

УДК 538.945.9

DOI: 10.21779/2542-0321-2021-36-3-37-50

А.Э. Рабаданова, Д.К. Палчаев, М.Х. Рабаданов, С.Х. Гаджимагомедов, Ж.Х. Мурлиева, Р.М. Эмиров, Н.М.-Р. Алиханов

Влияние термообработки на изменения структуры сверхпроводящих порошков состава YBCO

*Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала,
ул. М. Гаджиева, 43а; darkusch@mail.ru*

Изготовлены порошки с номинальным содержанием фазы YBCO и оптимально насыщенные кислородом методом твердофазного синтеза с использованием оксидов Y_2O_3 , BaCO_3 и CuO . Спекание образцов проводилось в температурном и временном интервале от 900 до 936 °C в 7 этапов в течение ~10–25 часов на каждом этапе. Проведены комплексные исследования структуры, морфологии и спектров комбинационного рассеяния. Изготовленные образцы преимущественно обладают орторомбической сверхпроводящей фазой с высоким содержанием кислорода. Максимальное содержание соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (до ~95 %) достигалось после спекания при 936 °C. Спектры комбинационного рассеяния демонстрируют характерные для состава YBCO колебательные моды: режим $\text{O}(4)\text{-A}_g$ в интервале от ~479 до ~496 cm^{-1} ; режим $\text{O}(2, 3)\text{-A}_g$ в области от ~436 cm^{-1} до ~447 cm^{-1} ; режим $\text{O}(2, 3)\text{-B}_{lg}$ в интервале от ~307.5 cm^{-1} до ~334 cm^{-1} . Выполнены оценки содержания кислорода в образцах различными методами. Установлено, что концентрация кислорода в межгранулярных средах оказалась ниже в среднем на ~5 %, чем в объеме.

Ключевые слова: *высокотемпературная сверхпроводимость, синтез, порошки, YBCO, термообработка, структура, содержание кислорода.*

Введение

В последнее время сверхпроводящие материалы широко применяются в различных областях для транспортировки электроэнергии [1], создания сильных магнитных полей [2], проведения прецизионных магнитных измерений [3], при исследованиях дальнего космоса [4] и др.

Из-за высоких критических параметров в практическом плане интересны высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП). Наиболее популярным и изученным является ВТСП на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) благодаря высоким значениям критической плотности тока (J_c до ~ 10^6 $\text{A}/\text{см}^2$ при 77 K), температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c до ~92 K), магнитного поля (до ~17 Тл), химической стабильности и нетоксичности самого соединения. Эти материалы используются для изготовления сильноточных кабелей, сверхпроводящих магнитов и подшипников, мощных переключателей тока, терагерцовых детекторов, датчиков магнитного поля, а также на их основе разрабатываются элементы сверхпроводящей электроники, охлаждаемые с жидким азотом, такие, как джозефсоновские системы, различные квантовые интерференционные устройства и др.

Функциональные материалы, в том числе пасты для 3D-печати сверхпроводящих деталей, для создания компонент электроники и электроэнергетики получают [5–15] в виде тонких пленок и покрытий, микро- и нанокристаллических керамик, текстурированных образцов и монокристаллов. В свою очередь тонкие пленки и покрытия получают осаждением из растворов или распылением керамических мишеней. Керамические материалы получают из нано- и микрокристаллических порошков: первые – в основном методами химической технологии, а вторые – по обычной керамической технологии твердофазного синтеза многокомпонентных систем с последующей их термообработкой. Для синтеза YBCO обычно достаточно смешать оксиды (Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO) в ступке, спрессовать и спечь прессовку при температурах выше ~ 700 °C. Выбор этой температуры и необходимой скорости ее роста обеспечивается исследованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Она позволяет проследить последовательность фазовой эволюции вплоть до образования этого соединения, тогда как термообработка материала керамического изделия требует специфического подхода для наделения его необходимым качеством и свойствами, отвечающими назначению в научных исследованиях или условиям эксплуатации на практике. Несмотря на простоту обычной керамической технологии, предполагающей твердофазный синтез, и многотысячный опыт получения YBCO этим методом в различных лабораториях всего мира, пока нет универсальных способов изготовления хорошо воспроизводимой керамической продукции на основе этого соединения. Это связано не только с невозможностью строгого соблюдения технологических режимов, а также использования исходного сырья, но и с особенностью формирования структуры, наделяющей это соединение свойством ВТСП при поглощении лабильного кислорода. Известно также, что при их хранении в нормальных климатических условиях в образцах YBCO снижается содержание кислорода [16].

В статье приведены результаты исследований по разработке технологии твердофазного синтеза для изготовления микрокристаллических порошков с номинальным содержанием фазы YBCO при оптимальном насыщении кислородом в среднем по всем кристаллитам. Такой порошок необходим для подтверждения наличия положительного скачка (стрикции) объема YBCO (в основном параметра c) при температуре перехода в сверхпроводящее состояние [17], что находит косвенное подтверждение в работах [18; 19]. Такие исследования могут подтвердить или опровергнуть роль этой стрикции в спаривании элементарных зарядовых возбуждений YBCO, сопровождаемых образованием сверхпроводящей щели.

