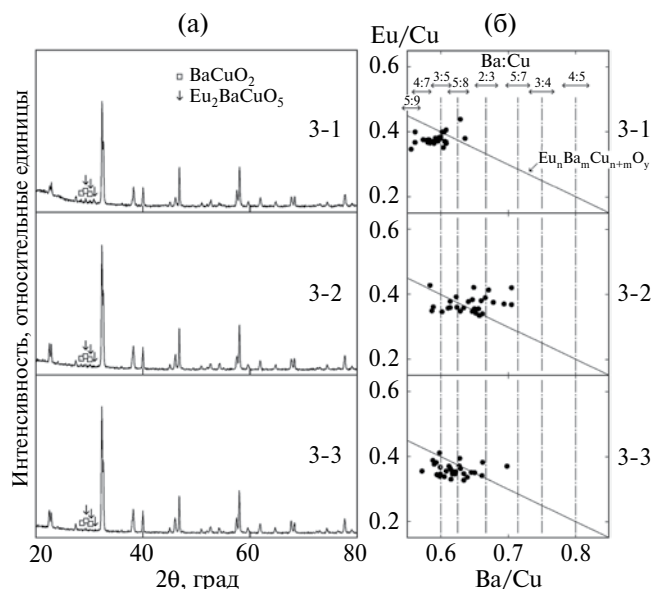


Рис. 2. Рентгенограммы образцов Eu-123 2-й группы – а; катионный состав по данным ЭА частиц тетрагональной фазы – б.

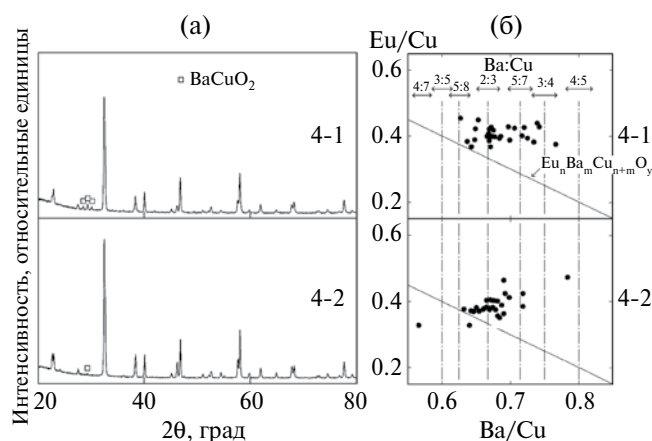
исходной смеси оксидов при 940 °С в течение 1 ч с последующей гомогенизацией его перед повторным отжигом в тех же условиях. С учетом данных ЭА (рис. 2б) катионный состав исследуемых частиц образцов 2–1 и 2–2 существенно отличается от номинального состава 123. Тем не менее картина их РД отвечает однофазному образцу.

### Образцы 3-й группы

Последовательный продолжительный отжиг на воздухе образцов 3-ей группы при 960 °С с гомогенизацией после каждой стадии отжига не исключает присутствия примесных фаз  $BaCuO_2$  и  $Eu_2BaCuO_5$ , однако их доля последовательно уменьшается, а доля фазы Eu-123 увеличивается, составляя 97.8 мас.% после 70 ч отжига (рис. 3а).



**Рис. 3.** Рентгенограммы образцов Eu-123 3-й группы – а; катионный состав по данным ЭА частиц тетрагональной фазы – б.



**Рис. 4.** Рентгенограммы образцов Eu-123 4-й группы – а; катионный состав по данным ЭА частиц тетрагональной фазы – б.

Катионный состав частиц тетрагональной фазы Eu-123 изменяется в процессе отжига, постепенно смещаясь в область состава матричных оксидов, богатых барием, начиная от доминирующих оксидов с матрицами 4:7 и 3:5 в образце 3–1 (рис. 3б).

#### Образцы 4-й группы

Образцы 4-й группы отжигали в атмосфере кислорода при 950 °С в течение 6 и 10 ч с промежуточной гомогенизацией. После первой стадии отжига образец 4–1 содержит примесную фазу BaCuO<sub>2</sub>, доля ее при последующих стадиях отжига снижается до следового количества (рис. 4а).