Характеристика и методика получения образцов

Синтез YBCO осуществлялся твердофазным спеканием простых оксидов Y_2O_3 (~99.9 %), BaCO_3 (~99.9 %) и CuO (~99.9 %) в эквивалентном соотношении. Взвешенные порции порошков соответствующих оксидов перемешивались в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в течение от ~4 до ~6 часов и прессовались при давлении ~100 МПа. Спекались образцы в 7 этапов при температурах: 900 °C – a , 910 °C – b , 920 °C – c , 927 °C – d , 930 °C – e , 932 °C – f и 936 °C – g в течение ~10–25 часов. После каждого этапа спекания образцы перемалывались и повторно прессовались для повышения однородности и плотности. На рис. 1 приведен технологический процесс получения керамики YBCO. Скорости подъема $v_{\text{под}}$ до соответствующих температур и охлаждения $v_{\text{охл}}$ в среднем составляли ~5 °C/мин и ~2 °C/мин соответственно.

Исследования структуры (XRD) и фазового состава образцов проводились на рентгеновском дифрактометре Empyrean «PANalytical Empyrean series 2» при параметрах съемки: длина $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$; режим 2θ , шаг измерения – 0.013° , время определения одной точки – 120 с. Полученные дифрактограммы обрабатывались с помощью программы HighScorePlus с использованием базы данных PDF-2. Были проведены исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) на многофункциональной автоматизированной установке Ntegra Spectra с использованием диодного лазера ($\lambda = 532 \text{ нм}$). Измерения проводились при комнатной температуре в диапазоне $\sim 170\text{--}900 \text{ см}^{-1}$. Исследования морфологии были проведены на сканирующем электронном микроскопе ASPEX Express с EDX-анализатором OmegaMax. Плотность керамик после спекания определялась по весу и объему, оценённому по геометрическим размерам.



Рис. 1. Технологический процесс получения керамик YBCO

Результаты и обсуждение

Рентгенограммы порошков, полученных после их спекания при различных температурах, представленные на рис. 2, указывают на то, что кристаллиты обладают орторомбической сверхпроводящей фазой с высоким содержанием кислорода (~6.9). После синтеза при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ на рентгенограмме (рис. 2a) наряду с основными пиками на фазе YBCO (до ~63 %) с кислородным индексом ~6.99 присутствуют пики несверхпроводящих фаз: Y_2BaCuO_5 (до ~21 %, на графике обозначены знаком *) при значениях 2θ – 29.8, 30.5 и 31.6 с плоскостями 311, 112 и 020 и CuO (до ~16 %, ●) при значениях 2θ – 35.5 и 48.8. В результате спекания при $910 \text{ }^\circ\text{C}$ у образца наблюдается (рис. 2b) резкое повышение содержания сверхпроводящей фазы YBCO и достигает ~92 %. При дальнейшем повышении температуры термообработки образцов (рис. 2c–g) доля сверхпроводящей фазы заметно не изменяется. После спекания при $936 \text{ }^\circ\text{C}$ содержание сверхпроводящей фазы подрастает до ~95 % и появляются признаки преимущественной ориентации вдоль оси c с ярко выраженным пиками на дифрактограмме от плоскостей 002, 003, 005, 006 и 007.

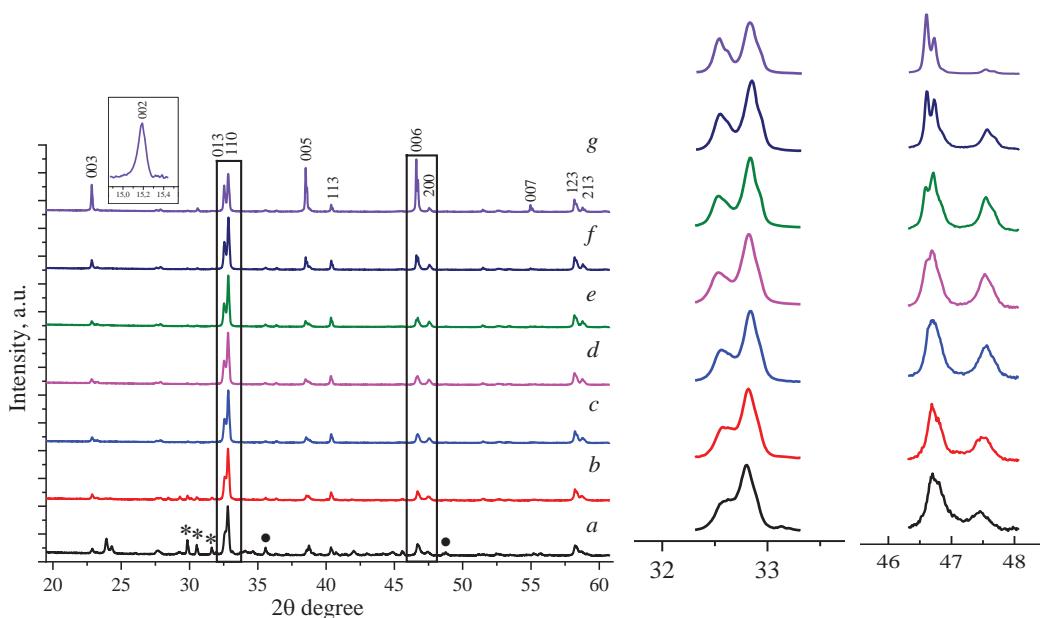


Рис. 2. Дифрактограммы образцов после спекания при различных температурах

Все образцы после спекания достаточно насыщены кислородом, содержание меняется в пределах $\sim 6.86\text{--}6.99$. Как видно на рис. 3, с возрастанием температуры спекания повышается не только количество сверхпроводящей фазы, но и плотность (γ) керамики от $2.6 \text{ г}/\text{см}^3$ до $\sim 5.3 \text{ г}/\text{см}^3$.