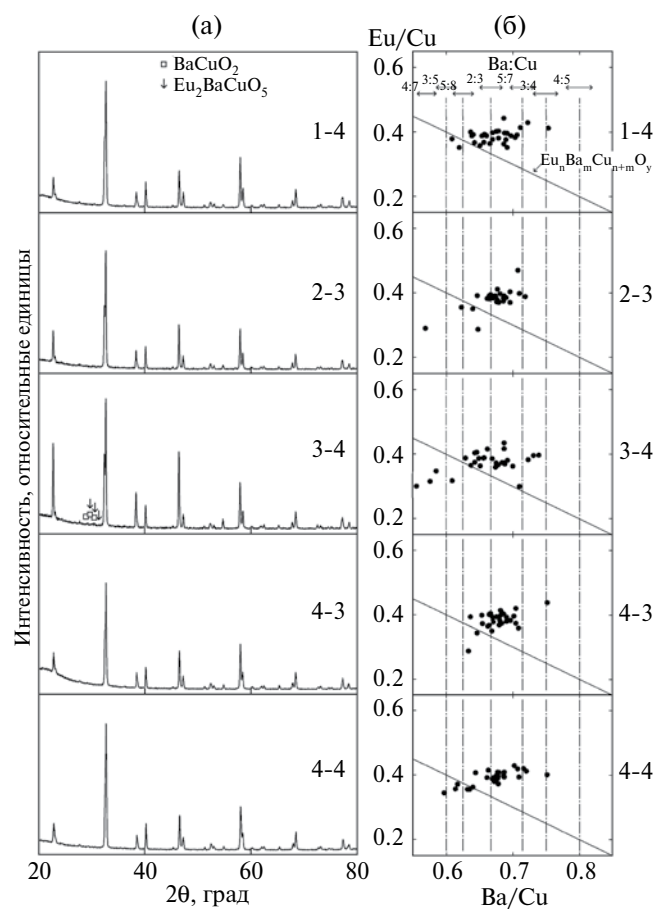
Согласно данным ЭА частиц тетрагональной фазы Eu-123 образцов 4–1 и 4–2 на всех стадиях отжига их катионный состав отличается от

стехиометрического (рис. 4б). Доминируют частицы с матрицами (Ba : Cu) 2:3 и 5:7. В этих образцах отсутствуют оксиды с матрицей 3:5. При этом почти все частицы обогащены европием сверх стехиометрии. Образцы обогащены кислородом ( $\text{Cu} = 1.90\text{--}1.91$ ). Параметры тетрагональной ячейки близки к эталонным значениям для оксида  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3^{+1.75}\text{O}_{6.13}$ :  $a = 3.879(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.811(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 177.72 \text{ \AA}^3$  [21] (табл. 2).

#### Отжиг образцов в атмосфере кислорода при 450 °С в течение 5 ч

В результате кислородного отжига в образцах групп 1–4 фаза Eu-123 приобретает ромбическую структуру (рис. 5а). Однако катионный состав частиц с подобной структурой остается неоднородным (рис. 5б). Наблюдаемая неоднородность катионного состава не отражается на картинах РД, согласно которым образцы 1–4, 2–3, 4–3 и 4–4 являются однофазными.

Параметры ромбической фазы Eu-123 (табл. 3) несколько отличаются от известных для  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$



**Рис. 5.** Рентгенограммы образцов Eu-123 групп 1–4 после кислородного отжига при 450 °С (5 ч) – а; катионный состав по данным ЭА частиц ромбической фазы. Образец 4–4 медленно (50°/ч) охлажден до 20 °С – б.

( $\overline{\text{Cu}} = 2.33$ ) ( $a = 3.8973 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.8384 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.7069 \text{ \AA}$ ),  $V = 175.13 \text{ \AA}^3$  [22], по всей вероятности, вследствие разницы в значениях  $\overline{\text{Cu}}$ .

#### Сверхпроводящие свойства образцов с ромбической фазой

Образец 1–4 на зависимости  $\chi = f(T)$  имеет узкий сверхпроводящий переход, начинающийся при 88 К (рис. 6а). Изгибы на зависимости  $\chi = f(T)$  при 86, 85 и 82 К свидетельствуют о присутствии в образце 1–4 нескольких сверхпроводящих фаз с наибольшим вкладом фазы с  $T_c = 82$  К. На аналогичной зависимости для образца 2–3 наблюдается протяженный сверхпроводящий переход, начинающийся с  $T_c = 86$  К и заканчивающийся при 20 К (рис. 6а). Таким образом, введение двух дополнительных гомогенизаций не оказывает положительного влияния на величину  $T_c$  ромбической фазы Eu-123.

Трехфазный состав образца 3–3 (рис. 3б) сохраняется и после дополнительного отжига в кислороде при 450 °С (5 ч) (образец 3–4, рис. 5б). При

**Таблица 3.** Параметры ромбической ячейки оксида

| № обр. | Параметры ячейки |                  |                  |                    | $\overline{\text{Cu}}$ |
|--------|------------------|------------------|------------------|--------------------|------------------------|
|        | $a, \text{ \AA}$ | $b, \text{ \AA}$ | $c, \text{ \AA}$ | $V, \text{ \AA}^3$ |                        |
| 1–4    | 3.905            | 3.844            | 11.711           | 175.79             | 2.28                   |
| 2–3    | 3.904            | 3.844            | 11.705           | 175.66             | 2.24                   |
| 3–4    | 3.905            | 3.841            | 11.705           | 175.56             | 2.28                   |
| 4–3    | 3.903            | 3.850            | 11.708           | 175.93             | 2.29                   |
| 4–4*   | 3.900            | 3.851            | 11.694           | 175.63             | 2.28                   |

этом диапазон состава частиц ромбической фазы Eu-123 (обр. 3–4) наиболее протяженный (5:9–3:4). Эта многофазная система демонстрирует на кривой магнитной восприимчивости (рис. 6б) изгибы, отвечающие сверхпроводящим фазам с  $T_c = 88, 86, 85$  и 82 К. В отличие от образца 1–4, вклад этих фаз соразмерен.