Морфология поверхности порошков, полученных при различных режимах термообработки, представлена на рис. 4. В порошке после синтеза при 900°C (рис. 4a) наряду с зернами размера порядка микрона присутствуют большие монолитные зерна $\sim 20 \text{ мкм}$ неправильной формы, но с характерной огранкой после измельчения. В результате спекания этого порошка при 910°C (рис. 4b) образуются агломераты с размерами зерен более 40 микрон. По мере роста температуры обработки подобная агломерация сохраняется, однако наряду с агломератами при температуре термообработки 936°C (рис. 4g) присутствуют достаточно большие кристаллиты с огранкой размерами более 50 мкм в продольном направлении. Времена измельчения для всех образцов были фиксированы и составляли порядка ~ 6 часов.

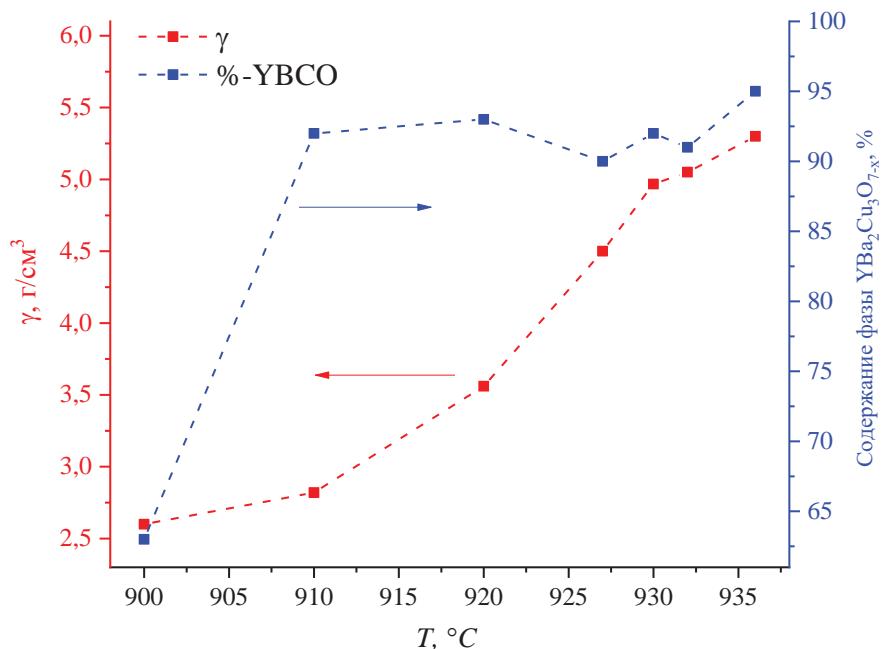


Рис. 3. Зависимости плотности γ (слева) и содержания фазы YBCO (справа) от температуры обработки образцов

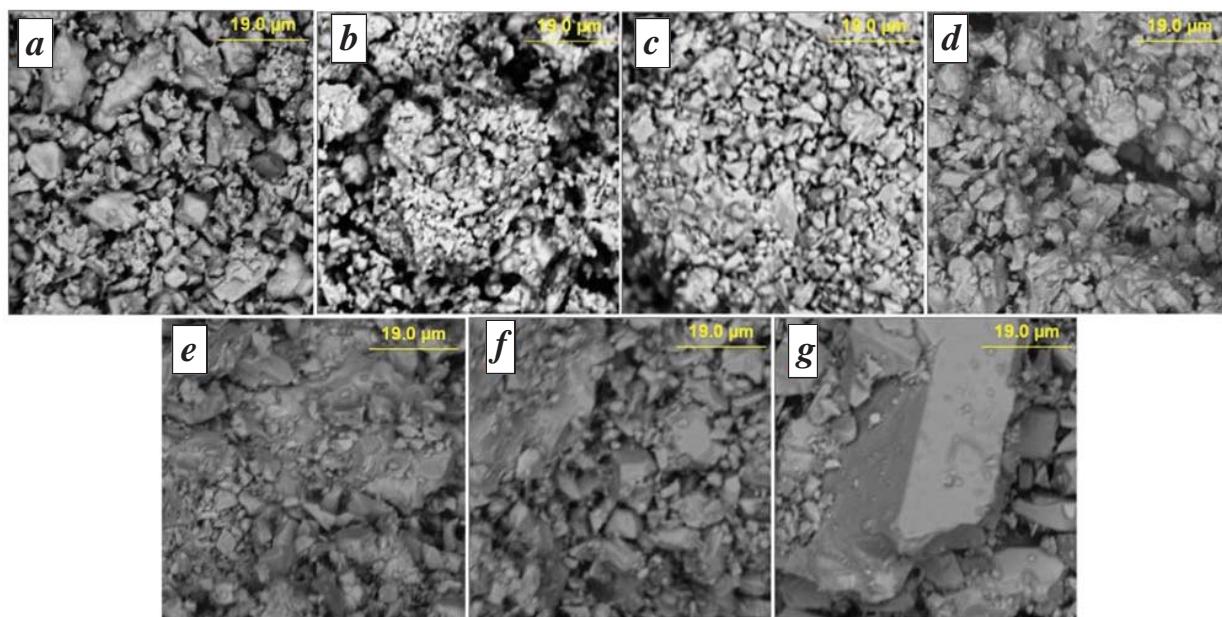


Рис. 4. Морфология образцов после спекания при различных температурах

Эти результаты подтверждаются исследованиями профиля поверхности порошков. На рис. 5 приведены профили вдоль выбранной линии по поверхности порошков, обработанных при различных режимах.

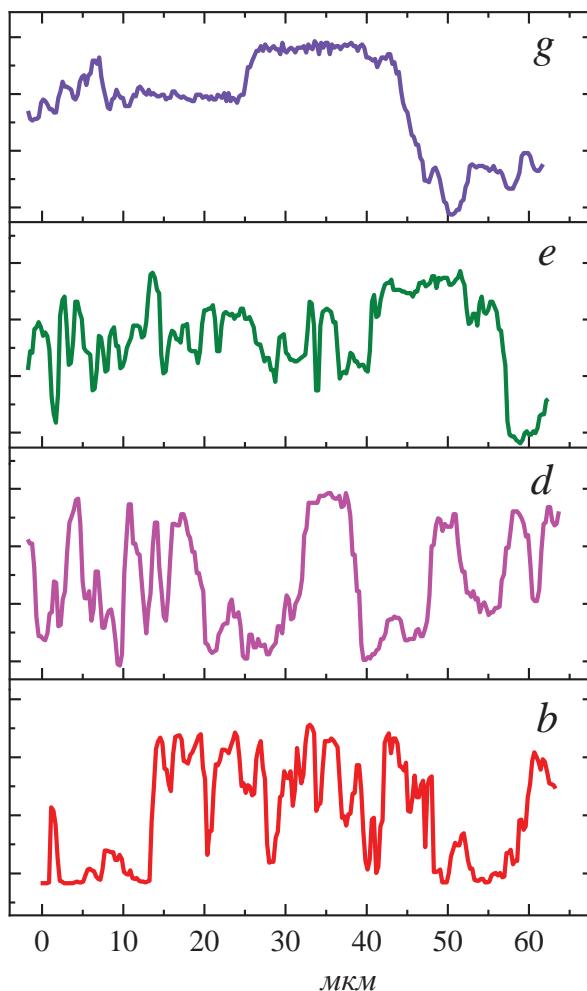


Рис. 5. Профили шероховатости образцов при 19 мкм

Как видно, для порошка, обработанного при ~ 936 °С (рис. 5g), вдоль выбранного направления зерна имеют поперечные размеры более ~ 40 мкм, после измельчения сохранили достаточно большие размеры и правильную прямоугольную форму.

Известно, что согласно исследованиям комбинационного рассеяния можно определить тип структуры: тетрагональная или ромбическая с пятнадцатью активными колебаниями. Пять из них являются возможными модами вдоль оси *c*, а остальные относятся к колебательным модам вдоль осей *a* и *b*. При этом обнаруживаются в основном моды направления оси *c*.

Результаты исследования спектров комбинационного рассеяния порошков, полученных при различных режимах, показаны на рис. 6. Изменения в спектрах заметны с повышением температуры. Как видно, для образцов, полученных после спекания при температуре термообработки 936 °С (рис. 6g), спектры заметно различаются. На рисунке 6g нет пика при ~ 500 см $^{-1}$, а на рисунке 6a для этого режима наблюдается широкий несимметричный пик.