Таким образом, увеличение температуры отжига до 960 °С и его продолжительности до 70 ч, наряду с применением процедуры гомогенизации после каждой стадии отжига способствует формированию большей доли фаз с высокими значениями  $T_c$  (82–88 К).

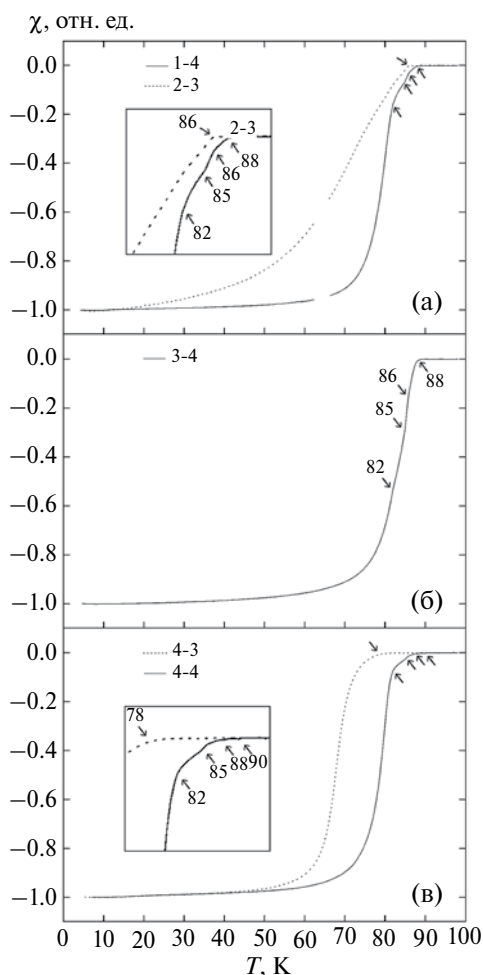
Образцы 4–1 и 4–2 не проявляют сверхпроводящих свойств (значения  $\overline{\text{Cu}} = 1.91$  и 1.90 соответственно). Образцы 4–3 и 4–4 – сверхпроводящие (рис. 6в), однако свойства их существенно различаются. У образца 4–3 ( $\overline{\text{Cu}} = 2.29$ ), закаленного от 450 °С,  $T_c = 78$  К, а у образца 4–4 ( $\overline{\text{Cu}} = 2.28$ ), медленно (50°/ч) охлажденного в кислороде до 20 °С, температура начала сверхпроводящего перехода соответствует 90 К, и зависимость  $\chi = f(T)$  имеет перегибы в интервале 82–90 К и по виду наиболее близка к таковой для образца 1–4.

Таким образом, использование атмосферы кислорода для синтеза ромбической фазы Eu-123 не имеет заметного преимущества перед отжигом на воздухе с дополнительной обработкой в атмосфере кислорода при 450 °С.

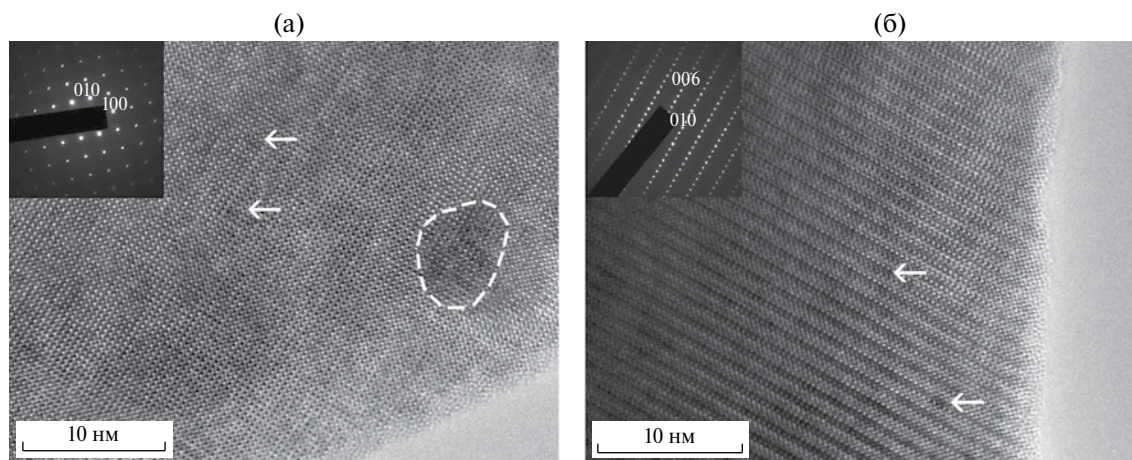
Образцы 4–4 и 4–3 характеризуются близкими значениями  $\overline{\text{Cu}}$  (соответственно 2.28 и 2.29). В основном катионном составе образцы близки между собой и отличаются присутствием в образце 4–4 оксида с матрицей 3:5. В таком случае образец 4–3 с  $T_c = 78$  К следует считать перенасыщенным кислородом ( $\overline{\text{Cu}} = 2.29$ ), вследствие чего часть фаз с  $T_c = 82–90$  К утратила свои сверхпроводящие свойства.

#### Исследование наноструктуры образцов Eu-123 методом ВРЭМ

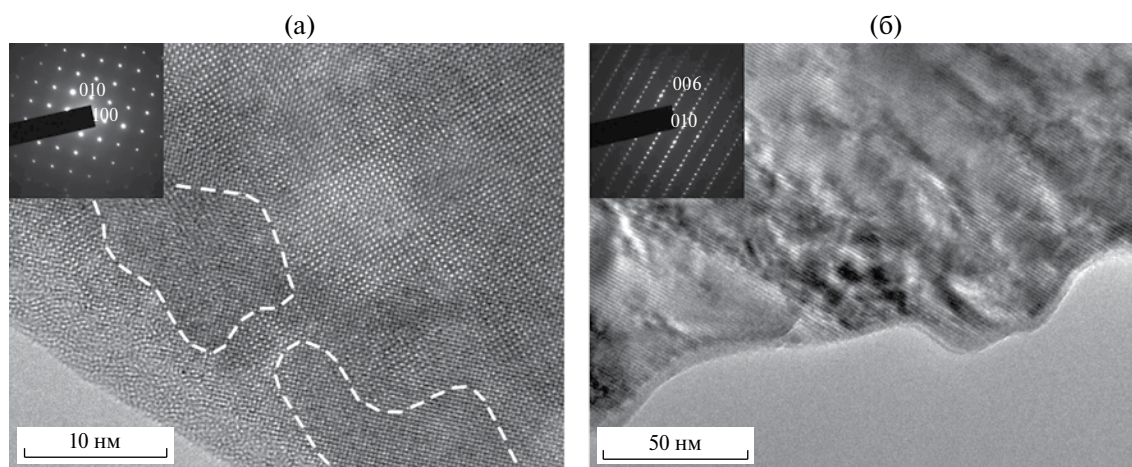
ВРЭМ-изображения частиц исследованных образцов показывают, что все они имеют



**Рис. 6.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi = f(T)$  образцов 1–4 и 2–3 (а), 3–4 (б), 4–3 и 4–4 (в).



**Рис. 7.** ВРЭМ-изображения и картины ЭД (вставки) частиц образца 2–3 вдоль направлений  $[001]$  (а) и  $[100]$  (б). Области нанонеоднородности первого типа обозначены стрелками, второго типа выделены штриховой линией.



**Рис. 8.** ВРЭМ-изображения и картины ЭД (вставки) частиц образца 3–4 вдоль направлений  $[001]$  (а) и  $[100]$  (б). Области нанонеоднородности второго типа выделены на рисунке (а) штриховыми линиями.

неоднородную структуру с наличием неоднородностей двух типов.

Неоднородность первого типа проявляется в присутствии на изображении вдоль направления  $[001]$  областей размерами от 1 до нескольких нанометров, имеющих более темный (или более светлый) контраст в сравнении с окружающими областями (рис. 7а). При наблюдении вдоль направления  $[100]$  (рис. 7б) эти области отображаются в виде темных полосок, ориентированных параллельно плоскостям (001). Области кристалла, отвечающие этим полоскам темного контраста, имеют толщину в два-три межплоскостных расстояния  $d_{006}$ . Расстояние между этими особыми областями вдоль плоскостей (001) не превышает 5 нм. Очевидно, что кристаллическая структура особых областей отличается от структуры окружающих областей.

Наноструктурная неоднородность второго типа проявляется в виде существования на

ВРЭМ-изображениях областей с нечетким изображением кристаллической решетки размерами от 10 до 20 нм, как правило, также имеющих другую интенсивность в сравнении со средней интенсивностью по образцу (рис. 7а, 8а). Нечеткость изображения этих областей может быть объяснена локальной разориентацией кристаллической решетки относительно падающего электронного пучка. В то время как в областях с четким изображением атомной структуры направления решетки  $[001]$  или  $[100]$  точно ориентированы вдоль направления падения электронного пучка.

Изучение картин ЭД и ВРЭМ-изображений образцов обнаруживает их качественное сходство. Картины ЭД (вставки на рис. 7 и 8) не содержат признаков, указывающих на наличие неоднородности или дефектности (тяжи, диффузное рассеяние). Это говорит о том, что разнородные области как первого, так и второго типов, имеют родственную кристаллическую структуру и когерентно сопряжены со структурой основной фазы.