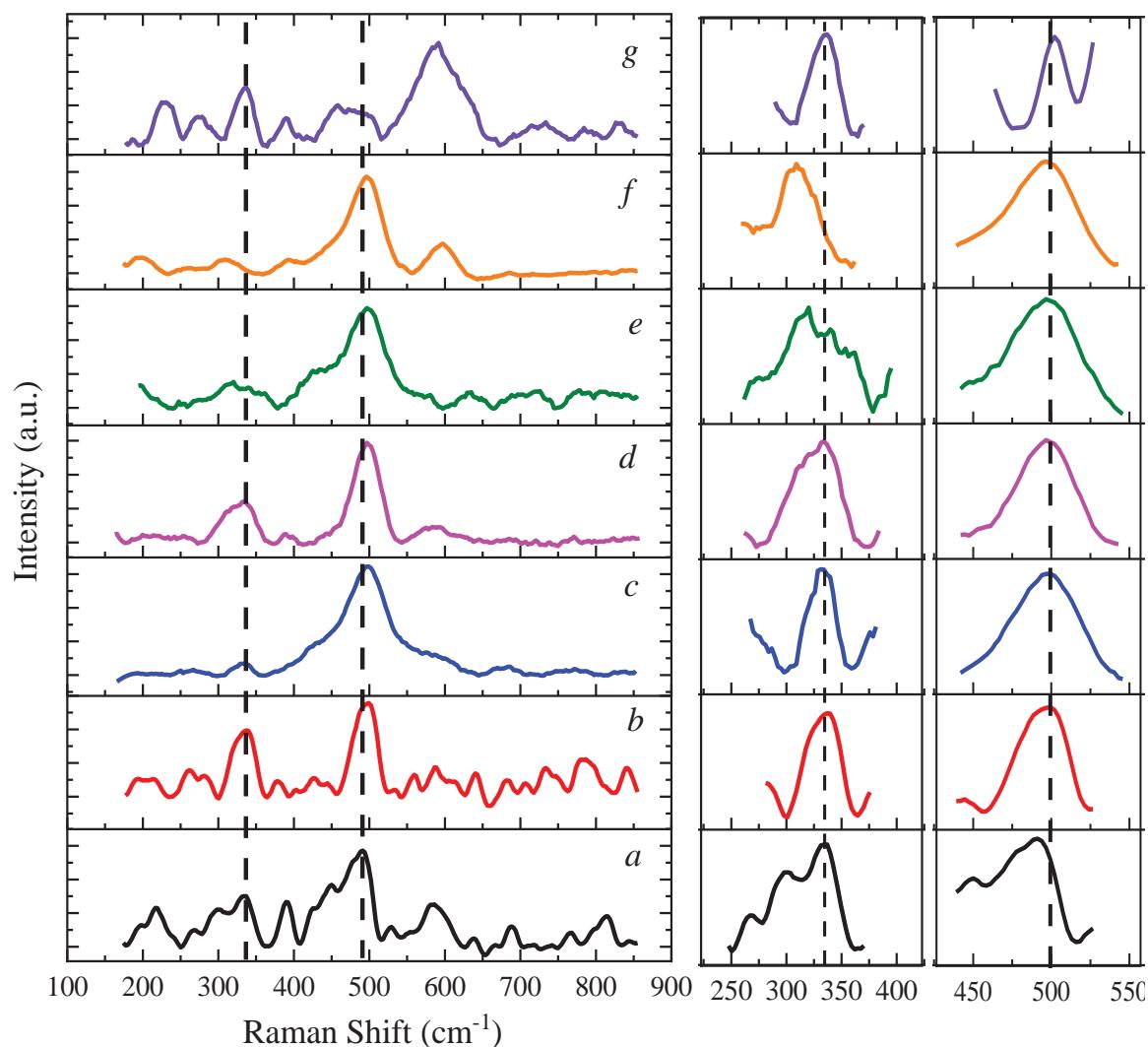


Рис. 6. Спектры КР образцов после спекания при различных температурах

В орторомбической структуре в кристалле YBCO присутствуют различные позиции кислорода и соответственно колебания, связанные с ними, такие, как колебания апикального кислорода O(4) вдоль оси *c* (режим O(4)-A_g при значениях $\sim 502 \text{ см}^{-1}$), два вида колебаний атомов кислорода O(2) и O(3) в плоскостях CuO₂, причем один из них (режим O(2, 3)-A_g при значениях $\sim 440 \text{ см}^{-1}$) находится в фазе, а другой – в противофазе (режиме O(2, 3)-B_{lg} при $\sim 343 \text{ см}^{-1}$). На спектрах характерные активные моды: вертикальные колебания вдоль оси *c* атомов Cu(2) и Ba (режим Cu(2)-A_g при $\sim 154 \text{ см}^{-1}$ и режим Ba-A_g при 115 см^{-1} соответственно) не отображаются. Это связано со спецификой эксперимента.

Форма пика и его положение уточнялись с использованием функции Лоренца. Результаты уточнения для двух мод около ~ 500 и $\sim 340 \text{ см}^{-1}$ приведены на рис. 7.

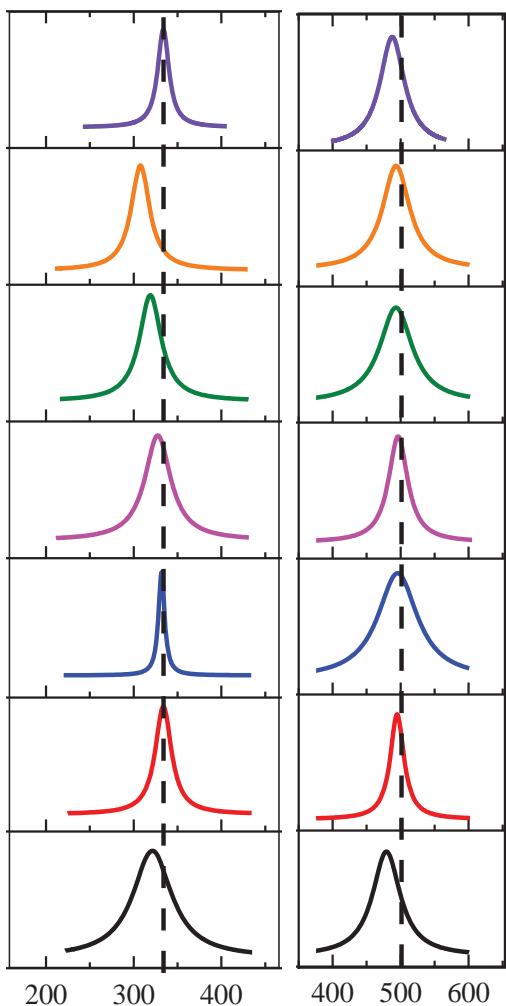


Рис. 7. Профили спектров КР, полученные с использованием функции Лоренца

Для наших порошков, обработанных при различных режимах с использованием лазера с длиной волны 532 нм, получены следующие колебательные моды: режим $O(4)-A_g$ в интервале от $\sim 479 \text{ см}^{-1}$ до $\sim 496 \text{ см}^{-1}$; режим $O(2, 3)-A_g$ в области от $\sim 436 \text{ см}^{-1}$ до $\sim 447 \text{ см}^{-1}$; режим $O(2, 3)-B_{lg}$ в интервале от $\sim 307.5 \text{ см}^{-1}$ до $\sim 334 \text{ см}^{-1}$.