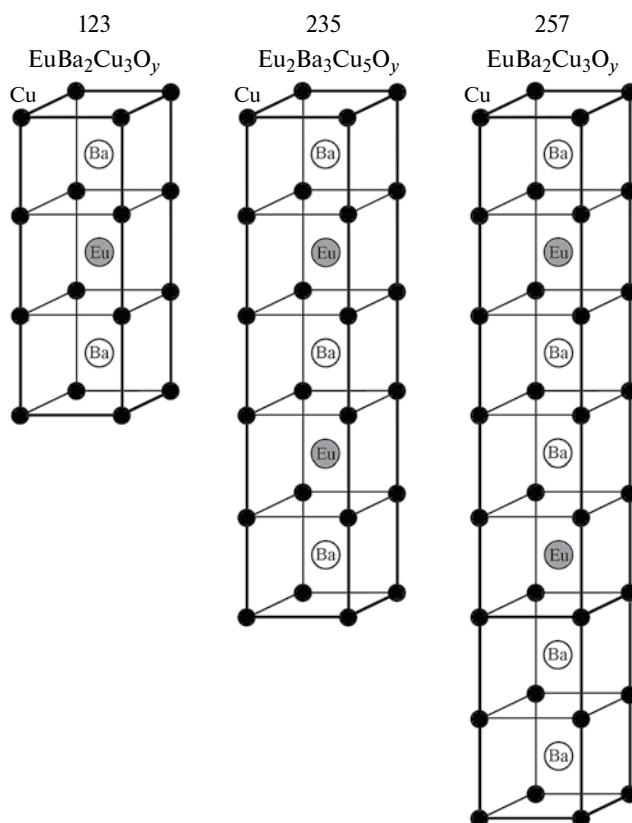
В работах [23–25] указывается на присутствие в Nd-123 сверхпроводнике, являющемся аналогом Eu-123, неоднородностей с характерным размером 10–30 нм, наличие которых связано с локальной катионной нестехиометрией [25]. Таким образом, полученные в нашей работе данные о наличии в Eu-123 неоднородности второго типа с характерным масштабом 10–20 нм согласуются с литературными данными [23–25] и подтверждают высказанную нами гипотезу о природе этой неоднородности, обусловленной локальной катионной нестехиометрией. Принципиально важным дополнением нашей работы к известным литературным данным является обнаружение неоднородности первого типа с характерным размером несколько нм. Такая неоднородность не была выявлена в работах [23–25] в связи с тем, что исследования проводились на недостаточно высоком разрешении, в то время как, электронно-микроскопические изображения в нашей работе получены с атомным разрешением.

В работе [26] считается, что неоднородное состояние сверхпроводников RE-123 с легкими RE (редкоземельными элементами) реализуется из-за спиноподобного распада с формированием обедненных и обогащенных областей с различным отношением RE/Ba. В обедненных и обогащенных областях авторы [26] не исключали возможность наличия упорядоченного состояния атомов RE и Ba, что также предполагается в нашей работе. Полученные в нашей работе данные указывают на то, что в этих областях изменение отношения RE/Ba происходит дискретным образом.

Гипотетические структурные ячейки (катионная подрешетка) членов гомологического ряда  $\text{Eu}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$  123, 235 и 257 представлены на рис. 9. Наличие в ячейках идентичных структурных блоков позволяет кристаллическим доменам членов ряда когерентно срачиваться, образуя псевдомонотокристалл с усредненной структурой фазы Eu-123.

#### Роль нестехиометрического европия в формировании структуры оксидов ряда $\text{Eu}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$

Возникает вопрос – какие позиции в доменах оксидов ряда  $\text{Eu}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$  занимает избыточный европий, присутствие которого следует из данных ЭА? Избыточный европий может занимать неупорядоченные позиции в доменах оксидов ряда  $\text{Eu}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$  и тем самым не создавать сверхструктуру. На рис. 10 приведена гипотетическая картинка для Eu-123, где в блочной системе из трех ячеек 257 и трех избыточных ионов европия формируется когерентная прослойка ячейки из трех атомов европия. При составе  $\text{Eu}_{2.33}\text{Ba}_5\text{Cu}_7\text{O}_y$  один атом европия добавляется к трем ячейкам  $\text{Eu}_2\text{Ba}_5\text{Cu}_7\text{O}_y$ .



**Рис. 9.** Гипотетическая структура катионной подрешетки членов гомологического ряда  $\text{Eu}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$  состава (Eu: Ba: Cu) 123, 235 и 257.

В образцах 1–4 и 3–4 на частицу состава  $\text{Eu}_{2.6}\text{Ba}_5\text{Cu}_7\text{O}_y$  приходится 0.6 атомов избыточного европия и в целочисленном виде 3 атома европия на 5 ячеек 257. Оценочно избыточная доля европия составляет около 30%.

Возникает второй вопрос – из какого источника берется этот избыточный европий? При этом в синтезируемых образцах должен сохраняться материальный баланс атомов Eu, Ba и Cu. Баланс сохраняется при учете примесных фаз. В части образцов примесные фазы ( $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Eu}_2\text{BaCuO}_5$ ) состава, сильно отличающегося от Eu-123, детектировались рентгенографически, а в части – только при исследовании образцов в ПЭМ, когда обнаруживались отдельные частицы примесных фаз.

Следующий вопрос – а какая доля европия в каждой частице обеспечивает требуемую структуру Eu-123? Об этом можно судить по составам, приведенным на рис. 5б. Для частиц с матрицей 3:5 избыток европия может достигать до 10%, недостаток до 20%. Для частиц с матрицей 5:8 избыток – до 17%, недостаток до 7%. Для частиц с матрицами 2:3 и 5:7 избыток составляет до 29 и 48% соответственно.

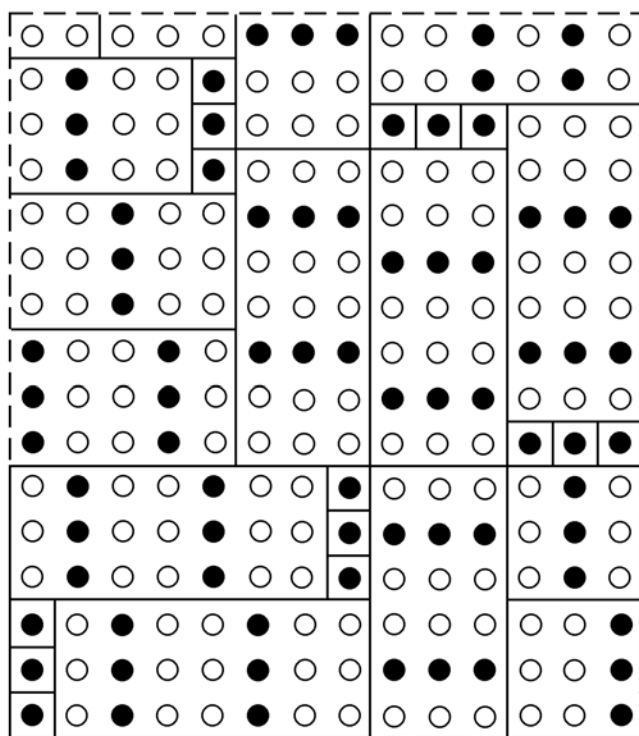


Рис. 10. Схема неупорядоченного расположения блоков из 3-х ячеек оксида Eu-257 (светлые кружки — барий, темные кружки — европий) и избыточного европия (квадраты с темными кружками).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Влияние температуры на процесс синтеза оксида Eu-123

Повышение температуры первичного отжига до  $960^\circ\text{C}$  образца 3–1 по сравнению с образцом 1–1 способствует синтезу богатых медью оксидов с матрицами (Ba: Cu) 5:9, 4:7, 3:5 и 5:8. Такой вывод не зависит от увеличения времени отжига образца 3–1 до 19 ч, так как дальнейшие отжики этого образца с промежуточными гомогенизациями не способствуют сохранению его первоначального катионного состава. Состав изменяется в процессе гомогенизации и последующего отжига образца, частично сохраняя оксиды, образовавшиеся при первичном отжиге.

Повышение температуры первичного отжига образцов от  $940$  до  $960^\circ\text{C}$  приводит также к повышению доли примесной фазы  $\text{BaCuO}_2$ , которая не исчезает при дальнейших отжигах. Это обусловлено тем, что в данных условиях не формируется богатый барием оксид с матрицей 3:4. Формирование последнего начинается в процессе дополнительного кислородного отжига ( $450^\circ\text{C}$ , 5 ч), который способствует разложению оксидов с матрицами 5:9, 4:7 и 3:5 (обр. 3–4). Для этого образца характерен наибольший диапазон вариации катионного состава фазы Eu-123 (Ba/Cu = 0.55–0.75) (для сравнения

в образце 1–4 Ba/Cu = 0.60–0.75) и наибольшая доля фаз с  $T_c = 82\text{--}88\text{ K}$ .

### Роль гомогенизации в процессе синтеза оксида Eu-123

Сравнение сверхпроводящих свойств образцов 1–4 ( $\text{Cu} = 2.28$ ,  $T_c = 82\text{--}88\text{ K}$ ) и 2–3 ( $\text{Cu} = 2.24$ ,  $T_c = 20\text{--}86\text{ K}$ ), отожженных изначально при температуре  $940^\circ\text{C}$ , может указывать на отрицательную роль двойного процесса гомогенизации. При одинаковых условиях кислородного отжига ( $450^\circ\text{C}$ , 5 ч) в образце 2–3 содержание кислорода меньше. В этой связи присутствующие в образце оксиды оказываются недонасыщенными кислородом и европием и, возможно, по этой причине демонстрируют более низкие значения  $T_c$ , несмотря на то, что значения катионного состава матриц сосредоточены вблизи оксида 2:3.

Однако первичный отжиг с двойной гомогенизацией на воздухе при температуре  $960^\circ\text{C}$  и длительной выдержкой (образцы 3–4) не оказывает отрицательного влияния на сверхпроводящие свойства, возникающие в образце после дополнительного кислородного отжига.

### Влияние длительности процесса отжига на сверхпроводящие свойства образцов оксида Eu-123

Влияние времени отжига можно проследить при сравнении свойств образцов 3-й группы с наилучшими сверхпроводящими свойствами. Некоторая положительная роль просматривается в уменьшении доли примесных оксидов  $\text{BaCuO}_2$  и  $\text{Eu}_2\text{BaCuO}_5$  по мере увеличения времени отжига от 19 до 47 ч. Однако это никак не сказывается на значениях  $\text{Cu} = 1.79\text{--}1.80$  (совпадают в пределах ошибки метода) в образцах с тетрагональной фазой при последующем увеличении времени отжига до 70 ч. Не прослеживается явная закономерность в изменении параметров тетрагональных и ромбических фаз от длительности отжига.