С ростом температуры обработки от 900 до 910 °C значение волнового числа для режима $O(4)-A_g$ смещается в сторону более высоких значений (от ~ 479 до $\sim 495 \text{ см}^{-1}$), что подтверждает возрастающую деформацию сжатия вдоль оси c . По мере уменьшения содержания кислорода в спектрах наблюдаются резкие изменения. Основным таким изменением является сильное усиление линий около ~ 230 и $\sim 596 \text{ см}^{-1}$, что связано с колебаниями атомов Cu(1) и O(1). Интерпретацию пика около 600 см^{-1} обычно связывают с наличием апикальной моды O(1) или катионных нарушений, то есть примесей вторичной фазы, таких как фазы Ba–Cu–O. При этом интенсивность пика указывает на количество таких катионных нарушений или разрывов в цепях Cu–O.

На рис. 8 показана зависимость изменения в положении мод при ~ 500 и $\sim 340 \text{ см}^{-1}$ от температуры обработки. Подробно результаты приведены в табл. 1.

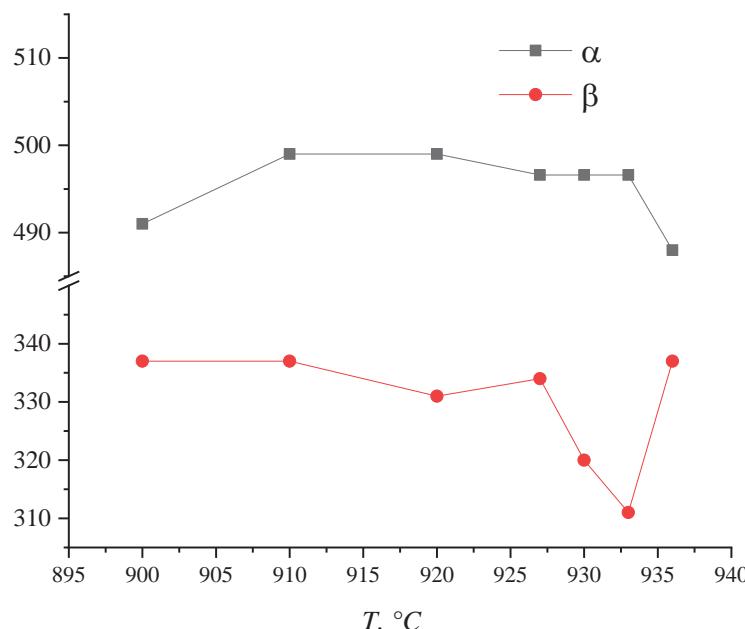


Рис. 8. Изменения в положении мод при ~ 500 и $\sim 340 \text{ см}^{-1}$ от температуры обработки

Таблица 1. Изменения в положении мод при ~ 500 и $\sim 340 \text{ см}^{-1}$ (после обработки методом Лоренца) от температуры обработки

T, °C	$\alpha - I_{500}$	$\beta - I_{340}$
900	479	321
910	495	334
920	495.8	331.6
927	496	327
930	494	318.7
932	493	307.5
936	487	333.7

Как видно, при высоких температурах происходят изменения в положении мод, обе зависимости проходят через минимумы. Наибольшие смещения для мод O(4)-A_g и O(2, 3)-B_{lg} в сторону низких значений (до $\sim 307,5$ и $\sim 493 \text{ см}^{-1}$) наблюдаются для порошка, обработанного при температуре 932 °C.

По результатам исследования структуры можно определить среднее содержание кислорода в образцах. Некоторая часть атомов кислорода находится в слабосвязанном активном состоянии (преимущественно по границам, между гранулами). При внешних воздействиях, температурных обработках именно этот кислород может легко удаляться, в связи с чем необходимо достоверно оценить количество межгранульного кислорода, т. е. оценить долю активного кислорода в образцах.

В объеме зерен содержание кислорода оценивается по параметру ячейки c с использованием эмпирической формулы

$$(7 - \delta) = 62.694 - 4.785 C$$

или по изменениям в соотношении пиков (200) и (020). Содержание кислорода между гранулами можно определить [20] по отношению пиков (012) и (102) с использованием известной формулы

$$(7 - \delta)_r = \frac{126.963(I_{012}/I_{102})^{1/2} + 227.053}{27.131\left(\frac{I_{012}}{I_{102}}\right)^{\frac{1}{2}} + 27.333}$$

Одним из наиболее важных параметров, характеризующих сверхпроводящие свойства YBCO, является содержание кислорода. Хуонг и др. [21] предложили эмпирическое уравнение для определения содержания кислорода:

$$\delta = 13,58 - 0,027v,$$

где v – пищевая частота при режиме O(4)-A_g в см⁻¹. Было показано [22], что частота при режиме O(4)-A_g растет с выходом на насыщение при значениях ~501 см⁻¹ при увеличении содержания кислорода.

На рис. 9 приведены зависимости содержания кислорода в объеме зерен (а) и между гранулами порошков (б). Как видно, концентрация кислорода в межгранульных средах, как и следовало, оказалась ниже в среднем на ~5 %, чем в объеме.

Подробно содержание кислорода, определенное различными способами, приведено в табл. 2.