### Роль атмосферы кислорода на стадии первичного отжига образцов оксида Eu-123

Первичный отжиг образца 4–1 в атмосфере кислорода при  $950^\circ\text{C}$  с участием двух гомогенизаций не приводит к синтезу однофазного продукта. Последний содержит примесь  $\text{BaCuO}_2$ . Средняя степень окисления меди составляет  $\text{Cu} = 1.91$  (обр. 4–1) и 1.90 (обр. 4–2). При этом оксиды приобретают тетрагональную структуру, параметры ячеек которых соответствуют промежуточным значениям между тетрагональной и ромбической фазами (табл. 2). От образцов 1-й, 2-й и 3-й групп образцы 4–1, 4–2 и 4–3 отличаются отсутствием оксидов с матрицами, богатыми медью (Ba: Cu = 3:5). Таковые появляются в образце 4–4 в процессе медленного охлаждения в атмосфере кислорода до комнатной температуры. По всей вероятности, это обусловлено процессом диспропорционирования

матриц, например  $4(2:3) \rightarrow 3:5 + 5:7$ . О совместном существовании таких матричных оксидов известно [20]. В образце 4–4 ( $\overline{\text{Cu}} = 2.28$ ) (получен медленным охлаждением образца 4–2 от 950 °С до 450 °С, отожжен при этой температуре 5 ч и далее медленно охлажден до 20 °С) сверхпроводящий переход отмечается при 90 К. На зависимости  $\chi = f(T)$  имеется три перегиба при 88, 85 и 82 К.

Образец 4–3, закаленный от 450 °С после 5 ч отжига, отличается от образцов 2–3 и 1–4 резким снижением температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние, 78 К, и более высоким значением  $\overline{\text{Cu}}$  (2.29). Однако с учетом частичного изменения катионного состава в ромбической фазе образец 4–3 можно считать идентичным с предыдущими по катионному составу, но пердопированным по кислороду. Последнее может привести к подавлению сверхпроводящих свойств оксидов с  $T_c = 82\text{--}90$  до 78 К.

Полученные данные указывают, что проведение первичного отжига образцов Eu-123 в атмосфере кислорода нежелательно.

Таким образом, исследование микроструктуры образцов Eu-123 и сопоставление структурных данных с катионным составом и сверхпроводящими свойствами позволяет выявить взаимозависимость этих параметров и объяснить влияние условий приготовления образцов на их сверхпроводящие свойства. Основой этих зависимостей является химическая природа образцов Eu-123, обусловленная существованием оксидов гомологического ряда  $\text{Eu}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$ , формирующихся в расплаве по интеркаляционному механизму [5] и наследующих структуру матричных оксидов  $\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$  [20].

## ВЫВОДЫ

1. Продуктом отжига образцов Eu-123, независимо от условий – температуры (940–960 °С), атмосферы (воздух, кислород, аргон), поэтапности отжига (с гомогенизацией или без), продолжительности отжига (1–70 ч) – является наноструктурированный объект со структурой тетрагональной или ромбической фазы оксида Eu-123 и размером доменов 1–20 нм.

2. Наноструктурированность объекта обусловлена его химической природой – существованием оксидов гомологического ряда  $\text{Eu}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$ , члены которого по причине наличия идентичных структурных элементов когерентно срачиваются друг с другом, создавая иллюзию псевдомонокристалла.

3. Оксид Eu-123, равно как и другие члены ряда  $\text{Eu}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$ , диспропорционирует в зависимости от условий отжига с образованием других

членов этого ряда, расположенных по обе стороны от доминирующего оксида.

4. В процессе дополнительного отжига в атмосфере кислорода члены ряда  $\text{Eu}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$  претерпевают фазовый переход из тетрагональной в ромбическую фазу с приобретением сверхпроводящих свойств с характерной для каждого члена ряда температурой  $T_c$ .

5. Величина  $T_c$  каждого члена ряда зависит от средней степени окисления меди  $\overline{\text{Cu}}$ . При  $\overline{\text{Cu}} < 2$  все члены ряда характеризуются тетрагональной структурой и не проявляют сверхпроводящих свойств. При  $\overline{\text{Cu}} = 2.28$  пять членов ряда  $\text{Eu}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$  с матрицами (Ba: Cu) 5:8, 3:5, 2:3, 5:7 и 3:4 проявляют сверхпроводящие свойства с  $T_c = 82\text{--}90$  К.

6. Образцы Eu-123 отличаются от Y-123 наличием более крупных включений второго типа, что объясняется большим ионным радиусом  $\text{Eu}^{3+}$  по сравнению с  $\text{Y}^{3+}$ . Эта тенденция усиливается в оксиде Nd-123 [19–21] вплоть до появления включений микронного размера.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН “Современные проблемы физики низких температур”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klinkova L.A., Nikolaichik V.I. Nanostructural inhomogeneity of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  // Physica C. 2014. V. 506. P. 33–39.
2. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Шевчук А.Ф., Федотов В.К. О существовании гомологического ряда оксидов  $\text{Y}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$  ( $m = 2, 3, 5$ ;  $n = 1, 2$ ) с тетрагональной и ромбической структурой  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 9. С. 1278–1291.
3. Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Ramasse Q.M., Abellan P. Local variations of cation composition on a nanometer-sized scale in a  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$  superconductor // J. Supercond. novel magnetism. 2016. V. 29. № 5. P. 1139–1143.
4. Николайчик В.И., Клинкова Л.А. Наноструктурная неоднородность сверхпроводников  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  // Изв. РАН. Сер. физическая. 2016. Т. 80. № 12. С. 1609–1611.
5. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. Первичное поле кристаллизации оксида  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  и существование гомологического ряда  $\text{Eu}_n\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$  ( $m = 2, 3, 4, 5$ ;  $n = 1, 2$ ) // Журнал неорганич. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 324–332.
6. Iwata T., Hikita M., Tajima Y., Tsurumi S. Study of the crystal structure of the high temperature superconductor  $\text{Eu}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  // J. Cryst. Growth. 1987. V. 85. № 4. P. 661–664.

7. *Hodorowicz S.A., Lasocha W., Lasocha A., Eick H.A.* The preparation and magnetic behavior of  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{M}_y\text{O}_{6.5+x}$  ( $M = \text{Ni, Co, Al, and Zn}$ ) and some related compounds // *J. Solid State Chem.* 1988. V. 77. № 1. P. 148–155.
8. *Bednorz G., Stroink G., White M.-A.* A study of the heat capacity of the superconductor  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  // *Physica C.* 1990. V. 165. № 5–6. P. 385–390.
9. *Дубовицкий А.В., Киреев Н.В., Куц Н.Д., Макаров Е.Ф., Макова М.К., Майлыбаев А.Т., Мержанов В.А., Песоцкий С.И., Стукан Р.А., Шашкин Д.М.* Химическое модифицирование высокотемпературного сверхпроводника  $\text{Eu}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  оловом: синтез, структура, электрофизические свойства и гамма-резонансные исследования // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* 1990. Т. 3. № 6. С. 1092–1103.
10. *Malavasi L., Tamburini A., Galinetto P., Ghigna P., Flor Gl.* The high-temperature superconductor  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ : role of thermal history on microstructure and superconducting properties // *J. Mat. Synthes. Proc.* 2001. V. 9. № 1. P. 31–37.
11. *Annese E., Allodi G., De Renzi R., Malavasi L., Ghigna P.* Phase separation in superconducting  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  // *Physica B.* 2003. V. 326. № 1–4. P. 321–324.
12. *Li Y., Liu Y., Duan R., Xiong X., Wang B., Cao G., Wei L., Zheng D.N., Zhao Z.X., Ross J.H.* Positron annihilation study of the O–T phase transition for  $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductors // *Physica C.* 2004. V. 402. № 1–2. P. 179–187.
13. *Chen Z., Zhang J., Su Y., Xue Y., Cao G.* Effect of rare-earth ion size on local electron structure in  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $R = \text{Tm, Dy, Gd, Eu, Nd and Y}$ ) superconductors: A positron study // *Physica C.* 2006. V. 434. № 2. P. 161–166.
14. *Кузнецова Е.И., Блинова Ю.В., Сударева С.В., Бобылев И.Б., Романов Е.П., Криницина Т.П.* Рентгенографическое исследование спинодального распада нестехиометрического соединения Y–Ba–Cu–O // *ФММ.* 2003. Т. 95. № 1. С. 71–76.
15. *Сударева С.В., Романов Е.П., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Кузнецова Е.И.* Механизмы фазовых превращений и тонкая структура нестехиометрического соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в области температур 200 и 300С // *ФММ.* 2006. Т. 102. № 2. С. 221–228.
16. *Романов Е.П., Сударева С.В., Попова Е.Н., Криницина Т.П.* Низкотемпературные и высокотемпературные сверхпроводники и композиты на их основе. Екатеринбург. УрО РАН, 2009. 515 с.
17. *Клиноква Л.А., Барковский Н.В., Хасанов С.С., Ван К.В.* Исследование поведения купратов  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  в расплаве КОН // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* 1994. Т. 7. № 2. С. 377–384.
18. *Harris D.C., Hewston T.A.* Determination of  $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$  ratio in the superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$  // *J. Solid State Chem.* 1987. V. 69. № 1. P. 182–185.
19. *Saito Y., Noji T., Hirokawa K., Endo A., Matsuzaki N., Katsumata M., Higuchi N.* Determination of valence of copper and oxygen deficiency in superconducting  $\text{Sr}_x\text{La}_{2-x}\text{CuO}_{4-y}$  // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. № 5. P. L838–L839.
20. *Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K.* On the existence of a homologous series of  $\text{Ba}_m\text{Cu}_{m+n}\text{O}_y$  oxides with the cubic structure of the  $\text{BaCuO}_2$  oxide // *Physica C.* 2010. V. 470. № 22. P. 2067–2071.
21. ICSD № 78467.
22. ICSD № 65392.
23. *Murakami M., Sakai N., Higuchi T., Yoo S.I.* Meltprocessed light rare earth element–Ba–Cu–O // *Supercond. Sci. Technol.* 1996. V. 9. P. 1015–1032.
24. *Egi T., Wen J.G., Kuroda K., Unoki H., Koshizuka N.* High critical-current density of  $\text{Nd}(\text{Ba, Nd})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 67. № 16. P. 2406–2408.
25. *Ting W., Egi T., Itti R., Kuroda K., Koshizuka N., Tanaka S.* Surface electronic properties and atomic images of the as-prepared  $\text{Nd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  single crystals // *Jap. J. Appl. Phys.* 1996. V. 35. № 7. P. 4034–4037.
26. *Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А.* Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников // *Успехи химии.* 2000. Т. 69. № 1. С. 3–40.