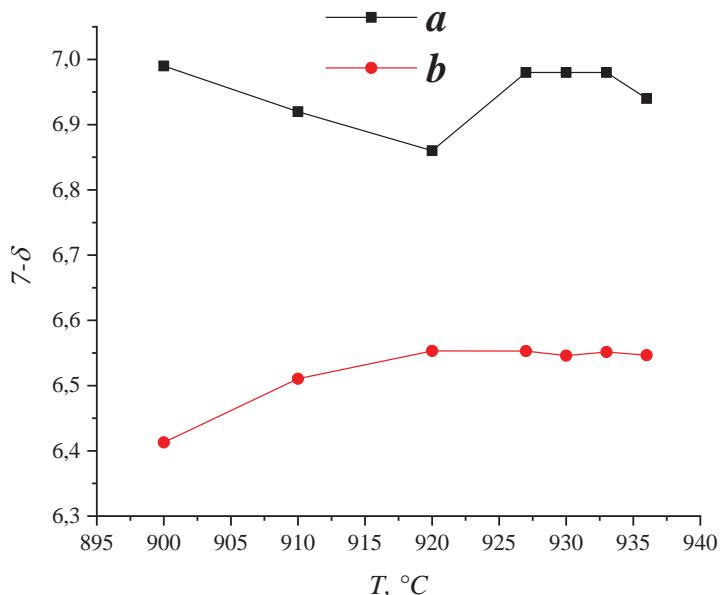


Рис. 9. Содержание кислорода в образцах после спекания при различных температурах

Таблица 2. Содержание кислорода в образцах, определенное различными способами

T, °C	По данным XRD	По формуле [20]	По формуле [21]
900	6.99	6.41	6.67
910	6.92	6.5	6.89
920	6.86	6.55	6.89
927	6.98	6.55	6.83
930	6.98	6.54	6.83

932	6.98	6.55	6.83
936	6.94	6.54	-

Как видно, большая разница между значениями содержания кислорода в кристаллитах, установленными методами дифракционного анализа и комбинационного рассеяния, наблюдается для синтезированного образца при 900 °С. Различие этих значений для образцов после спекания в пределах погрешности их определения связано с тем, что длительный процесс спекания при высоких температурах не только приводит к уменьшению пористости и рекристаллизации (укрупнению) зерен, но и обеспечивает достаточно хорошую диффузию атомов кислорода. Обработка при высоких температурах приводит к сложным процессам перестройки слабосвязанного кислорода в структуре сверхпроводника. Это подтверждается результатами исследования спектров комбинационного рассеяния, по изменениям в положениях пиков, ответственных за содержание кислорода в структуре.

Выводы

Изготовлены порошки с номинальным содержанием оптимально допированной сверхпроводящей фазы YBCO. Синтез при 900 °С и поэтапное спекание полученных образцов при температурах 910, 920, 927, 930, 932 и 936 °С в течение времени из промежутка 10÷25 часов показали, что повышение температуры обработки приводит к увеличению доли сверхпроводящей оптимально (6.94) допированной фазы (до ~95 %) после спекания при 936 °С. Спекание выше этой температуры приводило к разложению фаз. Повышение интервала температуры от 932 до 936 °С на последнем этапе термообработки приводило к высоким значениям плотности и высокому содержанию оптимально допированной фазы YBCO, а также к признакам текстурирования кристаллитов. Установлено, что концентрация кислорода в межгранульных средах ниже в среднем на ~5 %, чем в объеме. Наличие адсорбированного на поверхности кристаллитов кислорода является признаком равномерности распределения кислорода в них. На спектрах комбинационного рассеяния присутствуют характерные для состава YBCO колебательные моды: режим O(4)-A_g в интервале от ~479 см⁻¹ до ~496 см⁻¹; режим O(2, 3)-A_g в области от ~436 см⁻¹ до ~447 см⁻¹; режим O(2, 3)-B_{lg} в интервале от ~307.5 см⁻¹ до ~334 см⁻¹. Наличие на дифрактограмме четких отражений от плоскостей, перпендикулярных направлению *c*, предоставит возможность выполнить предварительные исследования температурной зависимости этого параметра в области *T_c*. Для получения порошков YBCO, отвечающих требованиям прецизионных дифракционных измерений в области *T_c*, требуется дальнейшие исследования по оптимизации соответствующей термообработки получаемых образцов на интервале температур от 932 до 936 °С.

Исследования выполнены в лабораториях (НОЦ «Нанотехнологии») ДГУ при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90170 и частично Гос. задания FZNZ-2020-0002.

Литература

1. Thomas H., Marian A., Chervyakov A. et al. Efficiency of superconducting transmission lines: An analysis with respect to the load factor and capacity rating // Electric Power Systems Research. – 2016. – V. 141. – P. 381–391.
2. Liu J., Cheng J. and Wang Q. Evaluation of NbTi Superconducting Joints for 400 MHz NMR Magnet // IEEE transactions on applied superconductivity. – 2013. – V. 23, № 6. – P. 34–39.
3. Liu L., Xing Y., Merino I.L.C. et al. Magnetic properties of superconducting phases NiBi and NiBi₃ formed during pulsed laser deposition of Ni-Bi films // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V. 514. – P. 167275.
4. Vuolo M., Giraudo M., Musenich R. Monte Carlo simulations for the space radiation superconducting shield project (SR2S) // Life Sciences in Space Research. – 2016. – V. 8. – P. 22–29.
5. Wu Ting-Ting, Zhang Hai-Yan, Yang Wan-Min et al. Effect of seed orientations on the crystallization characteristics and the magnetic levitation properties of single domain YBCO bulk superconductors // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 883. – P. 160788.
6. Su Xiao-Qing, Yang Wan-Min, Yang Peng-Tao et al. A novel method to fabricate single domain YBCO bulk superconductors without any residual liquid phase by Y+011 TSIG technique // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 692. – P. 95–100.
7. Liang R., Bonn D.A., Hardy W.N. Growth of YBCO single crystals by the self-flux technique // Philosophical Magazine. – 2012. – V. 92 (19–21). – P. 2563–2581.
8. Chen R., Tao B.W., Zhao R.P. et al. High-efficiency deposition of 2-in. double-sided YBCO thin films in batch with pulsed inject MOCVD // Physica C: Superconductivity and its Applications. – 2020. – V. 570. – P. 1353604.
9. Feng F., Wang L., Qu T., Lu H. et al. Investigations on the lead acetate addition in precursor solutions for YBCO superconducting film deposition // Surface and Coatings Technology. – 2019. – V. 358. – P. 1017–1021.
10. Kim B.J., Hong S.K., Kim J.G. et al. Deposition of YBCO Thin Film by Aerosol Assisted Spray Pyrolysis Using Nitrates // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2011. – V. 21 (3). – P. 2937–2940.
11. Gadzhimamedov S.Kh., Palchaev D.K., Rabadanov M.Kh. et al. YBa₂Cu₃O_{7-δ} based ceramic materials manufactured from nanopowders // Technical Physics Letters. – 2016. – Vol. 42, № 1. – P. 4–7.
12. Sahoo B., Behera D. Study of transport and elastic properties of YBCO superconductor by inclusion of GnPs // Physica C: Superconductivity and its Applications. – 2020. – V. 578. – P. 1353748.
13. Vojtкова L., Diko P., Volochová D. Melting of SmBa₂Cu₃O_{7-y}-seeds during preparation of YBCO Bulk Superconductors by Infiltration Growth Method // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V. 695. – P. 012011.
14. Pathak L.C., Mishra S.K. A review on the synthesis of Y–Ba–Cu-oxide powder // Superconductor Science and Technology. – 2005. – V. 18 (9). – P. R67–R89.
15. Wei X., Peng E., Xie Y. et al. Extrusion printing of designed three-dimensional YBa₂Cu₃O_{7-x} superconductor with milled precursor powder. J. Mater. Chem. C. – 2017. – V. 5 (13). – P. 3382–3389.

16. Фетисов А.В., Эстемирова С.Х., Митрофанов В.Я., Упоров С.А. Эволюция кристаллической и электронной структур купратов $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ при отжиге // ЖЭТФ. – 2018. – Т. 154, вып. 6 (12). – С. 1121–1128.
17. Srinivasan R., Girirajan K.S., Ganesan V. et al. Anomalous variation of the c lattice parameter of a sample of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ through the superconducting transition // Physical Review B. – 1988. – № 38 (1). – P. 889–892.
18. You H., Welp U., Fang Y. Slope discontinuity and fluctuation of lattice expansion near T_c , in untwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals // Physical Review B. – 1991. – № 43 (4). – P. 3660–3663.
19. Schnelle W., Braun E., Broicher H. et al. Fluctuation specific heat and thermal expansion of YBaCuO and DyBaCuO // J. Physica C: Superconductivity. – 1990. – № 168. – P. 465–474.
20. Каланов М.У., Пайзуллаханов М.С., Маминов Р.Х. и др. Исследование влияния активного кислорода на сверхпроводящие свойства иттриевой керамики дифракционным методом // ПДКТФ. – 1997. – Т. 23 (1). – С. 13–16.
21. Huong P.V., Bruyere J.C., Bustarret E., Granchamp P. Structure and orientation of a superconducting $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ thin film on zirconia substrate. A study by micro-Raman spectroscopy // Solid State Communications. – 1989. – V. 72 (2). – P. 191–194.
22. Conder K. Oxygen diffusion in the superconductors of the YBaCuO family: isotope exchange measurements and models. – 2001. – V. 32 (2–3). – P. 41–102.

Поступила в редакцию 1 июня 2021 г.

UDC 538.945.9

DOI: 10.21779/2542-0321-2021-36-3-37-50

Effect of Heat Treatment on Changes in the Structure of YBCO Superconducting Powders

A.E. Rabadanova, D.K. Palchayev, M.Kh. Rabadanov, S.Kh. Gadzhimagomedov,
Zh.Kh. Murlieva, R.M. Emirov, N.M.-R. Alikhanov

Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a;
darkusch@mail.ru

Powders with a nominal content of the YBCO phase and optimally saturated with oxygen were prepared by solid-phase synthesis using the oxides Y_2O_3 , BaCO_3 , and CuO . Sintering of the samples was carried out in the temperature and time range from 900 to 936 °C in 7 stages for ~10–25 hours at each stage. Comprehensive studies of the structure, morphology, and Raman spectra have been carried out. The fabricated samples predominantly have an orthorhombic superconducting phase with a high oxygen content. The maximum content of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compound was reached (up to

~95 %) after sintering at 936 °C. Raman spectra demonstrate vibrational modes characteristic of the YBCO composition: O(4)-A_g mode in the range from ~479 cm⁻¹ to ~496 cm⁻¹; O(2, 3)-A_g mode in the range from ~436 cm⁻¹ to ~447 cm⁻¹; O(2, 3)-B_{lg} mode in the range from ~307.5 cm⁻¹ to ~334 cm⁻¹. The oxygen content in the samples was estimated by various methods. It was found that the concentration of oxygen in intergranular media was lower, on average by ~5 %, than in volume.

Keywords: *high-temperature superconductivity, synthesis, powders, YBCO, heat treatment, structure, oxygen content.*

Received 1 June 2021